

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

JOYCE ALVES DA SILVA

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO POLIÁCIDO LÁCTICO E
MICROCELULOSE CRISTALINA (PLA/ MCC) OBTIDO POR IMPRESSÃO 3D
LCD (*Liquid crystal display*)

MANAUS-AM

2025

JOYCE ALVES DA SILVA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO POLIÁCIDO LÁCTICO E
MICROCELULOSE CRISTALINA (PLA/MCC) OBTIDO POR IMPRESSÃO 3D
LCD (*Liquid crystal display*)**

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

Orientador: Prof. Dr. José Costa de Macedo Neto

MANAUS-AM

2025

Ficha Catalográfica

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

- S586o Silva, Joyce Alves da
Obtenção e caracterização do compósito poliácido láctico e microcelulose cristalina (PLA/MCC) obtido por impressão 3D LCD (Liquid crystal display) / Joyce Alves da Silva. - 2025.
129 f. : il., p&b. ; 31 cm.
- Orientador(a): José Costa de Macedo Neto.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Amazonas, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Manaus, 2025.
1. Compósito polimérico,. 2. Manufatura aditiva. 3. Liquid Crystal Display,. 4. Poliácido láctico. 5. microcelulose cristalina. I. Macedo Neto, José Costa de. II. Universidade Federal do Amazonas. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título
-

JOYCE ALVES DA SILVA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO POLIÁCIDO LÁCTICO E
MICROCELULOSE CRISTALINA (PLA/ MCC) OBTIDO POR IMPRESSÃO 3D
LCD (*Liquid crystal display*)**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) para obtenção do Título de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Costa de Macedo Neto (Orientador – Presidente da Banca)
Universidade do Estado do Amazonas (UEA)

Prof. Dr. Leonardo Zborowski Sobrinho
Universidade Federal do Rio Grande do Sul /Universidade Ritter dos Reis
(UFRGS/UniRitter)

Prof. Dr. João Carlos Martins da Costa
Universidade Federal do Amazonas (UFAM)

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me conceder forças, saúde e capacidade para concluir esta etapa tão significativa em minha vida. Por me permitir estar cercada de pessoas que me apoiaram e incentivaram, especialmente minha família e amigos.

Aos meus pais, José e Izaura, por me ensinarem os verdadeiros valores da vida, por investirem em minha educação, por apoiarem minhas escolhas e por me encorajarem a perseguir meus sonhos e objetivos. Às minhas irmãs maravilhosas, Teresa e Ágatha, por me ensinarem a compartilhar, a escutar, e, sobretudo, a perseverar mesmo diante das adversidades. Aos meus avós, José e Flávia (*in memoriam*), por todo o cuidado, amor e carinho. Amo vocês!

Aos amigos que estiveram ao meu lado ao longo desta jornada desafiadora, em especial Alan e Mariana, pela energia positiva, força e palavras de incentivo, que sempre me lembraram do quanto sou capaz. Amo vocês!

Ao meu orientador, Prof. Dr. José Costa de Macedo Neto, pelas valiosas orientações, pelo conhecimento compartilhado e pela paciência e dedicação ao longo deste processo. Muito obrigada!

Aos amigos do LABMATPRO — Judá, Taffarel e Mateus — pela ajuda indispensável, pelas dicas, pelos contatos fornecidos e por tornarem os dias mais leves. Ao João Fonseca, pelo suporte, conselhos e ajuda essencial para o desenvolvimento deste trabalho. Ao Lucas Marques, pelo apoio e pelas análises realizadas, que foram de grande importância. Aos colegas de pesquisa e laboratório, Diogo e Wanderson, pela troca de ideias e pelo suporte durante o caminho.

À CAPES pelo suporte financeiro e à FAPEAM pelo apoio e recursos concedidos por meio do Edital POSGRAD. Aos membros da banca, pela atenção e pelas valiosas orientações que contribuíram para a melhoria desta dissertação.

Ao IME, pelo suporte técnico e pela análise de DRX. Aos laboratórios CMABio (UEA) e LaMAC, e aos seus técnicos, pela colaboração essencial para a realização deste trabalho.

Por fim, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a concretização desta pesquisa, minha gratidão eterna!

*“O que eu faço é uma gota no meio do oceano, mas, sem
ela, o oceano seria menor.”*

Madre Teresa de Calcutá

RESUMO

O uso excessivo de polímeros não biodegradáveis tem gerado impactos ambientais significativos. A Manufatura Aditiva tem impulsionado a pesquisa de compósitos sustentáveis para impressão 3D, como os de matriz de poliácido láctico (PLA), devido à sua biodegradabilidade e por apresentar boas propriedades mecânicas. A incorporação de Microcelulose Cristalina (MCC), que possui alto Módulo de Elasticidade, pode aprimorar essas características. Sendo assim, esse estudo tem como objetivo obter e caracterizar compósitos de PLA e MCC via Manufatura Aditiva por *Liquid Crystal Display* (LCD) e determinar a porcentagem ideal de MCC para avaliar sua influência nas propriedades do polímero. A MCC foi caracterizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Difração de Raios X (DRX). Em seguida, a mesma foi incorporada à matriz polimérica em diferentes concentrações (1, 3, 5 e 10%) e obtidos os compósitos através de Manufatura Aditiva. O PLA puro e os compósitos foram caracterizados por Termogravimetria (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Ensaio Mecânico de Tração, Dureza Shore D, análise morfológica por MEV, Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Difração de Raios X (DRX). Além disso, o PLA puro e os compósitos foram submetidos ao envelhecimento térmico em estufa por 15 dias e a ensaios de absorção de água, com o objetivo de avaliar a influência da MCC nas propriedades estruturais e mecânicas das amostras. Os resultados da caracterização indicaram que a incorporação de MCC levou a um aumento na dureza Shore D, na resistência à tração e no módulo de elasticidade em comparação com o PLA puro. A análise das fraturas por MEV mostrou que o PLA puro apresentou uma superfície homogênea, característica de polímeros frágeis, enquanto os compósitos exibiram maior heterogeneidade à medida que a porcentagem de MCC aumentava. As análises térmicas demonstraram que enquanto a adição de MCC pode levar a variações na estabilidade térmica dos compósitos, em alguns casos ocasiona também aumento de degradação como observado na amostra C1 (1% MCC). Com o envelhecimento térmico, observou-se uma redução no desempenho mecânico e térmico das amostras. Além disso, os compósitos apresentaram regiões de fratura mais danificadas após o ensaio, sugerindo que a presença de MCC influenciou os processos degradativos. No entanto, a amostra com 10% de MCC demonstrou maior estabilidade após o envelhecimento térmico. No ensaio de absorção de água, verificou-se um aumento da absorção proporcional ao teor de MCC, o que pode impactar a durabilidade e a estabilidade dos compósitos em ambientes úmidos.

Palavras chave: Compósito polimérico, Manufatura aditiva, *Liquid Crystal Display*, Poliácido láctico, microcelulose cristalina.

ABSTRACT

The excessive use of non-biodegradable polymers has generated significant environmental impacts. Additive Manufacturing has driven research into sustainable composites for 3D printing, such as polylactic acid matrix (PLA), due to their biodegradability and good mechanical properties. The incorporation of Crystalline Microcellulose (MCC), which has a high Modulus of Elasticity, can enhance these characteristics. Thus, this study aims to obtain and characterize PLA and MCC composites via Liquid Crystal Display (LCD) Additive Manufacturing and determine the ideal percentage of MCC to evaluate its influence on polymer properties. CCM has been characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-ray Diffraction (XRD). Then, it was incorporated into the polymeric matrix in different concentrations (1, 3, 5 and 10%) and the composites were obtained through Additive Manufacturing. Pure PLA and composites were characterized by Thermogravimetry (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Tensile Mechanical Test, Shore D Hardness, SEM morphological analysis, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-ray Diffraction (XRD). In addition, pure PLA and composites were subjected to thermal aging in an incubator for 15 days and to water absorption tests, with the objective of evaluating the influence of MCC on the structural and mechanical properties of the samples. The characterization results indicated that the incorporation of MCC led to an increase in Shore D hardness, tensile strength and modulus of elasticity compared to pure PLA. The analysis of SEM fractures showed that pure PLA presented a homogeneous surface, characteristic of fragile polymers, while composites exhibited greater heterogeneity as the percentage of MCC increased. The thermal analyses showed that while the addition of MCC can lead to variations in the thermal stability of the composites, in some cases it also causes increased degradation as observed in the C1 sample (1% MCC). With thermal aging, a reduction in the mechanical and thermal performance of the samples was observed. In addition, the composites showed more damaged fracture regions after the test, suggesting that the presence of MCC influenced the degradative processes. However, the sample with 10% MCC demonstrated greater stability after thermal aging. In the water absorption test, an increase in absorption proportional to the MCC content was verified, which can impact the durability and stability of composites in humid environments.

Keywords: Polymer Composite, Additive Manufacturing, Liquid Crystal Display, Polylactic Acid, crystalline microcellulose.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Dados estatísticos da quantidade de artigos voltados para o tema de biopolímeros para emprego nas técnicas de impressão 3D	23
Figura 2 – Reações de Biodegradação.....	24
Figura 3 – Classificação dos Biopolímeros em três categorias distintas	26
Figura 4 – Estrutura química do Poliacido láctico	27
Figura 5 – Isômeros de ácido láctico	27
Figura 6 – Conversão de ácido pirúvico em lactato pela enzima lactato desidrogenase (LDH) na presença da coenzima NADH.....	28
Figura 7 – Fórmula estrutural da celulose	32
Figura 8 – Processo de obtenção de MCC e CNC a partir da celulose	34
Figura 9 – Estrutura da microcelulose cristalina	34
Figura 10 – Fases do material compósito	36
Figura 11 – Classificação dos materiais compósitos.....	36
Figura 12 – Impressora 3D de LED-LCD	46
Figura 13 – projeto de sistemas complexos.....	48
Figura 14 – Modelo sólido em CAD 3D convertido para representação STL.....	48
Figura 15 – Esquematização do processo de fatiamento.....	49
Figura 16 – Parâmetros de influência na fotopolimerização.....	50
Figura 17 – Orientações de construção das amostras.....	51
Figura 18 – Teste de impressão com variação na altura da camada.....	51
Figura 19 – Corpo de prova com suportes	52
Figura 20 – Fluxograma da sequência experimental utilizada nessa pesquisa.....	53
Figura 21 – a) Resina PLA; b) Celulose Microcristalina	54
Figura 22 – a) MCC inserida; b) Mensuração da massa de microcelulose; c) Mensuração do PLA.....	56
Figura 23 – Agitador magnético.....	57
Figura 24 – Nivelamento da impressora 3D.....	58
Figura 25 – Fluxo de trabalho para confecção de amostras	59
Figura 26 – Especificações do corpo de prova ASTM D638 – Tipo V	60
Figura 27 – Máquina Mercury Plus 2 Elegoo Wash & Cure: a) Função Lavagem; b) Função Pós-cura	61

Figura 28 – a) Ensaio de tração e b) Corpos de provas impressos para o ensaio de tração ...	65
Figura 29 – Durômetro Shore D utilizado para a medição da dureza do PLA puro e dos compósitos poliméricos (PLA+MCC) antes e após o envelhecimento térmico.....	66
Figura 30 – Corpos de prova imersos em água destilada.....	67
Figura 31 – Modelo de validação para impressão 3D	69
Figura 32 –Desalinhamento entre camadas (a) camadas alinhadas (b) Falha de desalinhamento entre camadas.	70
Figura 33 – Falha de delaminação entre camadas	70
Figura 34 – Resistência à tração média em MPa no ensaio de tração do PLA e compósitos (PLA+MCC).....	72
Figura 35 – Módulo de elasticidade em GPa no ensaio de tração do PLA e compósitos (PLA+MCC).....	74
Figura 36 – Corpos de prova após o rompimento no ensaio de tração.....	75
Figura 37 – Dureza Shore D das amostras estudadas, PLA puro e PLA com micropartículas de celulose	76
Figura 38 – Espectros de EDS referente a microcelulose a) Espectro 1; b) Espectro 2; c) Espectro 3.	78
Figura 39 – Espectro vibracional de absorção no infravermelho (FTIR) obtido para a microcelulose Cristalina, PLA Puro e compósitos (PLA+MCC).....	80
Figura 40 – Curvas de DRX da Microcelulose Cristalina.....	82
Figura 41 – Planos cristalográficos – a) Plano (-1 0 1); $2\theta = 17,84^\circ$; b) Plano (0 0 2); $2\theta = 26,27^\circ$; c) Plano (0 4 0); $2\theta = 40,43^\circ$	83
Figura 42 – Modelo de Curvas utilizadas para calcular o I_c	83
Figura 43 – Difratoograma de DRX do PLA puro	85
Figura 44 – Plano (2 1 0); $2\theta = 21,44^\circ$	85
Figura 45 – Difratoograma de DRX dos compósitos em diferentes concentrações de MCC ...	86
Figura 46 – MEV da MCC em pó (a) MCC em pó na ampliação fotográfica 1000x (b) MCC em pó na ampliação fotográfica 50x (c) MCC em pó na ampliação fotográfica 500x (d) MCC em pó na ampliação fotográfica 250x	88
Figura 47 – Morfologia da região de fratura dos corpos de prova das amostras: a) PLA Puro; b) C1 (1% MCC); c) C2 (3% MCC); d) C3 (5% MCC); e) C4 (10% MCC) (ampliação de 30x).	90
Figura 48 – Morfologia da região de fratura dos corpos de prova das amostras do PLA puro: a) 450X b) 1000X	91

Figura 49 - Morfologia da região de fratura dos corpos de prova das amostras: a) C1 (1% MCC) 450X b) C1 (1% MCC) 1000X.; c) C2 (3% MCC) 450X d) C2 (3% MCC) 1000X	92
Figura 50 – Morfologia da região de fratura dos corpos de prova das amostras: a) C3 (5% MCC) 450X b) C3 (5% MCC) 1000X; c) C4 (10% MCC) 450X d) C4 (10% MCC) 1000X.	93
Figura 51 –Curvas de TGA para as amostras: a) C1 (1% MCC), b) C2 (3% MCC), c) C3 (5% MCC) e d) C4 (10% MCC)	94
Figura 52 – Curvas de DTG para as amostras: a) C1 (1% MCC), b) C2 (3% MCC), c) C3 (5% MCC) e d) C4 (10% MCC)	95
Figura 53 - Curvas de DSC do PLA puro e compósitos (PLA+MCC).	97
Figura 54 – Porcentagem de perda de massa das amostras de PLA puro e dos compósitos após 15 dias de exposição na estufa.....	98
Figura 55 – Comparativo da resistência à tração média do PLA puro e dos compósitos antes e após o envelhecimento em estufa	100
Figura 56 – Comparativo do módulo de elasticidade do PLA puro e dos compósitos antes e após o envelhecimento em estufa	101
Figura 57 – Corpos de prova para o ensaio de tração após ao envelhecimento térmico a 80°C por 15 dias	102
Figura 58 – Comparativo da dureza Shore D do PLA puro e dos compósitos antes e após o envelhecimento em estufa	103
Figura 59 – Comparativo da morfologia da região de fratura dos corpos de prova de PLA puro antes e após o envelhecimento: A) PLA puro antes (30X); B) PLA puro após (30X); C) PLA puro antes (1000X); D) PLA puro após (1000X)	105
Figura 60 – Comparativo da morfologia da região de fratura dos corpos de prova das amostras C1 (1%MCC) antes e após o envelhecimento: A) C1 (1% MCC) (30X); B) C1 (1% MCC) após (30X); C) C1 (1% MCC) antes (1000X); D) C1 (1% MCC) após (1000X)	105
Figura 61 – Comparativo da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das superfícies de fratura dos corpos de prova de C2 (3%MCC) antes e após o envelhecimento: A) C2 (3% MCC) antes (30X); B) C1 (1% MCC) após (30X); C) C2 (3% MCC) antes (450X); D) C2 (3% MCC) após (450X).	106
Figura 62 – Comparativo da morfologia da região de fratura dos corpos de prova das amostras C3 (5%MCC) antes e após o envelhecimento: A) C3 (5% MCC) (30X); B) C3 (5% MCC) após (30X); C) C3 (5% MCC) antes (1000X); D) C3 (5% MCC) após (1000X)	106

Figura 63 – Comparativo da morfologia da região de fratura dos corpos de prova das amostras C4 (10%MCC) antes e após o envelhecimento: A) C4 (10% MCC) (30X); B) C4 (10% MCC) após (30X); C) C4 (10% MCC) antes (450X); D) C4 (10% MCC) após (450X).....	107
Figura 64 – Difractogramas para o PLA puro antes e após o envelhecimento térmico.....	108
Figura 65 – Difractogramas para os compósitos poliméricos (1%, 3%, 5% e 10% MCC) antes e após o envelhecimento térmico: a) C1 (1% MCC) antes e após; b) C2 (3% MCC) antes e após; c) C3 (5% MCC) antes e após; d) C4 (10% MCC) antes e após.....	109
Figura 66 – Curvas TGA e DTG para as amostras: a) PLA puro antes do envelhecimento, b) PLA puro depois do envelhecimento.....	110
Figura 67 – Curvas TGA e DTG para as amostras: a) C1 (1% MCC) antes do envelhecimento, b) C1 (1% MCC) depois do envelhecimento.....	110
Figura 68 – Curvas TGA e DTG para as amostras: a) C2 (3% MCC) antes do envelhecimento, b) C2 (3% MCC) depois do envelhecimento.....	111
Figura 69 – Curvas TGA e DTG para as amostras: a) C3 (5% MCC) antes do envelhecimento, b) C3 (5% MCC) depois do envelhecimento.....	111
Figura 70 – Curvas TGA e DTG para as amostras: a) C4 (10% MCC) antes do envelhecimento, b) C4 (10% MCC) depois do envelhecimento.	111
Figura 71 – Curva de absorção de água para o PLA puro e compósitos (PLA + MCC) em diferentes concentrações.....	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades do poli (ácido lático)	29
Tabela 2 – Comparação de Estudos sobre Compósitos de PLA Reforçados com Celulose e Fibras Naturais.....	37
Tabela 3 – Tabela Comparativa de Materiais e Processamento na Impressão 3D	43
Tabela 4 – Propriedades da Resina PLA Esun Bio de acordo com o fabricante	54
Tabela 5 – Especificações da Microcelulose Cristalina utilizada neste trabalho	55
Tabela 6 – Massas de microcelulose cristalina (MCC) e PLA utilizadas nas formulações	56
Tabela 7 – Parâmetros de impressão	58
Tabela 8 – Condições operacionais utilizadas para medição do DRX para a MCC.....	62
Tabela 9 – Condições operacionais utilizadas para medição do DRX	64
Tabela 10 – Resistência à de tração em MPa aplicada no ensaio de tração do PLA e dos compósitos (PLA+MCC)	71
Tabela 11 – Módulo de Elasticidade em GigaPascal (GPa) obtidos no Ensaio de Tração do PLA puro e dos compósitos (PLA+MCC)	74
Tabela 12 – Dureza Shore D das amostras de PLA puro e dos compósitos (PLA+MCC)	76
Tabela 13 – Estatísticas realizadas para o ensaio de dureza shore D das amostras estudadas	77
Tabela 14 – Valores em % atômica e em peso da microcelulose cristalina focadas em três áreas distintas	79
Tabela 15 – Atribuição das bandas de FTIR do PLA puro e dos compósitos PLA/MCC com identificação dos respectivos grupos funcionais	81
Tabela 16 – Índice de Cristalinidade da Microcelulose Cristalina	84
Tabela 17 – Comportamento térmico das amostras.....	95
Tabela 18 – Temperatura de Transição Vítrea (T_g) para o PLA puro e compósitos.....	97
Tabela 19 – Massa dos corpos de prova antes e após o envelhecimento térmico	99
Tabela 20 – Comparação do comportamento térmico das amostras antes e após o envelhecimento.....	112

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- 3D** - Três dimensões
- ABNT** - Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ABS** - Acrilonitrilo Butadieno Estireno
- AMF** - *Additive Manufacturing Format*
- ASA** - Acrilonitrilo Estireno Acrilato
- ASTM** - *American Society for Testing and Material*
- CAD** - *Computer-Aided Design*
- CMABio** - Centro Multiusuário para Análises fenômenos Biomédicos
- CNC** - Nanocristais de celulose
- CNFs** - Nanofibrilas de celulose
- DLP** - *Digital Light Processing*
- DRX** - Difração de Raio-X
- DSC** - Calorimetria diferencial de varredura
- EBM** - *Electron Beam Melting*
- EDS** - Espectroscopia por dispersão de elétrons
- EST** - Escola Superior de Tecnologia
- FDM** - *Fused Deposition Modelling*
- FTIR** - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
- GPa** - Giga pascal
- IFAM** – Instituto Federal do Amazonas
- IME** - Instituto Militar de Engenharia
- ISO** - *International Organization for Standardization*
- kg.f** - Quilograma-força
- kN** - Quilonewton
- LabMatPro** - Laboratório de matérias e processamento
- LCD** - *Liquid Crystal Display*
- LOM** - *Laminated Object Manufacture*
- MA** - Manufatura aditiva
- MCC** - Celulose microcristalina
- MEV** - Microscópio Eletrônico de Varredura
- MFC** - Celulose microfibrilada
- MPa** - Megapascal

NFC - Celulose nanofibrilada
PBAT - Polibutirato
PCL - Policaprolactona
PDLLA - Poli-D ácido lático
PET - Polietileno tereftalato
PETG - Polietileno tereftalato glicol
PHAs - polihidroxicanoatos
PHB - Polihidroxibutiratos
PLA - Poliacido Lático
SLM - *Selective Laser Melting*
SLS - *Selective Laser Sintering*
STL - *STereoLithography*
Tc - Temperatura de cristalização
Tg - Temperatura de transição vítrea
TGA - análise termogravimétrica
Tm - Temperatura de fusão cristalina
UEA - Universidade do Estado do Amazonas
UFAM - Universidade Federal do Amazonas
UV - Luz ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 OBJETIVOS	22
2.1 OBJETIVO GERAL.....	22
2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	22
3 REVISÃO DA LITERATURA	23
3.1 SUSTENTABILIDADE E INOVAÇÃO NA IMPRESSÃO 3D.....	23
3.1.1 Polímeros Biodegradáveis e Biopolímeros	24
3.1.2 Poli (ácido lático) (PLA)	26
3.1.3 Propriedades e aplicações do Poli (ácido lático) (PLA)	28
3.2 MATERIAIS PARA IMPRESSORAS 3D – LCD	30
3.2.1 PLA como Resina Fotossensível	31
3.3 CELULOSE.....	31
3.3.1 Microcelulose Cristalina (MCC)	33
3.4 MATERIAIS COMPÓSITOS	35
3.5 MANUFATURA ADITIVA (MA)	42
3.5.1 Técnicas de impressão	42
3.5.2 Fotopolimerização em cuba por LCD	45
3.5.3 Etapas da Manufatura Aditiva	47
3.5.3.1 Criação de um modelo e conversão para formato STL	47
3.5.3.2 Fatiamento do modelo digital	49
3.5.4 Influência dos Parâmetros no processo de Impressão 3D	49
4 MATERIAIS E MÉTODOS	53
4.1 MATERIAIS UTILIZADOS.....	54
4.1.1 Resina de Impressão 3D e Microcelulose Cristalina	54
4.2 OBTENÇÃO DA MISTURA DO PLA+MCC	55
4.3 MANUFATURA ADITIVA DOS CORPOS DE PROVA.....	57
4.4 CARACTERIZAÇÃO DA MICROCELULOSE CRISTALINA (MCC).....	61
4.4.1 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)	61
4.4.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	62
4.4.3 Difração de Raio-X (DRX)	62
4.5 CARACTERIZAÇÃO DO PLA E DOS COMPÓSITOS (PLA+MCC)	63

4.5.1 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	63
4.5.2 Caracterização Química por FTIR	63
4.5.3 Análise térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA)	64
4.5.4 Difração de Raio-X (DRX)	64
4.5.5 Ensaio de tração	65
4.5.6 Dureza Shore D	65
4.5.7 Ensaio de absorção de água nos compósitos	66
4.5.8 Envelhecimento em estufa	67
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	69
5.1 OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS (PLA+MCC)	69
5.1.1 Investigação e definição dos parâmetros de impressão	69
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA MCC, PLA PURO E DOS COMPÓSITOS (PLA+MCC) .	71
5.2.1 Ensaio Mecânicos	71
5.2.1.1 <i>Resistência à tração</i>	71
5.2.1.2 <i>Dureza Shore D</i>	75
5.2.2 Química	77
5.2.2.1 <i>Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) da Microcelulose Cristalina (MCC)</i>	77
5.2.2.2 <i>Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	79
5.2.2.3 <i>Difração de Raios X (DRX)</i>	82
5.2.3 Morfológica	87
5.2.3.1 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da MCC</i>	87
5.2.3.2 <i>Fractografia do PLA puro e dos compósitos (PLA+MCC)</i>	89
5.2.4 Térmica	94
5.2.4.1 <i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	94
5.2.4.2 <i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	96
5.2.5 Envelhecimento térmico	98
5.2.5.1 <i>Efeito do envelhecimento térmico na massa do PLA e nos compósitos (PLA+MCC)</i>	98
5.2.5.2 <i>Ensaio de tração após o envelhecimento térmico</i>	99
5.2.5.3 <i>Ensaio de Dureza Shore D após o envelhecimento</i>	102

5.2.5.3 <i>Fractografia do PLA puro e dos compósitos (PLA+MCC) após o envelhecimento térmico</i>	104
5.2.5.4 <i>Difração de raios X (DRX) após o envelhecimento térmico</i>	107
5.2.5.5 <i>Análise Termogravimétrica (TGA) após o envelhecimento térmico</i>	110
5.2.6 Absorção de água do PLA e dos compósitos poliméricos (PLA + MCC)	113
6 CONCLUSÃO	115
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	116
8 REFERÊNCIAS	117

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, o desenvolvimento de compósitos baseados em constituintes de fontes renováveis é considerado primordial, tanto pelo potencial de aplicação tecnológica destes compósitos, como pela diminuição dos impactos ambientais resultantes da aplicação destes materiais (ARAÚJO, 2023). Polímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis são denominados de biopolímeros e alguns apresentam grande potencial como substitutos dos polímeros oriundos de fontes fósseis, como é o caso do poli (ácido lático) – PLA (BRITO et al., 2011).

Poliácido Lático (PLA) é um polímero biodegradável disponível comercialmente, produzido a partir de fontes renováveis (ZHU; ROMAIN; WILLIAMS, 2016). Devido à possibilidade de ser produzido a partir da fermentação bacteriana de carboidratos extraídos de fontes renováveis como bagaços de milho, cana-de-açúcar e batata, é considerado um biopolímero amplamente disponível. Pode ser sintetizado a partir da reação de polimerização de um monômero de origem natural (ácido lático), obtido por meio da dextrose. Possui como vantagens a biocompatibilidade, ou seja, não produz efeitos tóxicos ou carcinogênicos na maioria dos seres vivos. É também biorreabsorvível – ocorre a diminuição da cadeia polimérica in vivo com a posterior eliminação do material por vias metabólicas do organismo. O ácido polilático (PLA) é um polímero da classe dos ésteres, obtido de fontes renováveis, produzido a partir da policondensação de ácido lático ou polimerização por 18 abertura de anel de lactídeo (GENDVILIEN, et al. 2020; CUSTÓDIO, et al. 2021).

Diante disso, como alternativa para melhorar as propriedades destes biopolímeros, tem-se desenvolvido a produção de compósitos com a utilização de cargas que sejam de fontes renováveis e biodegradáveis (PEREIRA et al., 2014). A Microcelulose Cristalina (MCC) é obtida a partir da celulose natural e possui diversas aplicações em vários setores da indústria. Suas aplicações podem ser encontradas nas indústrias em geral, porém, a MCC encontra-se consolidada principalmente em aplicações nas indústrias alimentícia, farmacêutica e cosmética. A MCC é produzida hidrolisando as cadeias de celulose, sendo extraída de matéria vegetal por meio de um ácido mineral que é diluído à sua temperatura de ebulição. Desta forma, o processo de hidrólise remove a maior parte da fração amorfa e destrói a morfologia fibrilar da celulose, produzindo a MCC (CHAERUNISA et al, 2019).

A Manufatura Aditiva, por meio da impressão 3D, possibilita a obtenção de estruturas complexas em pequena escala, proveniente de uma variedade de materiais termoplásticos, incluindo recicláveis (MIKULA et al., 2021). A impressão 3D se popularizou muito nos últimos

anos devido ao surgimento de projetos de código aberto e máquinas de baixo custo, que tornaram a tecnologia acessível a todos os níveis de usuários. Paralelamente, novos materiais, são inseridos no mercado para aplicação neste tipo de técnica de fabricação, tornando cada vez mais necessário o desenvolvimento de estudos de caracterização experimentais dos materiais para fornecer dados técnicos aos utilizadores (SANTANA et al., 2018). O processo de Manufatura Aditiva (MA) por fotopolimerização tem como princípio a solidificação de uma resina fotopolimérica em estado líquido camada por camada. Essa solidificação acontece proveniente de uma luz ultravioleta (UV) ou visível. A incidência dessa luz libera energia capaz de começar uma reação química na resina fotopolimérica líquida, endurecendo o material dentro do reservatório (VOLPATO, 2017). As impressoras que utilizam fotopolímeros em estado líquido podem ser agrupadas em dois grupos principais. O primeiro, baseado em escaneamento vetorial, em que a irradiação de energia é direcionada pontualmente para uma região da camada a ser curada e outro baseado na projeção de máscaras ou imagens, na qual a energia é direcionada em toda a extensão de uma camada da peça a ser construída. (VOLPATO, 2017). A fotopolimerização por Display de Cristal Líquido (LCD) de alta resolução se enquadra no segundo grupo. Atualmente, a impressão de fotopolimerização é responsável por 50% do mercado de manufatura aditiva dentre os campos de engenharia de redução de massa, detecção ultrassônica, construções funcionais além de implementações em muitos campos da medicina, além de apresentar uma elevada capacidade de obter velocidades rápidas de impressão e peças com ótimos detalhes (STAFFOVÁ et al., 2022).

Estudos na literatura já investigaram compósitos poliméricos de PLA reforçados com celulose microcristalina (MCC) e fibras naturais, sendo a principal forma de processamento desses compósitos a extrusão, seguida da impressão 3D pela técnica de modelagem por deposição fundida (FDM). A patente de Moon et al. (2023) demonstrou o uso da celulose e pirocatecol em compósitos poliméricos obtidos através da impressão 3D via FDM, demonstrando o potencial desse reforço na manufatura aditiva. No entanto, até o momento, não há registros de estudos ou patentes que explorem a incorporação de microcelulose na resina fotopolimérica PLA para impressão 3D utilizando a técnica LCD.

A novidade deste trabalho está na utilização da Manufatura Aditiva pela técnica por LCD para a obtenção de compósitos de PLA com microcelulose. Embora a adição de fibras naturais ao PLA já tenha sido estudada, poucos trabalhos investigam a influência do processamento utilizando a técnica por LCD na obtenção do material compósito, o que pode impactar diretamente a homogeneidade da dispersão da carga, a adesão interfacial e o desempenho final do material.

Além disso, a pesquisa busca determinar a proporção ideal de microcelulose no PLA, para avaliar como diferentes concentrações afetam a degradação térmica, resistência mecânica e absorção de água do material. Esse conhecimento pode contribuir para o desenvolvimento de biocompósitos mais sustentáveis e eficientes, ampliando suas aplicações na indústria e reduzindo o impacto ambiental de materiais convencionais.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O Objetivo Geral desta pesquisa é obter e caracterizar compósitos poliméricos (PLA/MCC) em diferentes concentrações por meio da impressão 3D pela técnica LCD.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a microcelulose cristalina por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- Produzir compósito a base de PLA com concentração de 0%, 1%, 3%, 5% e 10% de microcelulose cristalina por meio da impressão 3D pela técnica LCD;
- Avaliar as propriedades mecânicas do PLA puro e dos compósitos (PLA+MCC) por meio do ensaio de tração e dureza Shore D;
- Caracterizar as propriedades térmicas por meio da análise termogravimétrica (TGA), e Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC), morfológicas por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), e química por meio da difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do PLA puro e dos compósitos (PLA+MCC);
- Realizar ensaio climático nos corpos de prova e realizar avaliação das propriedades mecânicas, químicas e morfológicas após o ensaio;
- Avaliar as propriedades físicas do PLA puro e dos compósitos quando submetidos a testes de absorção de água;

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 SUSTENTABILIDADE E INOVAÇÃO NA IMPRESSÃO 3D

A Manufatura Aditiva é um processo de fabricação baseado na deposição camada por camada de um material previamente modelado em um protótipo digital (LI et al., 2021). Atualmente, é considerada uma das técnicas mais promissoras da indústria, com aplicações em diversos setores, como o aeroespacial, automotivo, médico, eletrônico e entre outros (KRAUSZ et al., 2021).

Em busca da economia sustentável, a utilização de matérias-primas provenientes de fontes naturais apresenta grande relevância, pois faz uma junção da inovação tecnológica com a responsabilidade ambiental. Existe grande interesse na impressão 3D por materiais mais sustentáveis, o que inclui a utilização de compósitos que incorporem, reciclados, resíduos industriais. Os biopolímeros e polímeros biodegradáveis, constituídos principalmente por polissacarídeos e proteínas extraídas de fontes animais, vegetais ou microbianas, apresentam grande potencial para uso na manufatura aditiva (LI et al., 2021).

Diante disso, a quantidade de estudos voltados ao uso de polímeros naturais na impressão vem crescendo, conforme apresentado na Figura 1.

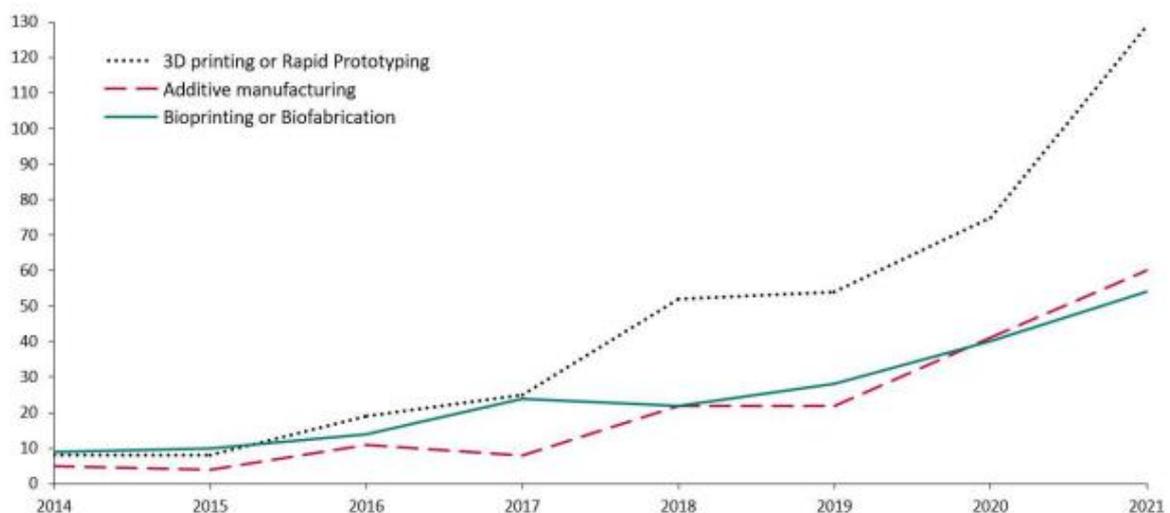


Figura 1 – Dados estatísticos da quantidade de artigos voltados para o tema de biopolímeros para emprego nas técnicas de impressão 3D publicados entre 2010 e 2021. Fonte: (PAVAN, 2022)

A demanda por materiais naturais e ecológicos cresce juntamente com o avanço da tecnologia 3D. Os materiais naturais apresentam-se em abundância no meio ambiente e, por isso, deve-se destacar a oportunidade compreendida nesses materiais e ampliar o entendimento desses, possibilitando o desenvolvimento de novos materiais para utilização no processamento via impressão 3D (SHAVANDI et al., 2020).

Pesquisas no uso de polímeros naturais para processos de impressão 3D cresceu drasticamente, mostrando o potencial desses materiais em melhorar as propriedades de materiais compósitos e em reduzir o desperdício de plástico. Assim, a Manufatura Aditiva com biopolímeros e polímeros biodegradáveis significa um grande avanço para a economia circular e a engenharia sustentável, abrindo caminho para novas tecnologias de produção de materiais responsáveis e eficazes no futuro.

3.1.1 Polímeros Biodegradáveis e Biopolímeros

Polímeros biodegradáveis são aqueles que sofrem degradação por meio da ação de micro-organismos vivos como bactérias, fungos e enzimas sem deixar resíduos no meio ambiente (BRITO et al., 2011). Os polímeros hoje chamados de biodegradáveis são aqueles que conseguem se decompor rapidamente (o tempo pode variar de poucos meses até dois anos em média), enquanto a grande maioria dos polímeros (os ditos não biodegradáveis) leva centenas de anos para ser bioassimilado. Porém, a biodegradação rápida ocorrerá apenas sob certas condições de temperatura, luz, oxigenação e na presença de nutrientes orgânicos e minerais. Esses materiais são biodegradáveis e, portanto, menos prejudiciais ao meio ambiente do que os polímeros convencionais. Além disso, os biopolímeros podem ser modificados para melhorar suas propriedades, tornando-os adequados para uma ampla gama de aplicações, incluindo embalagens, materiais de construção e dispositivos médicos (TAHERIMEHR et al., 2021; SHI et al., 2012;).

A biodegradação pode ocorrer tanto na presença como na ausência de oxigênio (biodegradação aeróbica e anaeróbica, respectivamente). Estes processos são representados pela Figura 2:

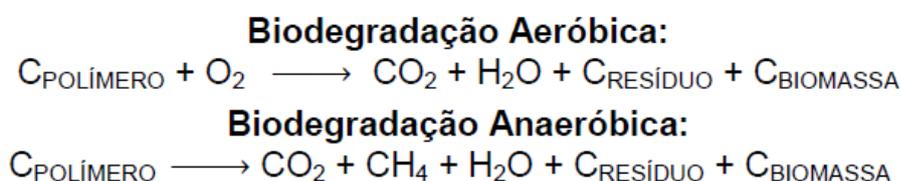


Figura 2 – Reações de Biodegradação. Fonte: Adaptado (BASTIOLI, 2020)

A biodegradação aeróbica acontece na presença de oxigênio, produzindo gás carbônico, água e matéria orgânica estabilizada. Normalmente a biodegradação aeróbica ocorre ao ar livre ou em processos de compostagem. Já a biodegradação anaeróbica acontece na ausência de oxigênio, produzindo metano e outros componentes (BASTIOLI, 2020).

Esses polímeros podem ser, também, classificados como biopolímeros se polimerizados a partir de fontes naturais. Os biopolímeros são polímeros ou copolímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis, como: milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina e outras. Os biopolímeros, como proteínas, polissacarídeos e seus derivados, são polímeros naturais que são tipicamente degradados no meio ambiente devido a processos físicos, químicos e biológicos naturais, especialmente seu metabolismo por microrganismos (ALIZADEH-SANI, 2020).

Os biopolímeros, são classificados em três categorias distintas com base no método de origem e síntese, conforme apresentando na Figura 3:

- Naturais: são materiais desenvolvidos a partir de biomassa direta/fontes naturais como proteínas, polissacarídeos e lipídios derivados de plantas ou animais (ABDUL KHALIL et al., 2017; SAKLANI et al., 2019);
- Polímeros sintéticos: Materiais produzidos a partir de monômeros de base biológica, como poli ácido láctico (PLA), a policaprolactona (PCL), os copoliésteres aromáticos como o polibutirato (PBAT) e os copoliésteres alifáticos (por exemplo, PSA) conhecidos como polímeros superabsorventes (TAHERIMEHR et al., 2021; ZHONG et al., 2020);
- Microrganismos: São materiais produzidos a partir da síntese de microrganismos ou bactérias geneticamente modificadas, (polihidroxicanoatos – PHAs, polihidroxibutiratos – PHB e polihidroxibutirato-valerato (PHBV) (REGUBALAN et al., 2018).

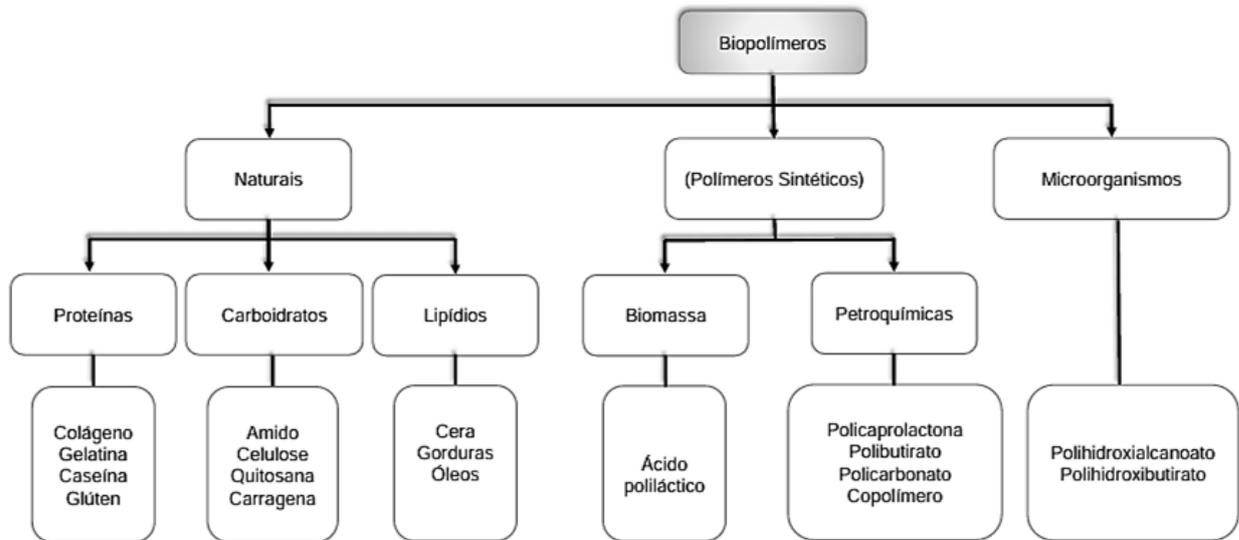


Figura 3 – Classificação dos Biopolímeros em três categorias distintas. Fonte: adaptado (TAHERIMEHR et al., 2021)

Os biopolímeros possuem ciclos de vida mais curtos se comparados aos polímeros produzidos a partir de fontes fósseis como o petróleo, o qual leva um longo tempo para que ocorra total degradação. Alguns biopolímeros apresentam grande potencial como substitutos dos polímeros oriundos de fontes fósseis, como é o caso do poli (ácido láctico) – PLA (BRITO et al., 2011).

3.1.2 Poli (ácido láctico) (PLA)

O poli (ácido láctico) (PLA) é um poliéster alifático, termoplástico, semicristalino ou amorfo, biocompatível e biodegradável, sintetizado a partir do ácido láctico, que pode ser obtido de fontes renováveis. O PLA é produzido a partir de resíduos agrícolas como milho e batata e em geral ocorre polimerização de abertura de anel de lactídeo e condensação de ácido láctico, sem a poluição do meio ambiente durante esse processo (PARK et al., 2019). A fórmula estrutural do PLA está esquematicamente ilustrada na Figura 4.

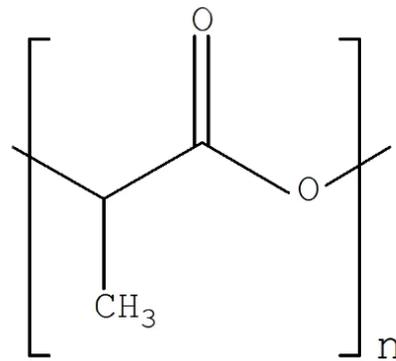


Figura 4 – Estrutura química do Poliláctico. Fonte: (BRITO et al., 2011; RUDNIK, 2019).

O ácido láctico (ácido 2-hidroxi- propanóico), monômero empregado na síntese do PLA é um α -hidroxiácido, ou seja, composto de cadeia carbônica de três carbonos que possui um grupamento carboxila terminal com um grupamento hidroxila na posição alfa. Este possui isomeria óptica, apresentando dois isômeros espaciais: a forma levogira, L-ácido láctico, e a forma dextrogira, D-ácido láctico, como mostrado na Figura 5. As formas diferem entre si apenas na organização espacial dos átomos que a compõem, porém possuem a mesma ordenação dos átomos e mesmas ligações interatômicas (RASAL; JANORKAR; HIRT, 2010).

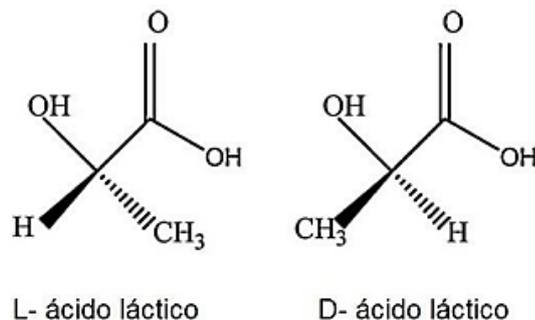


Figura 5 - Isômeros de ácido láctico. Fonte: (RASAL, JANORKARC E HIRTA, 2010).

O poli-L ácido láctico e o poli-D ácido láctico, respectivamente, levogiro (+) e dextrogiro (-), referente ao sentido de rotação da luz plano-polarizada. O PLLA é semicristalino, que confere uma maior rigidez e resistência térmica. O PDLLA é amorfo, não cristaliza, resulta em um material mais flexível e com menor temperatura de transição vítrea (DUFRESNE, 2017; FARUK et al., 2012). Os polímeros à base de ácido láctico são preparados por polimerização por etapas, polimerização de abertura de anel e outros métodos como extensão da cadeia e grafting. O PLA de alta massa molar geralmente é produzido pela polimerização por abertura

de anel do monômero de lactídeo. A conversão de lactídeo em PLA de elevada massa molar é obtido comercialmente através de um processo desenvolvido pela Cargill Dow™, que consiste em três etapas separadas e distintas, que conduzem à produção de ácido láctico e lactídeo em PLA (DUFRESNE, 2017; FARUK et al., 2012).

O processo mais utilizado para a produção de ácido láctico é o de fermentação bacteriana. As bactérias lácticas são um grupo de bactérias fermentadoras composto, principalmente, por espécies de cocos Gram-positivos (dos gêneros *Lactobacillus*, *Lactococcus*, *Pediococcus*, *Aerococcus*, *Enterococcus*, *Oenococcus*, *Vagococcus*, *Tetragenococcus*, entre outros) capazes de produzir ácido láctico como produto metabólico da fermentação de diversos substratos. A fermentação pode ser homoláctica, na qual há degradação de glicose pela via glicolítica, que gera unicamente ácido pirúvico como produto, que posteriormente será reduzido a ácido láctico. E a fermentação pode ser heteroláctica, onde a degradação de glicose ocorre pela via oxidativa, que gera aldeído acético além de ácido pirúvico, conforme representando na Figura 6. Dessa forma outros produtos são gerados juntamente com o ácido láctico (CAPELLARI, 2010).

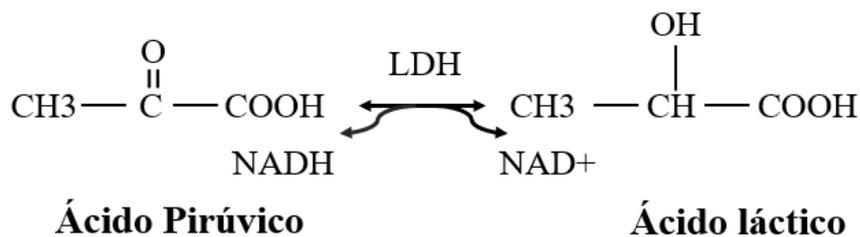


Figura 6 - Conversão de ácido pirúvico em lactato pela enzima lactato desidrogenase (LDH) na presença da coenzima NADH. Fonte: (BERNARDO, 2014)

O ácido láctico necessita ser isolado para que torne viável a síntese do PLA. Portanto, a depender do processo de síntese de ácido láctico utilizado e do polímero que se deseja obter, faz-se necessária a purificação do ácido láctico (BERNARDO, 2014).

3.1.3 Propriedades e aplicações do Poli (ácido láctico) (PLA)

O PLA possui uma excelente propriedade de transparência. Por ser derivado de recursos agrícolas, esse polímero é biodegradável, pode ser utilizado em compostagem e é reciclável o que o torna um atrativo biopolímero. O PLA é biocompatível e consegue ser processado por inúmeras técnicas, como moldagem por extrusão, injeção, sopro fiação de fibras; além disso,

demanda de 25 a 55% menos energia para ser produzido do que polímeros convencionais (SHARIF; MONDAL; HOQUE, 2019).

O PLA é um polímero termoplástico semicristalino que possui alto módulo de elasticidade em torno de 3GPa, resistência à tração entre 50- 70MPa, módulo de flexão de em torno de 5 GPa, resistência à flexão de em cerca 100MPa, alongação na ruptura em torno de 4%. Sua temperatura de transição vítrea (Tg) situa-se por volta de 60°C e sua temperatura de fusão (Tm) por volta de 180°C. O PDLA é geralmente amorfo. Portanto não possui Tm e suas as propriedades mecânicas podem variar em relação ao semicristalino, assim como a tem Tg (SÖDERGARD e STOLT, 2002). Possui como vantagens a biocompatibilidade, ou seja, não produz efeitos tóxicos ou carcinogênicos na maioria dos seres vivos. Na tabela 1 temos as principais propriedades físicas, químicas e mecânicas e o custo por quilo dos poli (ácido lático).

Tabela 1 – Propriedades do poli (ácido lático)

Propriedades	Poliácido Láctico
Cristalinidade (%Xc)	37
Tensão em tração (Mpa)	60
Deformação (%)	4
Módulo de elasticidade (GPa)	1,6
Temperatura de transição Vítrea (°C)	50 a 80
Temperatura de Fusão (°C)	130 a 180
Custo R\$ (US\$)	14,00 (4,00)

Fonte: (JESUS, 2019)

Em contrapartida, tem baixa tenacidade e é essencialmente frágil com alongação em cerca de 4% antes da ruptura, o que torna sua utilização limitada para usos que necessitem de alta tenacidade e deformação plástica em níveis de exigência mecânica elevado (SÖDERGARD e STOLT, 2002).

A taxa lenta de degradação dificulta sua degradação in vivo, processo que pode durar anos, assim como a degradabilidade no meio ambiente. A hidrofobicidade interfere na afinidade celular do polímero, podendo acarretar processo inflamatório (RASAL, JANORKAR e HIRT, 2010). Além disso, o PLA apresenta boas propriedades mecânicas, sendo, em alguns casos, comparável ou superior ao polietileno (PE) e ao poliestireno (PS) (OROZCO et al., 2009).

O PLA apresenta propriedades mecânicas comparáveis com as dos polímeros provenientes de fontes fósseis, especialmente, elevado módulo de elasticidade, rigidez, transparência, comportamento termoplástico, biocompatibilidade e boa capacidade de moldagem (LIU et al., 2011). Por se tratar de um material biodegradável, biocompatível,

processável termoplasticamente e ecológico/renovável, este possui vantagens sobre os biomateriais não degradáveis, tais como a degradação metabólica, excluindo a necessidade de remover os implantes, e proporcionar biocompatibilidade a longo prazo (FARAH et al., 2016).

Dentre os polímeros bioabsorvíveis, o PLA demonstra ser o mais promissor devido às suas propriedades mecânicas relativamente elevadas. Polímeros como o PLA normalmente trabalham abaixo da Tg, e com isso, ganham resistência mecânica. Outros polímeros, como os elastômeros, trabalham acima da Tg, e isso terá influência nas propriedades mecânicas. Dependendo do processamento, os polímeros sofrerão diversos tipos de deformação em virtude da geometria do equipamento e das condições de processamento (temperatura, velocidade, tempo) (CORCIONE et. al., 2019).

Apesar de o PLA possuir propriedades que o torna um potencial substituto para polímeros derivados de fontes não renováveis, possui uma fragilidade que limita sua implementação industrial. Portanto, com o objetivo de aumentar o desempenho mecânico deste material, sem comprometer sua propriedade de biodegradabilidade, o PLA pode ser combinado com reforços de fibras naturais (BOISSARD et al., 2012).

Os polímeros a base de PLA são aplicados em diversas áreas, como a de embalagens, filmes, fibras têxteis, área ambiental e na biomedicina, que consiste na sua maior área de aplicação atualmente. O PLA tem sido aplicado com sucesso na medicina, especialmente em aplicações ortopédicas. Além disso, por conseguir passar pelo processo de fiação, também pode ser usado em suturas e em substituição a tecidos animais (CORCIONE et. al., 2019).

Por ser um polímero que possui boas características como biodegradabilidade, biocompatibilidade, processabilidade, o PLA torna-se versátil em termos de aplicabilidade, podendo ser utilizado tanto como “commodities” quanto como biomaterial (DOMENEK, 2011). No presente estudo, o PLA utilizado apresenta estrutura semicristalina, característica que influencia diretamente suas propriedades térmicas, mecânicas e de degradação.

3.2 MATERIAIS PARA IMPRESSORAS 3D – LCD

O presente trabalho de dissertação faz uso da técnica de impressão LCD (*Liquid Crystal Display*). Neste tópico serão abordadas as principais matérias-primas utilizadas por esse método e que serão utilizadas no referido estudo dessa dissertação.

3.2.1 PLA como Resina Fotossensível

As resinas utilizadas na técnica de impressão 3D por LCD possuem em sua composição oligômeros, monômeros e um ou mais fotoiniciadores, também possuem outros aditivos conhecidos como plastificantes, cargas de reforço e pigmentos. Esses materiais são adicionados com o objetivo de estabilizar a resina, melhorar a taxa de reação, otimizar outras propriedades como a taxa de contração, definir a opacidade, coloração, viscosidade e entre outros. Devido a facilidade em absorver a luz UV e outros comprimentos de luz visíveis, os fotoiniciadores tem como função absorver a energia derivada da luz, transformando-a em energia química na forma de reagente. A fotopolimerização assume que as resinas fotosensíveis tenham cadeias carbônicas pequenas e todos os componentes do polímero, mesmo que ainda não estejam totalmente polimerizados. A exposição à luz UV torna as cadeias poliméricas maiores, mais estáveis formando um estado sólido. Quando a resina é atingida pela luz UV a molécula do fotoiniciador é dividida em duas partes, e a ligação entre essas duas partes se torna muito reativa, buscando estabilidade nas cadeias de monômeros e oligômeros adjacentes que por sua vez reagem com outro grupo formando cadeias ramificadas mais longas, e assim a resina começa a se solidificar (RICCIO et al., 2021).

A resina de PLA disponíveis para a impressora LCD são monômeros e oligômeros de metacrilato de reticulação. A *eResin PLA Pro* da fabricante *eSun* é uma resina fotopolimérica modificada, baseada em PLA e desenvolvida para manufatura aditiva.

Diferente do PLA convencional usado em FDM, a resina *eSUN PLA* é à base de plantas e contém monômeros de metacrilato para reduzir a retração de volume durante o processo de fotopolimerização, o que garante a alta precisão do modelo de impressão (ESUN BRASIL, 2024; JASĚK, 2023). Amplamente utilizado em animação, moldes dentários, arte, peças mecânicas como aplicadas para prototipagem e funcionais.

3.3 CELULOSE

A fonte natural de celulose mais explorada comercialmente é a madeira, devido sua grande disponibilidade que atende as demandas da indústria do papel (LIMA et al. 2015). A celulose é o principal componente de fibras naturais vegetais. É um polímero natural que pode ser encontrado no caule, nas folhas ou nas sementes das plantas (BAJPAI; SINGH; MADAAN, 2014); porém, também pode ser produzida por uma família de animais marinhos, por algumas

espécies de bactérias e fungos e por várias espécies de algas (CHARREAU; L. FORESTI; VAZQUEZ, 2013).

A celulose é considerada um polímero hidrofílico devido à presença de um elevado número de grupos hidroxila, todavia é insolúvel em água, a insolubilidade da celulose em água e solventes comuns está relacionada à organização das estruturas em relação as ligações de hidrogênio realizadas pelas hidroxilas presentes nas unidades de glicose (PESCAROLO, 2019). O monômero da celulose é composto por duas moléculas de glicose eterificadas por ligações β -1,4-glicosídicas, representada na Figura 7. Este monômero, conhecido como celobiose, contém seis hidroxilas que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. Devido a essas ligações de hidrogênio há uma forte tendência de a celulose formar cristais que a tornam completamente insolúvel em água.

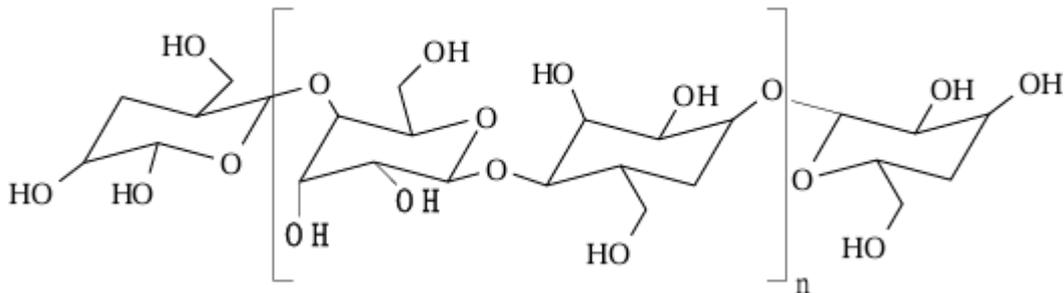


Figura 7 - Fórmula estrutural da celulose. Fonte: (SILVA, et al., 2009).

A estrutura ordenada da celulose pode conferir não somente alta resistência, mas também contribuir com mudanças significativas em algumas propriedades importantes dos materiais, tais como elétricas, ótica, magnética, ferromagnética e dielétrica. Para um perfeito cristal de celulose, o módulo de elasticidade e resistência à tração são 150 e 10 GPa, respectivamente (BAKKARI et al., 2019).

A principal razão para utilizar nanofibras de celulose em materiais compósitos é porque se pode explorar o potencial de alta rigidez dos cristais de celulose como reforço. Para se produzir os nanocristais, deve-se quebrar a estrutura hierárquica da planta em nanofibras individualizadas de alta cristalinidade, removendo a celulose amorfa presente (GRAEFF, 2012). A celulose é o polímero de base biológica mais abundante do mundo, com inúmeras aplicações para materiais de engenharia, como argamassas, compósitos de fibrocimento e concretos (ALAVI, 2019; ABUSHMMALA; MAO, 2019; WEI et al., 2020).

As moléculas de celulose individuais são formadas por fibrilas elementares ou microfibrilas, apresentando um diâmetro em torno de 5 nm. As microfibrilas são formadas

durante a biossíntese da celulose apresentando vários micrômetros em comprimento que permitem a criação de regiões cristalinas formando um núcleo alternado com domínios desordenados (amorfo). As regiões cristalinas são extraídas, resultando em micro ou nanocelulose cristalina (LENGOWSKI et al., 2019). O processo de extração das partículas de celulose da fibra natural resulta em uma variedade de formas de partículas de celulose. A partir da madeira e de outras fontes vegetais, podem ser extraídos dois tipos de celulose, de acordo com o pré-tratamento utilizado, podendo ser nanocristais de celulose (CNC), que também podem ser chamadas de celulose microcristalina (MCC) e as nanofibrilas de celulose (CNFs) que também podem ser chamadas de celulose nanofibrilada (NFC) ou celulose microfibrilada (MFC) (ROL et al., 2019). Essa classificação depende do formato em que a celulose se encontra (BARTOLOMEI, 2016).

3.3.1 Microcelulose Cristalina (MCC)

A Microcelulose Cristalina é derivada da celulose, um polissacarídeo natural encontrado nas paredes celulares de plantas, ela é produzida através de um processo de purificação e moagem da celulose, resultando em partículas microscópicas que são altamente cristalinas (HOYOS et al.; 2013).

A matéria-prima da Microcelulose Cristalina é geralmente polpa de celulose de plantas fibrosas como madeira de coníferas. Muitos estudos sobre as propriedades físico-químicas da MCC produzida de derivados de fontes naturais têm sido desenvolvidos com o enfoque de uma nova fonte natural de MCC como substituição da madeira. A Microcelulose Cristalina obtida de diferentes fontes difere consideravelmente na composição química, organização estrutural e propriedades físico-químicas (cristalinidade, teor de umidade, área superficial e estrutura porosa e peso molecular) (CHAERUNISA et al., 2019). Na presença de água e ácido, o processo de hidrólise quebra os polímeros de celulose em polímeros de cadeia menor ou microcristais, com partículas de comprimento médio que variam de 75 μm a 400 μm (BALEA et al., 2019).

A Microcelulose Cristalina pode ser caracterizada como um pó branco de partículas fibrosas com tamanhos em torno de 40 μm e cristalinidade de 60-80%. O processo de produção de MCC é similar à da nanocelulose cristalina. A diferença entre a produção de Nanocelulose Cristalina (CNC) e Microcelulose Cristalina (MCC) por hidrólise ácida reside no tempo de reação ou concentração do reagente, onde menos tempo e menores concentrações são empregadas para MCC (ZENI et al., 2016). A Microcelulose Cristalina (MCC) é comumente

seca pelo método de secagem por pulverização, ilustrada na Figura 8 (CHAERUNISAA et al., 2019).

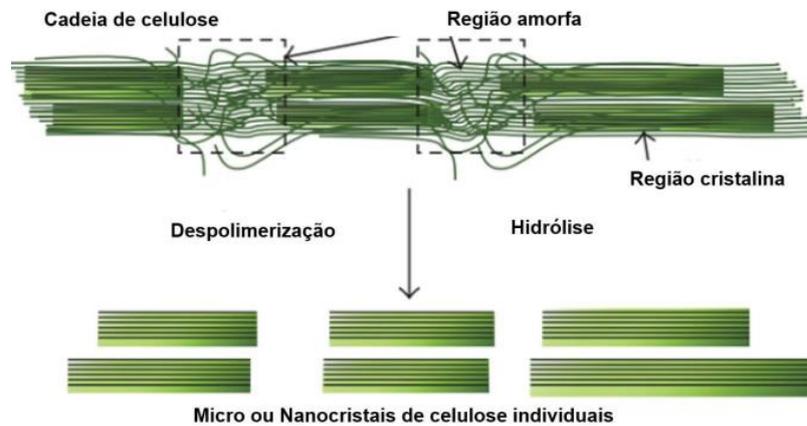


Figura 8 - Processo de obtenção de MCC e CNC a partir da celulose. Fonte: (LEE, HAMID e ZAIN; 2014)

A molécula de MCC tem um arranjo linear de unidades de D – glicose conectadas por ligação $\beta - 1,4$: $[C_6H_{10}O_5]_n$, e possui muitos grupos hidroxílicos disponíveis para participarem no encadeamento de hidrogênio entre as cadeias moleculares de celulose adjacente (Figura 9). As fortes ligações de hidrogênio produzem um conjunto de cadeias moleculares de celulose chamadas microfibrilas (FOOD INGREDIENTES BRASIL, 2013, p.39).

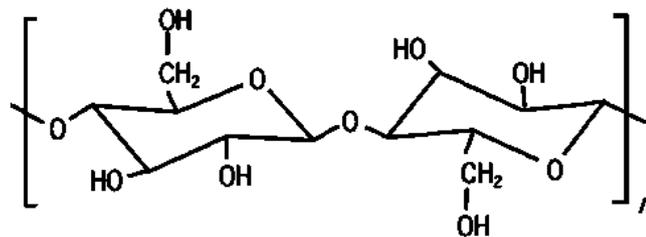


Figura 9 - Estrutura da microcelulose cristalina. Fonte: (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2013)

A Microcelulose Cristalina é bastante utilizada em organizações mundiais que regulam e controlam a produção de consumos de alimentos, não havendo qualquer restrição relativa à toxicidade, bem como indicação de consumo diário. As principais funções da microcelulose cristalina são estabilizar espumas e emulsões, substituir óleos e gorduras, controlar a cristalização, sinérese e viscosidade, manter partículas em suspensão e formar géis

termoestáveis (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2013, p. 42). A utilização de celulose microfibrilada é consolidada principalmente nas indústrias alimentícia, farmacêutica e cosmética (BERTOLLA; DLOUHÝ; BOCCACCINI, 2014).

A literatura mostra que o interesse comercial na obtenção de micropartículas para serem utilizadas como aditivos e incorporadas em compósitos tem se concentrado principalmente em fontes como argila, sílica e outros materiais inorgânicos. Entretanto, os polímeros reforçados com celulose microfibrilada ou seus derivados têm atraído a atenção de muitos pesquisadores devido a sustentabilidade e os ganhos das propriedades mecânicas, térmicas, em virtude principalmente do tamanho micrométrico e da alta cristalinidade da celulose incorporada. Os compósitos com celulose em tamanho micro adicionada a matrizes poliméricas podem ter suas propriedades mecânicas melhoradas quando comparados a polímeros puros (MACHADO et al., 2014).

3.4 MATERIAIS COMPÓSITOS

Segundo a American Society for Testing and Material (ASTM), compósito é uma substância que consiste em dois ou mais materiais, insolúveis entre si, que são combinados para formar um material único que possui propriedades que não são encontradas nos materiais constituintes de forma isolada (ASTM, 2020).

As propriedades dos compósitos são altamente dependentes da adesão interfacial à matriz (fase contínua) e reforço (fase dispersa), bem como da composição, tamanho e forma dos materiais (KHALIL et al., 2019). A fase dispersa pode estar na forma de fibra, neste caso, confere resistência ao esforço e pode estar na forma de partículas, atuando como carga de enchimento. A fase contínua ou matriz envolve a fase dispersa e age como o meio de transferência do esforço e pode ser um metal, uma cerâmica ou um polímero conforme ilustrado na Figura 10 (NIJSSEN, 2015).

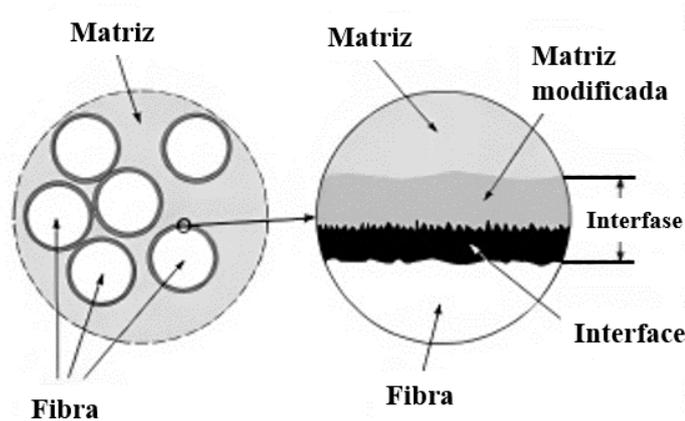


Figura 10 - Fases do material compósito. Fonte: (CECH. PALESCH, LUKES, 2013)

A maioria dos materiais compósitos é fabricada com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas, tais como resistência, rigidez, dureza e desempenho em altas temperaturas. A Figura 11 mostra a classificação dos materiais compósitos poliméricos.

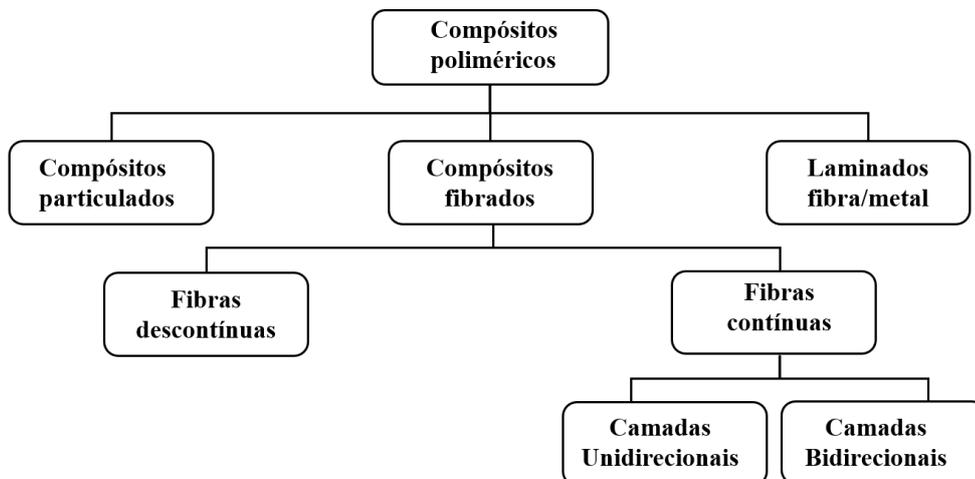


Figura 11 – Classificação dos materiais compósitos. Fonte: (MARINUCCI, 2019)

Os compósitos apresentam melhores propriedades mecânicas, químicas e físicas, quando comparadas com os seus componentes isolados, dada uma aplicação específica. Estes aspectos despertaram a atenção do meio científico, técnico e produtivo (AGARWAL; BROUTMAN; CHANDRASHEKHARA, 2015). Os compósitos particulados são quase sempre equiaxiais e as partículas dispersas na matriz polimérica, possuem forma irregular ou regular, cúbicas, esféricas e tetragonais. As partículas de reforço são geralmente mais resistentes, quanto

menor o tamanho das partículas do reforço, maior a eficiência para a formação dos compósitos (WEISENG et al., 2020).

Os compósitos poliméricos reforçados com resíduos agroindustriais têm sido extremamente estudados, pois são oriundos de fibras naturais. Dessa forma, apresentam excelentes propriedades mecânicas, são provenientes de fontes renováveis e biodegradáveis, apresentam menor custo quando comparadas as fibras sintéticas, além de serem menos abrasivas, contribuindo para o aumento da vida útil dos equipamentos envolvidos no processamento. Um exemplo de biopolímero que apresenta essa vantagem é a celulose. O interesse em usar partículas microfibras como materiais de reforço ou carga em matrizes poliméricas vem aumentando (LEE et al, 2021).

O PLA é um polímero amplamente pesquisado e utilizado tanto na área médica quanto na área industrial. Diante disso, tem-se buscado maneiras para otimizar as propriedades do PLA. A busca por novos materiais com propriedades específicas, com objetivo de conseguir melhor desempenho para matriz polimérica, tem sido realizada constantemente. Um exemplo disso, é a microcelulose, obtida a partir de fibras vegetais, tem sido empregada como carga de reforço para o PLA devido as suas propriedades mecânica, biodegradabilidade e grande área superficial (YETIŞ et al., 2020). A matriz do PLA e a MFC são considerados os materiais biológicos mais promissores para aplicação em escala industrial no futuro; por isso, têm sido combinados por diversos métodos para formar a nova geração de compósitos com diferentes aplicações (MERIÇER et al., 2016).

A partir de dados experimentais de outros autores, é possível comparar e analisar as propriedades do PLA com a adição de celulose e fibras naturais obtidas em diferentes técnicas de processamento. Na Tabela 2 tem-se processo de obtenção do compósito de PLA com celulose e fibras naturais e os principais resultados obtidos.

Tabela 2 - Comparação de Estudos sobre Compósitos de PLA Reforçados com Celulose e Fibras Naturais

Processamento	Materiais Utilizados	Principais Resultados	Referência
	PLA + Celulose	-Aumento da resistência mecânica (tração, flexão e impacto). -Melhor dispersão da	

Extrusão de dupla rosca + injeção	Microfibrilada de Curauá (0,5% e 1,5%)	celulose. -Pequeno aumento na temperatura de transição vítrea. - Biodegradação levemente retardada.	JESUS, 2019
Extrusão de dupla rosca + injeção	PLA + Fibras de Taquara-Lixa (10, 20 e 30%)	- Aumento da cristalinidade do PLA. - Maior absorção de água e ganho de massa. - Redução na resistência mecânica.	SILVA, 2019
Extrusão de dupla rosca + Fiação por fusão	PLA puro + Celulose Microfibrilada (MFC) - (1, 3, 5 e 10%)	- Módulo elástico aumentou até 85,7%. - Adição acima de 5% reduz resistência mecânica. - Melhor desempenho com 1% MFC_FB. - Melhor interação entre PLA e celulose.	MATOS, 2022
Extrusão dupla rosca + injeção	PLA + Fibra de Coco (1, 3, 5 e 7%)	- Aumento de 28% na resistência ao impacto. - Melhora no módulo de tração. - Redução na estabilidade térmica. - Boa interação PLA-fibra, mas reduz ductilidade.	SUN, 2017
Extrusão dupla rosca + Injeção	PLA + Celulose Microfibrilada de Sorgo	- Aumento de 4,54% na resistência à tração. - Módulo elástico aumentou 40,36%. - Boa dispersão da celulose no PLA. - Melhora na estabilidade térmica.	SURYANEGARA, 2020

Extrusão dupla rosca + prensagem	PLA + Celulose da Coroa do Abacaxi (0,5-10%)	<ul style="list-style-type: none"> - Aumento na resistência à tração e impacto. - Sem alteração significativa na estabilidade térmica. - Boa dispersão da celulose no PLA até 5%. - Teores elevados (>10%) formam agregados e reduzem desempenho. 	CAMPOS, 2022
Homogeneização + prensagem a quente	PLA + Fibra de Coco e Borra de Café (5-15%)	<ul style="list-style-type: none"> - Aumento da absorção de umidade. - Resistência ao impacto pouco afetada. - Propriedades mecânicas limitadas para aplicações estruturais. 	SANTOS, 2020
Vazamento de solução + ultrassom	PLA + Celulose Microcristalina (CMC e ICMC) (3, 5 E 7%)	<ul style="list-style-type: none"> - Celulose atuou como agente de nucleação. - Aumento na cristalinidade do PLA (máximo em 3% de CMC). - Formação de agregados acima de 3% prejudicou o módulo elástico. - Estruturas menos rígidas devido à interação com PLA. 	SANTOS, 2015
Extrusão dupla rosca + impressão 3D por FDM	PLA + MCC (1, 3 e 5%)	<ul style="list-style-type: none"> - Maior elasticidade e resistência à tração. - Excesso de MCC reduz a cristalinidade do PLA. - Melhor desempenho mecânico com baixas concentrações de MCC. - Boa processabilidade na impressão 3D. 	KRAPEZ, 2024

Fonte: (Autoria Própria)

Na Tabela 2 é possível verificar os diversos trabalhos utilizando diferentes métodos de processamento para obtenção de compósitos de PLA com a celulose e fibras naturais, incluindo extrusão de dupla rosca, injeção, impressão 3D, fiação por fusão e homogeneização. Jesus (2019) utilizaram método para a obtenção do compósito polimérico a celulose microfibrilada

foi adicionada a matriz de PLA por meio da extrusão de dupla-rosca e posterior injeção para confecção dos corpos de provas. E obteve-se melhora na resistência mecânica, o compósito com 0,5% apresentou melhor homogeneidade na dispersão da celulose. As curvas de Termogravimetria (Tg) mostraram que os compósitos possuem estabilidade térmica intermediária entre as fibras de celulose e matriz de PLA. O diferencial desse trabalho é sobre a biodegradabilidade do compósito visto que muitos materiais são descartados em lixões e aterros.

Foram encontrados diversos trabalhos na literatura que utilizaram o mesmo método de obtenção dos materiais compósitos de PLA por meio da extrusão e posteriormente a injeção dos corpos de prova (SILVA, 2019; SUN, 2017; SURYANEGARA, 2020). No trabalho de Silva (2019) o compósito PLA/Taquara-lixo modificou suas propriedades e coloração ao longo de 180 dias de compostagem em solo simulado, comprovando a biodegradação do compósito. Os ensaios indicaram que a fibra aumentou a cristalinidade, absorção de água e perda de massa, resultando na deterioração superficial e exposição das fibras, o que facilitou a degradação, o compósito apresentou fratura frágil. Portanto, o compósito mostrou promissor para tubetes de plantio de mudas florestais, pois sua fragilidade permitiria o desenvolvimento das raízes e a substituição dos tubetes de PVC, que têm alto impacto ambiental.

O trabalho de Suryanegara (2020) demonstrou que as fibras de sorgo tratadas com peróxido de sódio apresentaram alto teor de celulose e, quando processadas em extrusora de dupla rosca, melhoram a adesão e molhabilidade no PLA. Isso resultou em um aumento de 4,54% na resistência à tração, 40,36% no módulo de elasticidade e 10,64% no módulo de armazenamento, aprimorando as propriedades mecânicas, térmicas e dinâmico-mecânicas do compósito.

Além desses, outros trabalhos encontrados na literatura desenvolveram compósitos de PLA utilizando diferentes processos.

No estudo de Matos (2022) foi utilizada a extrusora dupla rosca para a incorporação da MFC (Celulose Microfibrilada) ao PLA (1, 3, 5 e 10%), para a produção dos fios multifilamentos foi utilizada a técnica de fiação por fusão. Módulo elástico aumentou até 85,7% com a adição de 5% de MFC, adição acima de 5% reduz resistência mecânica, nesse estudo o melhor desempenho obtido foi com 1% MFC. A análise termogravimétrica das fibras sintéticas produzidas permitiu concluir que nos compósitos de PLA com MFC, a perda de massa é praticamente igual à do PLA puro. Portanto, esse estudo concluiu seu objetivo principal de desenvolver uma alternativa biodegradável para produção de fibras têxteis sintéticas à base de compósitos poliméricos PLA/MFC (Poliácido Láctico e Celulose Microfibrilada).

Santos (2022) obteve compósitos biodegradáveis de PLA com diferentes porcentagens de fibra de coco e borra de café (0%; 5% e 15 % em massa) que foram preparados por meio de mistura em um misturador termocinético rotacional em que a mistura dos materiais e a fusão do polímero ocorrem em decorrência do atrito e rotação. Após homogeneização, as amostras foram prensadas a quente. Esse estudo as amostras mostraram comportamento hidrofílico e boa adesão entre as cargas naturais e a matriz de PLA. A absorção de água aumentou com o teor de carga, e os compósitos foram mais suscetíveis à degradação térmica. A resistência ao impacto não foi significativamente afetada pela adição das cargas, mas foi reduzida pela umidade e aumentada pelo envelhecimento térmico.

O estudo de Santos (2015) mostra que a celulose atua como agente de nucleação na cristalização do PLA, esse efeito foi observado nas amostras não tratadas e para aquelas tratadas por inchamento/liofilização, esse compósito foi obtido por meio da técnica de vazamento de solução contendo a matriz e a carga. Apesar da tendência de auto agregação de celulose, os resultados mostram que é possível obter uma dispersão razoavelmente boa da CMC (Celulose Microcristalina) até 7% em massa, sem adição de qualquer agente de acoplamento ou ter que se submeter a celulose a algum tipo de tratamento químico. A resistência à tração para os compósitos com ICMC (celulose microcristalina inchada) até 5% em massa de carga apresentou um aumento em relação à do filme sem carga.

No estudo de Krapez (2024) obteve o compósito de celulose microcristalina com PLA através da extrusora, o diferencial desse trabalho foi que para a obtenção dos corpos de prova foi utilizado a impressão 3D utilizando a técnica de Modelagem por Deposição Fundida (FDM). A adição de 1% de MCC melhorou a mobilidade das cadeias de polímero, resultando em maior elasticidade, maior cristalinidade, menor temperatura de transição vítrea de 1,66°C e temperatura de fusão mais baixa, além de aumentar a resistência à tração 1,2% e o módulo de elasticidade 12,1%. As maiores concentrações de MCC (3% e 5%) dificultaram a mobilidade das cadeias de PLA, causando redução na cristalinidade. As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostraram que a celulose estava bem distribuída na matriz de PLA, com aglomeração observada nas concentrações mais altas de MCC. O estudo concluiu que 1% de MCC é a quantidade ideal para melhorar as propriedades dos filamentos de celulose e PLA, enquanto maiores concentrações não apresentam efeito positivo.

Cada pesquisa destaca abordagens específicas para otimizar propriedades mecânicas, térmicas e ambientais dos compósitos PLA com fibras naturais, com ênfase na biodegradabilidade, resistência térmica, adesão e processabilidade, dependendo da técnica de processamento adotada. O diferencial de cada estudo está principalmente na combinação de

materiais como a celulose microfibrilada, e as fibras naturais com o PLA e, também no tipo de processamento utilizado para otimizar as propriedades dos compósitos.

3.5 MANUFATURA ADITIVA (MA)

A Manufatura Aditiva (MA) consiste em, a partir de um desenho tridimensional (digital), produzido em softwares específicos para computadores, criar um objeto real e tátil, por meio da adição de material, camada sobre camada (Figura 12). Esse processo é realizado pelas impressoras 3D ou máquinas de MA. O termoplástico, por ser um polímero fácil de ser manipulado, é um dos insumos mais usados, atualmente, nessa tecnologia (PORSANI, 2017; SILVA, 2008; HELLMEISTER, 2017; ASTM INTERNATIONAL, 2017). Dentre os diversos materiais que o processo de Manufatura Aditiva utiliza, são comuns o Polietileno tereftalato (PET) e o seu derivado PETG, o nylon, Acrilonitrilo Estireno Acrilato (ASA), Acrilonitrilo Butadieno Estireno (ABS), Poliacido Láctico (PLA), entre outros, sendo os dois últimos os mais difundidos e utilizados pelo processo de MA. O PLA é o mais popular entre os entusiastas da metodologia de impressão 3D pela facilidade em ser trabalhado pelo processo de impressão 3D (MOHAM et al., 2021)

A MA tem como grande vantagem a confecção de geometrias complexas frente a outros processos de fabricação tradicionais como usinagem CNC, soldagem e estampagem, por exemplo. O método traz maior velocidade, menor custo e maior flexibilidade em vários casos onde é empregada. O processo tem como característica a fabricação de objetos, camada por camada, a partir de um modelo 3D produzido digitalmente, esse arquivo é exportado em um formato específico para os softwares de MA. Os formatos mais conhecidos são STL - (STereoLithography), AMF - (Additive Manufacturing Format), OBJ - wavefront (VOLPATO, 2017)

3.5.1 Técnicas de impressão

Em linha gerais, a impressão 3D é a construção de objetos tridimensionais, colocando camadas sobre camadas, sendo que tais sobreposições são realizadas de maneira automática, reduzindo a participação de maneira humana no decorrer da operação (ALVES, 2018).

A manufatura aditiva abrange uma ampla variedade de tecnologias que fabricam produtos camada por camada, sendo esses, objetos tridimensionais, impressos de acordo com a demanda. Algumas das tecnologias de manufatura aditiva mais amplamente utilizadas são FDM

(Fused Deposition Modelling), SLA (Stereolithography), SLM (Selective Laser Melting), SLS (Selective Laser Sintering) e DLP (Digital Light Processing), mas também existem outras tecnologias de impressão 3D como o EBM (Electron Beam Melting) e LOM (Laminated Object Manufacture) (JUNIOR, 2015). As impressoras que utilizam a tecnologia FDM são as mais comumente usadas para fabricar compósitos poliméricos (WANG et al., 2017).

A fotopolimerização foi uma das primeiras técnicas utilizadas para impressão de objetos tridimensionais. Tem como tecnologias dominantes a Estereolitografia (SLA) e o Processamento Digital de Luz (DLP). Consiste na utilização de insumos líquidos fotossensíveis solidificados ao entrarem em contato com uma fonte de luz. A principal diferença entre SLA e DLP é que a primeira usa feixe de luz, enquanto a outra utiliza uma tela de projeção digital. (RELVAS, 2018). Na Tabela 3 estão mostrados alguns trabalhos utilizando técnicas diferentes de impressão 3D.

Tabela 3 -Tabela Comparativa de Materiais e Processamento na Impressão 3D

Técnica de Impressão 3D	Materiais Utilizados	Processamento	Resultados	Referência
Modelagem por deposição de fundido- <i>Fused Deposition Modeling</i> (FDM)	Filamento de PLA	Modelagem CAD, impressão 3D com variação de temperatura de extrusão (200°C e 215°C)	Melhor desempenho mecânico no eixo X, alta tensão máxima e módulo elástico	CASTELO BRANCO, 2021
Modelagem por deposição de fundido- <i>Fused Deposition Modeling</i> (FDM)	PLA + resíduos de pó de madeira (10, 15 e 20%)	Formulação por extrusão, fabricação de filamentos e teste de impressão 3D	Filamentos heterogêneos, baixa resistência mecânica, inviabilização da impressão devido à fragilidade	SPOHR, 2021
Modelagem por deposição de fundido- <i>Fused Deposition Modeling</i> (FDM)	PLA + 1 a 2% m/m de nanopartículas de cobre	Formulação e fabricação por extrusão, caracterização dos filamentos, teste de impressão 3D	Aumento da temperatura de degradação e cristalização do PLA. Inibição viral na maioria das amostras, exceto S1.	DIAS, 2022

Esterolitografia (SLA)	PLA e PHB	Transesterificação com álcool alifático e catalisador p-TSA, caracterização dos ésteres sintetizados	Maior grau de cura e resistência térmica para lactatos metacrilados, propriedades mecânicas superiores aos 3-hidroxitiratos	JASEK, 2023
Esterolitografia (SLA)	Biomed Clear + 0,5 a 2% de nanofibras de celulose (CNFs)	Dispersão de CNFs na resina com misturador de alta rotação, cura UV	Aumento da resistência mecânica mesmo com baixa adição de CNFs, sem impacto significativo no comportamento térmico	VIDAKIS, 2022
Esterolitografia (SLA)	Resina de metacrilato malato (MMPR) + nanocristais de celulose (CNCs)	Modificação de CNCs com MAA para melhor dispersibilidade, dispersão na resina, cura UV	Capacitância é melhorada em 132% em comparação com polímeros originais	WANG, 2022

Fonte: (Autoria Própria)

Os estudos apresentados na tabela 3 mostram diferentes técnicas de impressão 3D utilizando materiais poliméricos e compósitos, é possível verificar a influência da adição de cargas, propriedades mecânicas, térmicas e o desempenho dos materiais na manufatura aditiva. Nos estudos de Castelo Branco (2021), Spohr (2021) e Dias (2022) foi utilizada a técnica de Modelagem por deposição de fundido – (*Fused Deposition Modeling* - FDM). Em todos os casos, o objetivo foi desenvolver filamentos de PLA puro e com cargas de reforço para analisar o seu comportamento e as propriedades dos materiais impressos.

No trabalho de Castelo Branco (2021) foi feito o estudo do filamento de PLA em diferentes eixos de impressão para analisar as propriedades mecânicas após a impressão dos corpos de prova. O filamento de PLA, demonstrou melhor performance mecânica quando produzido em eixo X. No estudo de Spohr (2021) o objetivo é a obtenção de filamentos (PLA+ pó de madeira) mais sustentáveis, nesse estudo o filamento apresentou heterogeneidades, baixa resistência mecânica, inviabilização da impressão devido à fragilidade, porém obteve-se maior dureza com o aumento da carga de reforço. Dias (2022) estudou o compósito polimérico de nanopartículas de cobre e PLA, com o objetivo de melhorar suas propriedades com ação

verucida. Como resultado obteve-se o aumento da temperatura de degradação e cristalização do PLA. Amostras 1,25% NanoCu e 1,33% NanoCu tiveram melhor resistência mecânica, e a maioria das amostras apresentaram inibição viral, exceto 2,0% NanoCu.

Na pesquisa de Jasek (2023), Vidakis (2022), Wang (2022) foi utilizada a técnica Esterolitografia (SLA) que é a técnica mais próxima da utilizada nesse trabalho a LCD (*Liquid Crystal Display*) que também utiliza a fotopolimerização. No trabalho de Jasek (2023) foram sintetizadas resinas fotocuráveis para impressão 3D a partir de polímeros de poli (ácido láctico) e poli(3-hidroxibutirato) (PHB). Esse trabalho teve como resultado quatro ésteres metacrilados sintetizados: Lactato de metila metacrilato (MeLaMMA), Lactato de etila metacrilato (EtLaMMA), droxibutirato de metila metacrilato (M3HBMMA), Etil 3-hidroxibutirato metacrilato (E3HBMMA). Os resultados revelaram que os alquil lactatos metacrilados atingiram graus de cura significativamente maiores (em torno de 95%) do que os alquil 3-hidroxibutiratos (69% a 72%) produtos sintetizados foram utilizados para impressão 3D SLA, confirmando sua capacidade de serem impressos e usados para esse tipo de aplicação.

Nos trabalhos realizados por Vidakis (2022) e Wang (2022) ambos utilizaram resinas fotocuráveis com Carga Nanofibras de Celulose (CNFs) e Nanocristais de Celulose (CNCs). Vidakis (2022) estudou os nanocompositos (Nanofibras de celulose), onde teve-se o aumento da resistência mecânica mesmo com baixa adição de CNFs, sem impacto significativo no comportamento térmico. Wang (2022) em seus estudos teve como objetivo o desenvolvimento de resinas de impressão 3D com alta constante dielétrica através da introdução de nanocristais de celulose (CNCs), foi observado que através da adição de CNCs-MAA, a constante dielétrica do compósito aumenta devido ao aumento do número de grupos polares e interfaces entre CNCs e MMPP e a capacitância é melhorada em 132% em comparação com polímeros originais.

Esses estudos destacam a diversidade e as oportunidades de personalização na impressão 3D com materiais poliméricos e compósitos. Visto que, o uso de diferentes tipos de cargas e reforços, reflete uma busca constante por materiais mais eficientes e sustentáveis para várias aplicações na manufatura aditiva.

3.5.2 Fotopolimerização em cuba por LCD

A impressão 3D por LCD, é um processo baseado em projeção de máscara ou polimerização em camadas. A fotopolimerização tem como princípio a solidificação de uma resina fotopolimérica em estado líquido camada por camada. Essa solidificação acontece proveniente de uma luz Ultravioleta (UV) ou visível. A incidência dessa luz libera energia capaz

de começar uma reação química na resina fotopolimérica líquida, endurecendo o material dentro do reservatório. Esse acontecimento é denominado de fotopolimerização e ocorre devido aos fotoiniciadores contidos na composição que liberam elétrons livres pelo contato com a luz e buscam estabilidade formando cadeias poliméricas. Atualmente, segundo Staffová *et al.* (2022), a impressão de fotopolimerização é responsável por 50% do mercado de manufatura aditiva dentre os campos de engenharia de redução de massa, detecção ultrassônica, construções funcionais além de implementações em muitos campos da medicina (VOLPATO, 2017).

A tela LCD é uma matriz feita de pixels. O número de pixels em uma matriz pode alcançar milhões, dependendo do tamanho da tela e do tamanho individual do pixel. A tecnologia do LCD (Figura 12) basicamente controla a passagem de luz através de um único pixel, combinando cristais líquidos, vidro polarizado, circuitos elétricos e a fonte de luz. Os cristais líquidos podem torcer ou distorcer dependendo se são eletricamente carregados ou não, isso altera a frequência da luz que passa através deles. Em combinação com os vidros polarizados na frente e atrás da camada de cristal líquido, o fluxo luminoso pode ser controlado através do envio de correntes elétricas. Impressoras 3D com LCD utilizam esse mecanismo para a cura das resinas fotossensíveis no comprimento de onda entre 365 a 410 nm. A construção se assemelha a impressoras que utilizam o método DLP, imprimindo de baixo para cima (VLADIC *et al.*, 2022).

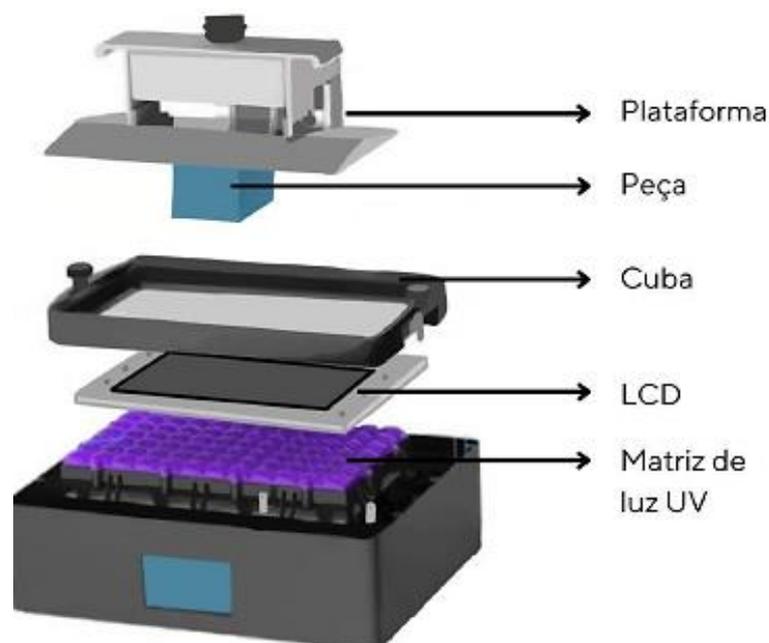


Figura 12 – Impressora 3D de LED-LCD. Fonte: (MAIA, 2022)

Nessa técnica, a plataforma encontra-se no interior de um recipiente, submersa por resina fotossensível. Um laser de baixa potência é configurado para emitir sua energia diretamente na superfície da plataforma móvel. O líquido ao ser energizado se solidifica e forma a primeira camada. Nesse momento, a plataforma desce permitindo que o laser seja executado novamente. Assim, camada por camada, é criado o desenho em 3D (HOTZA, 2009).

Os processos de prototipagem a base de líquidos possuem o mesmo princípio de funcionamento, apresentando pequenas peculiaridades entre eles. Os procedimentos que utilizam como fonte os líquidos, apresentam as seguintes vantagens: boa precisão e bom acabamento superficial, além de serem mundialmente difundidos (NASCIMENTO, 2013).

3.5.3 Etapas da Manufatura Aditiva

Todas as tecnologias de MA, possuem pontos em comum nas etapas do planejamento, mas a principal diferença delas está no material físico de construção do protótipo.

Esse processo é dividido em cinco etapas consecutivas, que são expostas a seguir:

1. Criação de um modelo CAD da peça que está sendo projetada;
2. Conversão do arquivo CAD em formato STL, próprio para Estereolitografia;
3. Fatiamento do arquivo STL em finas camadas transversais;
4. Construção física do modelo, empilhando-se uma camada sobre a outra;
5. Limpeza e acabamento do protótipo;

3.5.3.1 Criação de um modelo e conversão para formato STL

A primeira parte do processo de MA é conhecida como Computer-Aided Design (CAD), ilustrado na Figura 13, permite que sejam definidas e ajustadas as especificações técnicas e atributos para o desenvolvimento final do produto (CORTÉS et al., 2017).

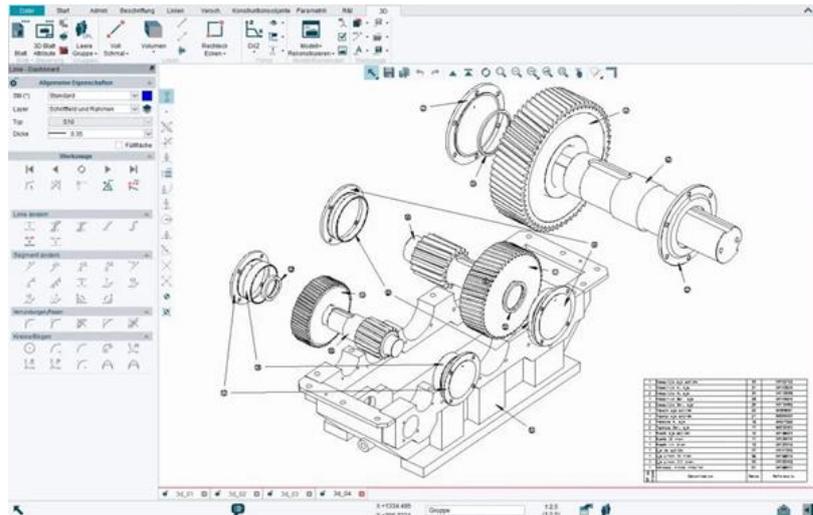


Figura 13 - projeto de sistemas complexos. Fonte: (BASUMALLICK, 2022)

Embora cada software possua sua própria linguagem de programação, é necessário convertê-la para o arquivo em formato Standard Triangle Language (STL). O STL foi estabelecido como padrão pela indústria para evitar inconsistências e agilizar os processos, sendo a linguagem utilizada nas impressoras 3D. Esse arquivo, além de representar todo o contexto superficial tridimensional na forma de triângulos planares (Figura 14), representa também a direção normal e as coordenadas de cada vértice (HOTZA, 2009). O objetivo do código é gerar as coordenadas dos vértices e dessa forma definir em um arquivo texto com as informações necessárias para o input no software do equipamento de impressão 3D.

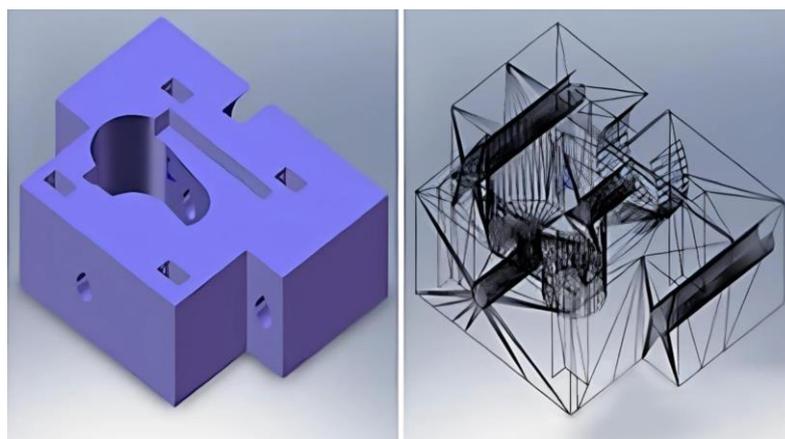


Figura 14 - Modelo sólido em CAD 3D convertido para representação STL. Fonte: (RAULINO, 2011)

Nesse processo, se forma basicamente, na apresentação geométrica da superfície do modelo, em malha triangular, sem cores ou textura como nos sistemas. Na fase do

processamento das informações contidas no arquivo STL, são feitas uma série de ajustes, no modelo, para validação e correção. Esses triângulos que definem as coordenadas do sistema cartesiano tridimensional que permitem a sua reprodução real (RAULINO, 2011).

3.5.3.2 *Fatiamento do modelo digital*

Nessa etapa, o modelo 3D é processado por um software fatiador, que converte em um arquivo contendo o código G, responsável por instruir a impressora 3D na deposição das camadas durante a fabricação (Figura 15). O arquivo G é um sequenciador do arquivo STL em várias seções transversais horizontais com duas dimensões. Isso quer dizer que o fatiador vai dissociar em várias faixas horizontais e mapear o caminho para o processo de impressão de camada por camada, para que a fabricação da peça seja iniciada pelo método de deposição de material (VOLPATO, 2017).

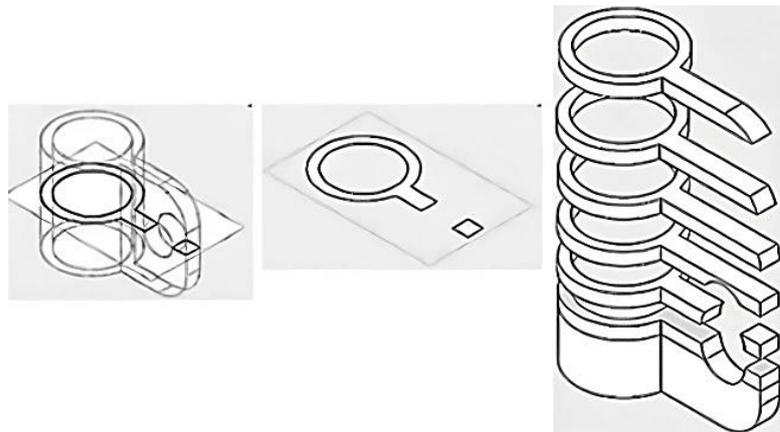


Figura 15 – Esquemática do processo de fatiamento. Fonte: (HOTZA, 2009)

Cada camada é escaneada pela impressora 3D com exatidão para que o processo de adição de material seja perfeitamente igual ao modelo (RAULINO, 2011).

3.5.4 **Influência dos Parâmetros no processo de Impressão 3D**

Existem vários fatores que podem influenciar durante a produção das amostras, algumas mais relevantes, são: altura (espessura) de camada, tempo de pós cura, lavagem, orientação de impressão das amostras e inclusão de suportes nas peças (Figura 16) (KATALINIC et al., 2021).

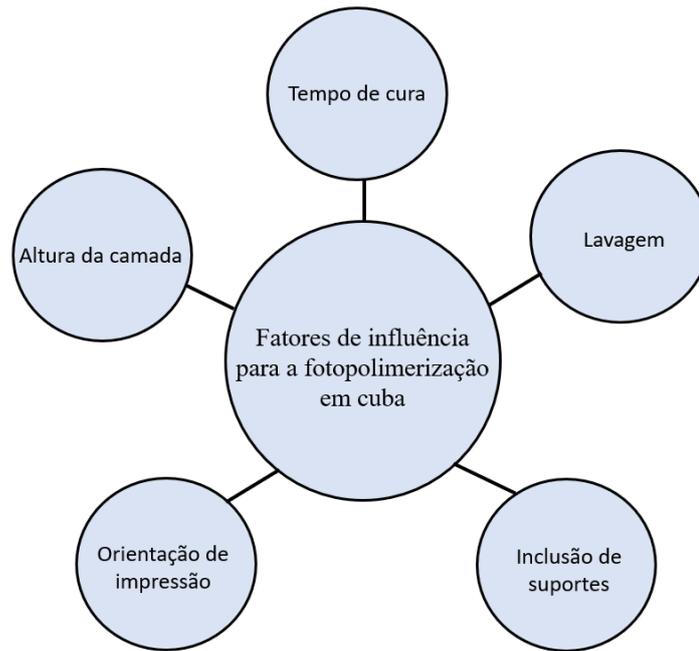


Figura 16 – Parâmetros de influência na fotopolimerização. Fonte: (KATALINIC et al., 2021)

A orientação de impressão deve ser analisada durante a preparação do modelo no software de fatiamento, determinadas orientações de construção demonstram diferentes propriedades mecânicas dentro da manufatura aditiva (VOLPATO, 2017). Já é de consenso na literatura que a impressão na vertical, no sentido do empilhamento das camadas, aumenta a anisotropia das amostras diminuindo de forma abrupta a carga de tração suportada em comparação com amostras impressas na horizontal. A Figura 17 mostra as os tipos de orientações de construção de espécimes.

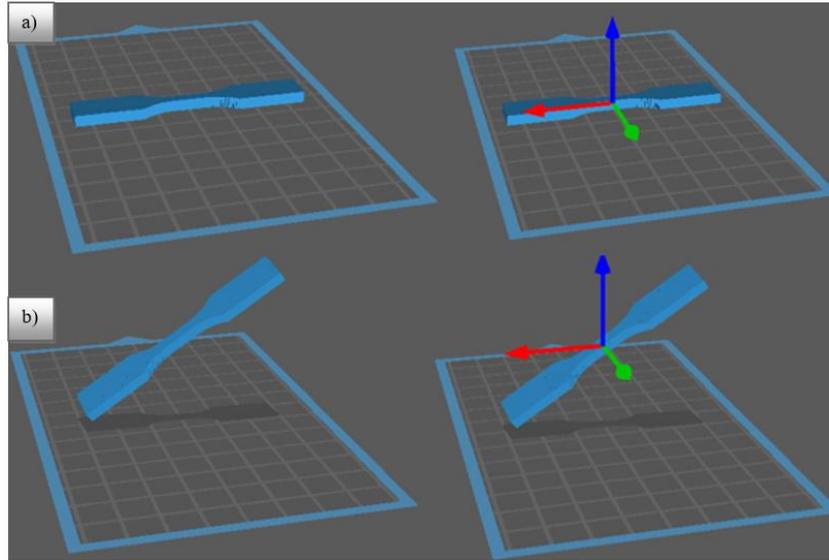


Figura 17 – Orientações de construção das amostras. Fonte: (Autoria Própria)

Um fator importante a se considerar ao definir os parâmetros de impressão é a altura da camada. Em uma análise de impressão pelo método de SLA por laser de quatro alturas de camadas distintas, sendo elas 25, 50, 100 e 160 μm , as amostras com menor altura de camada impressas na horizontal tiveram um aumento linear no módulo de elasticidade e na resistência à tração (KATALINIC et al., 2021). A baixa espessura da camada reduz o efeito de contração, o que é muito importante para que não haja distorções no dimensional das amostras.

Alturas de camada mais baixas necessitam de mais camadas para atingir a mesma altura, o que aumenta a qualidade da amostra. Porém, também aumenta o tempo de impressão, camadas de impressão mais altas levam menos tempo para imprimir, mas a desvantagem é que as peças terão uma resolução mais baixa. Na Figura 18 é notável a diferença da qualidade da amostra de acordo com a variação de espessura das camadas.



Figura 18 – Teste de impressão com variação na altura da camada. Fonte: (3D LAB, 2022)

Os suportes são estruturas colocadas na peça com intuito de fornecer uma base de sustentação para peças que seriam produzidas suspensas ou com ângulos muito inclinados. Esse recurso é muito útil principalmente para peças com geometrias complexas, essas estruturas são feitas em conjunto com a peça e depois são removidas com algum tipo de ferramenta ou até mesmo manualmente, conforme ilustrado na Figura 19 (ARNOLD et al, 2019).

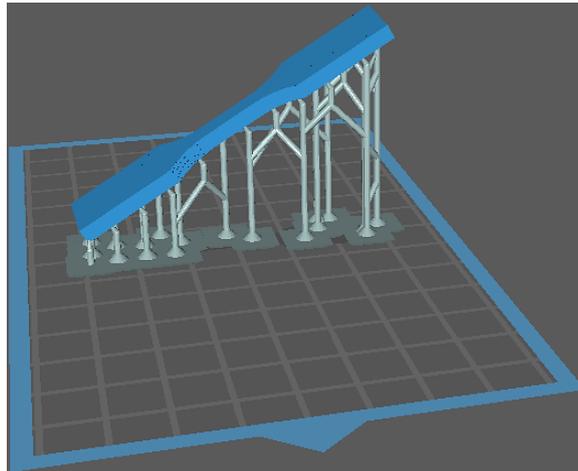


Figura 19 – Corpo de prova com suportes. Fonte: (Autoria Própria)

A lavagem pode ser feita com etanol, água destilada, solução salina tamponada com fosfato, tratamento com plasma e outros. Ainda mais comum que o etanol, são utilizadas concentrações de álcool isopropílico para lavagem, principalmente para impressoras desktop, como a utilizada neste trabalho. (BARDELICK et al., 2021).

Portanto, com base nos referidos estudos e diante das evidências encontradas sobre os materiais e as técnicas de impressão 3D descritos acima, torna-se relevante investigar a associação entre o PLA e a Microcelulose, visando melhora nas propriedades mecânicas e térmicas do PLA, e uma alternativa viável, de baixo custo e de caráter mais sustentável para impressão 3D.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico foram descritos, brevemente, os materiais utilizados no processo de impressão 3D, as características da matéria-prima e da máquina utilizada. Ainda, foram apresentados os métodos utilizados para conduzir este estudo. A metodologia utilizada está disposta na Figura 20.

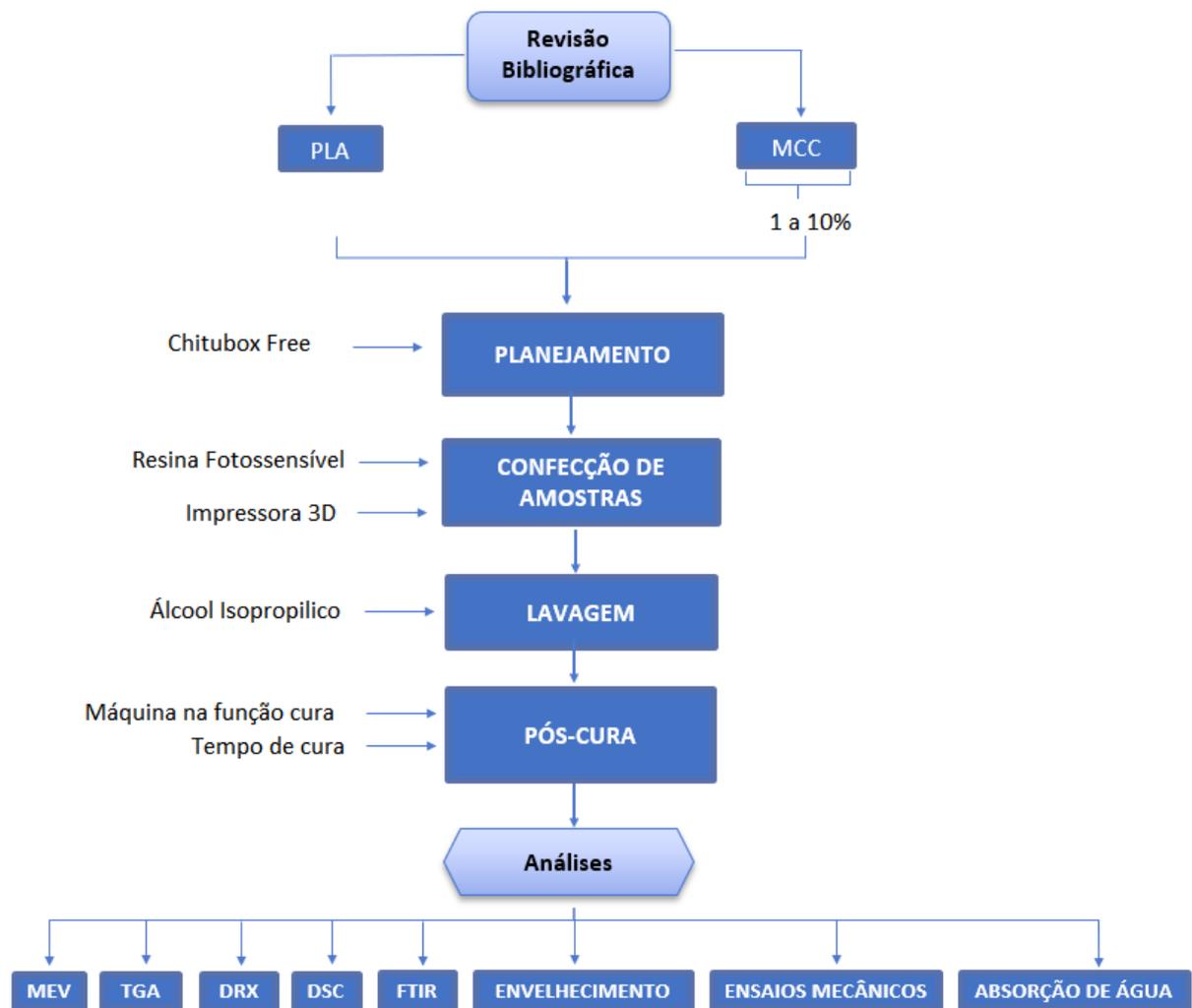


Figura 20 – Fluxograma da sequência experimental utilizada nessa pesquisa. Fonte: (Autoria Própria)

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

4.1.1 Resina de Impressão 3D e Microcelulose Cristalina

A resina comercial *Esun PLA Bio UV* fotocurável de pigmentação preta da marca *Esun 3D*, foi utilizada para esse estudo (Figura 21a), e a celulose microcristalina empregada foi fornecida pela ACS científica (Figura 21b). A Tabela 4 apresenta as propriedades da Resina *PLA Esun Bio* de acordo com o fabricante.



Figura 21 – a) Resina PLA; b) Celulose Microcristalina. Fonte: (Autoria Própria)

Tabela 4 – Propriedades da Resina PLA Esun Bio de acordo com o fabricante

Propriedades	
Dureza (Shore D)	78 - 80
Viscosidade (@25°C)	200 a 300 MPa.s
Densidade em estado sólido	1,09 - 1,10 g/cm ³
Resistência à tração	37 - 48 Mpa (MegaPascal)
Resistência na ruptura	28 - 28%
Resistência à impacto (IZOD)	32 a 36 J/m

Fonte: Esun 3D

As especificações da microcelulose utilizada nesta pesquisa estão informadas na Tabela 5. Todos os elementos apresentados foram informados pelo fornecedor, a fabricante ACS Científica.

Tabela 5 – Especificações da Microcelulose Cristalina utilizada neste trabalho

Características	Especificações
Grau de polimerização	Máx. 350
pH	5,0 – 7,5
Metais pesados	Máx. 0,001%
Resíduos de Ignição	Máx. 0,1%
Substância solução em água	Máx. 0,24%
Perda por secagem (105°/3hs.)	Máx. 7,0%
Densidade	0,26 – 0,33 g/cm ³
Teor (em base seca)	97,0 – 102,0%
Distribuição de partículas	D10: <30
	D50: 40 – 60
	D90: > 80

Fonte: ACS Científica

4.2 OBTENÇÃO DA MISTURA DO PLA+MCC

Para a obtenção da mistura do PLA com a MCC, foi realizada a mensuração da Microcelulose Cristalina, onde há uma variação de massa de 1, 3, 5 e 10% de MCC, em relação ao PLA, de acordo com a Tabela 6. Para a mensuração dessas massas, foi utilizada uma balança analítica (L Series LA110, ACCULAB, EUA) (Figura 22).

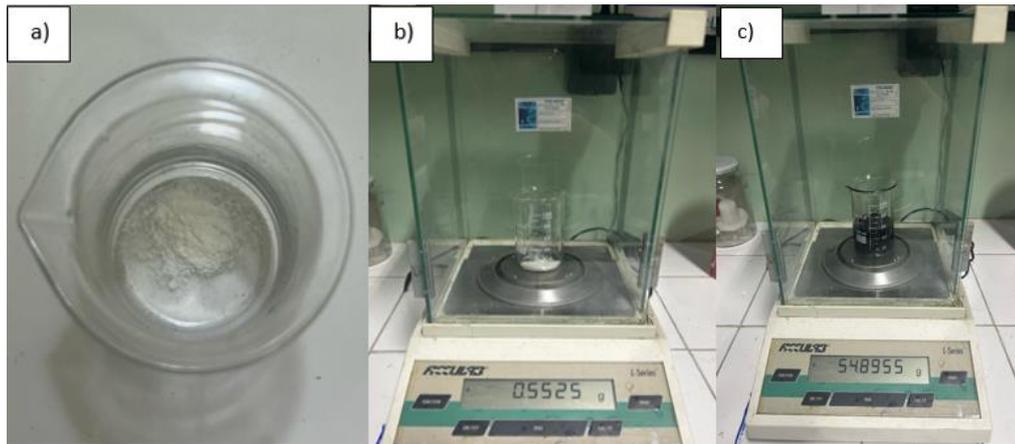


Figura 22 – a) MCC inserida; b) Mensuração da massa de microcelulose; c) Mensuração do PLA. Fonte: (Autoria Própria)

Tabela 6 – Massas de microcelulose cristalina (MCC) e PLA utilizadas nas formulações

Proporção de MCC (% m/m)	Massa de MCC (g)	Massa de PLA (g)	Massa Total (g)
1%	0,55	54,45	55
3%	1,65	53,35	55
5%	2,75	52,25	55
10%	5,5	49,5	55

Fonte: (Autoria própria)

Após a mensuração do PLA e da MCC, a incorporação da microcelulose cristalina (MCC) na resina de poli (ácido lático) (PLA), foram realizadas as suas misturas utilizando o agitador magnético (752 A, FISATOM, Brasil) (Figura 23), durante 20 minutos, a uma temperatura padrão de 20°C a 25°C.



Figura 23 – Agitador magnético. Fonte: (Autoria própria)

4.3 MANUFATURA ADITIVA DOS CORPOS DE PROVA

Primeiramente, foi realizado o planejamento da impressão dos corpos de prova, as amostras foram projetadas com o uso do software SolidWorks, e posteriormente foram convertidas para o formato STL (Standard Tessellation Language). As mesmas passaram pelo processo de fatiamento, para esse propósito foi escolhida a versão gratuita do software Chitubox®, nele são definidos os parâmetros de impressão como tempo de exposição, velocidade, resolução de altura de camada e outras funções primordiais para o processo de fotopolimerização em cuba. Optou-se por utilizar os parâmetros de fatiamento indicados pelo fabricante a fim de alcançar as propriedades mecânicas fornecidas nos dados técnicos. Também se optou por imprimir os corpos de prova na horizontal, com a maior área em contato com a superfície da plataforma e sem suportes, devido aos efeitos da anisotropia e da inclusão de suportes citados anteriormente neste trabalho. Os parâmetros utilizados estão descritos na Tabela 7:

Tabela 7 – Parâmetros de impressão

Parâmetros	Valores
Altura de camada (mm)	0,05
Tempo de exposição (s)	2,5
Número de camadas	5
Tempo de exposição de camadas da base (s)	35
Distância de elevação (mm)	5
Velocidade elevação (mm/min)	80
Velocidade de retração (mm/min)	210
Tempo estimado de impressão	10 min e 53 seg

Fonte: (Autoria Própria)

Para a impressão dos corpos de prova, foi utilizado a impressora 3D Elegoo Mars 2 Pro. Essa impressora possui LCD do tipo monocromático, que torna possível reduzir significativamente o tempo de cura entre as camadas tornando o processo de impressão mais veloz, apresenta volume de impressão de 129 x 80 x 160mm, precisão de 50µm, eixo Z estável, e realiza de 1 a 2 segundos de cura por camada.

Antes do processo de impressão das amostras foram realizados os seguintes passos:

1) Verificação do nivelamento da plataforma de impressão: com a cuba removida é selecionada a função de posicionamento inicial da impressora. Duas folhas de papel A4 são inseridas entre a plataforma e o LCD. Caso essas folhas não estejam com o tensionamento adequado é preciso soltar os parafusos de fixação e reapertar até que haja um meio termo para então configurar o novo valor para o zero da impressora, conforme a Figura 24.



Figura 24– Nivelamento da impressora 3D. Fonte: (Autoria Própria)

2) Certificação do tensionamento do FEP (Etileno propileno fluorado - *fluorinated ethylene propylene*) na cuba: O FEP é um filme de polímero transparente e resistente ao calor, utilizado no fundo do tanque de resina em impressoras 3D LCD, DLP e SLA. Sua principal função é permitir a passagem da luz UV para a fotopolimerização da resina, ao mesmo tempo em que facilita o desprendimento das camadas curadas da base do tanque, reduzindo a aderência e garantindo uma impressão mais eficiente. Portanto, esse componente deve estar tensionado para que não ocorra erros no processo. Caso o FEP esteja com baixa tensão, deve-se apertar os parafusos da armação ou então realizar a troca.

A partir desse processo, iniciou-se o fluxo de trabalho no processo de impressão, conforme a Figura 25. Para os corpos de prova do ensaio de tração foram utilizadas as dimensões do tipo V da norma ASTM D638 (2017) (Figura 27). Essas dimensões são recomendadas para 30 materiais de diferentes valores de rigidez, geralmente utilizadas quando se busca um estudo comparativo, assim como selecionado por Zguris (2019). Foram fabricados ao total 55 corpos de prova do tipo V, sendo 5 para cada condição avaliada (0%, 1%, 3%, 5 e 10% de MCC) para o ensaio de envelhecimento térmico, e para o ensaio de absorção de água atendendo as exigências da norma.



Figura 25 – Fluxo de trabalho para confecção de amostras. Fonte: (Autoria Própria)

Após a impressão das amostras, a qualidade dimensional foi avaliada utilizando um paquímetro digital e a qualidade das superfícies foram analisadas visualmente. Amostras que apresentaram bolhas ou que apresentaram variação dimensional de mais de 0,3 mm foram descartadas, na Figura 26 estão ilustradas as dimensões dos corpos de prova para o ensaio de tração.

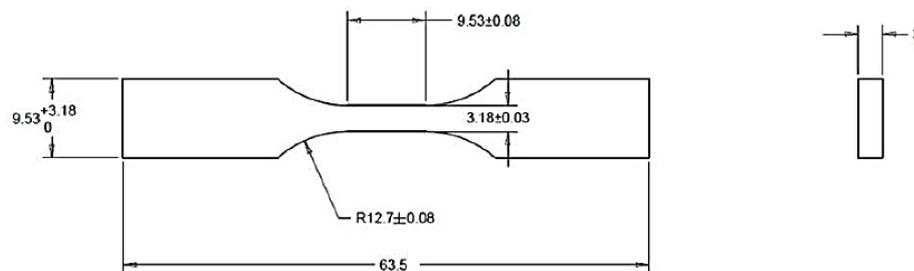


Figura 26 – Especificações do corpo de prova ASTM D638 – Tipo V (todas as medidas em mm). Fonte: ASTM D638 (2017).

Após a impressão, as amostras aprovadas são levadas até a máquina de lavagem e cura da marca Mercury Plus 2 Elegoo Wash & Cure (Figura 27). Na função lavagem foram conduzidas para lavagem em álcool isopropílico 95% durante 3 minutos. E em seguida, imediatamente foram submetidas à pós-cura, no tempo de 15 minutos. Abaixo estão as especificações técnicas da máquina de lavagem e pós-cura:

- **Dimensões:** 200mm x 200mm x 352mm
- **Volume máximo lavagem:** 124mm x 90mm x 110mm (com plataforma)
131mm x 90mm x 220mm (sem plataforma)
- **Cura máxima Tamanho:** 140x165mm
- **Compatibilidade:** Impressoras 3D de resina LCD, DLP e SLA
- **Sistema de Lavagem:** Hélice na base para agitação eficiente da água
- **Sistema de Cura:** Lâmpadas UV de alta potência, plataforma giratória de 360 graus
- **Segurança:** Tampa de proteção contra raios UV, sensor de segurança para interrupção da cura ao remover a tampa

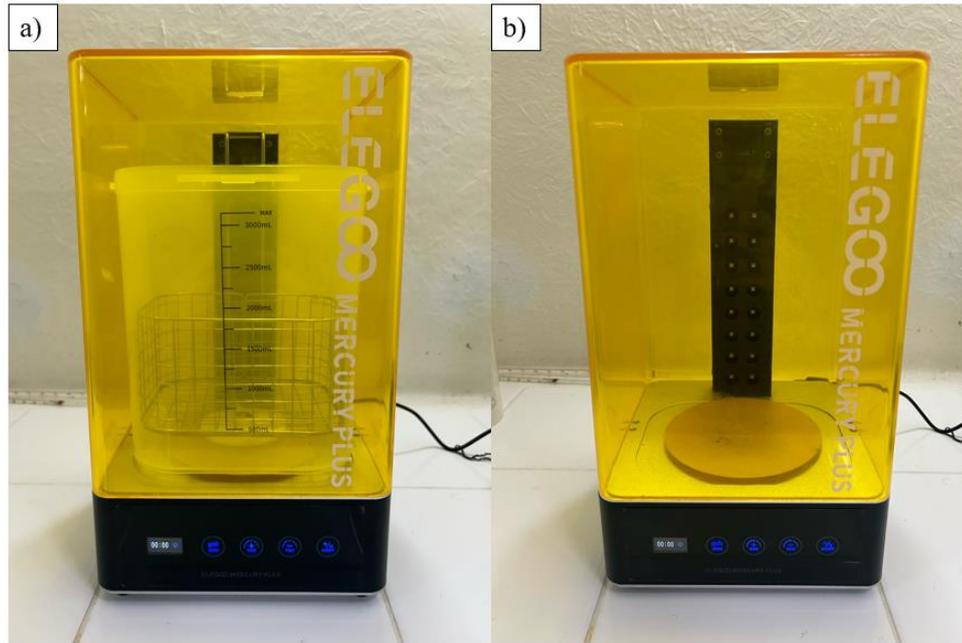


Figura 27 - Máquina Mercury Plus 2 Elegoo Wash & Cure: a) Função Lavagem; b) Função Pós-cura. Fonte: (Autoria própria)

Após o processo de lavagem e cura, os corpos de prova foram devidamente etiquetados e armazenados sem contato com a luz. Por fim, essas amostras foram submetidas ao ensaio de tração.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DA MICROCELULOSE CRISTALINA (MCC)

4.4.1 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)

A morfologia das amostras foi realizada com o equipamento de microscopia eletrônica de Varredura (MEV), da marca JEOL modelo IT500HR, com o objetivo de identificar as micropartículas, e a morfologia do material. E as análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) são utilizadas para microanálise qualitativa e semiquantitativa de elementos químicos presentes no material. As amostras foram recobertas com a metalização de ouro, na espessura de 15 a 20nm e a voltagem utilizadas no equipamento foi de 5 kV. As análises de MEV, foram realizadas no Centro Multiusuário para Análises de Fenômenos Biomédicos (CMABio), na Universidade Estadual do Amazonas (UEA).

4.4.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica eficaz para identificar grupos funcionais e ligações presentes na superfície de materiais, fornecendo informações qualitativas e semiquantitativas sobre a composição química da amostra (MILÉO, 2015). As amostras analisadas estavam em forma de pó. O objetivo da análise foi identificar os grupos funcionais presentes na microcelulose.

No procedimento experimental, foi utilizado um espectrômetro de infravermelho da marca Agilent Technologies, modelo Cary 630, com resolução nominal de 8 cm^{-1} , na faixa espectral de $4000\text{ a }650\text{ cm}^{-1}$, no modo de transmissão, com 128 varreduras. Os dados foram obtidos utilizando o software Origin 2016. As análises de FTIR, foram realizadas no Polo de Inovação Tecnológica no Laboratório SisNano localizado no Instituto Federal do Amazonas (IFAM).

4.4.3 Difração de Raio-X (DRX)

As Análises de Difração de Raios-X (DRX) para a microcelulose foi realizada através da metodologia do pó. O ensaio foi realizado em um difratômetro da marca PANalytical modelo X'PERT PRO MRD localizado no Laboratório de Difração de Raios X do Instituto Militar de Engenharia (IME). As condições operacionais da análise encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 – Condições operacionais utilizadas para medição do DRX para a MCC

Parâmetros	Valores
Radiação	$\text{Co}(\lambda_1=1,789\text{Å})$
Filtro	Fe
Voltagem do tubo	40kV
Corrente do tubo	40 mA
Mask	10mm
Incidente anti-scatter slit	$1/2^\circ$
Divergente slit	$1/4^\circ$
Diffacted anti-scatter slit	7,5mm
Detector	PIXcel
Step size	$0,02^\circ$
Time per step	200s
Scan range	$5^\circ - 40^\circ$

Fonte: (Autoria Própria)

O cálculo do Índice de Cristalinidade (I_c) das amostras de MC's foi realizado de acordo com o método de subtração do halo amorfo. Através deste método, um ajuste da linha base foi aplicado ao espectro do material amorfo utilizando o software Origin Pro 8.0. Deste modo, após

a subtração do espectro amorfo, ou vítreo, a partir do espectro original, nenhuma parte do espectro resultante contém um sinal negativo. Assim, o I_c é calculado através da razão entre a área da região cristalina e a área total, conforme Equação 1:

$$I_c \% = \frac{A_c}{A_t} \times 100 \quad \text{Equação (1)}$$

Onde A_t , é a área total da curva de DRX e A_c é a soma das áreas dos picos que correspondem à estrutura cristalina da celulose calculados após correção da linha base. Para o cálculo das áreas, os picos remanescentes das curvas DRX foram desconsiderados.

Os planos cristalográficos foram analisados e identificados por meio do Crystallographic Information File (CIF), através do software Vesta que oferece as informações cristalográficas essenciais para determinar a estrutura do cristal.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DO PLA E DOS COMPÓSITOS (PLA+MCC)

4.5.1 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

A morfologia das amostras foi realizada com o equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da marca JEOL modelo IT500HR, com o objetivo de identificar as micropartículas, a interseção das deposições das camadas, a morfologia do material e a característica da fratura das amostras a dispersão das partículas da microcelulose no compósito antes e após o envelhecimento térmico. As amostras foram recobertas com a metalização de ouro, na espessura de 15 a 20nm e a voltagem utilizadas no equipamento foi de 5 kV. As análises de MEV, foram realizadas logo após o ensaio de tração no Centro Multiusuário para Análises de Fenômenos Biomédicos (CMABio), na Universidade Estadual do Amazonas (UEA).

4.5.2 Caracterização Química por FTIR

Para obtenção dos espectros na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para o PLA e os materiais compósitos (PLA+MCC) foi utilizado o espectrômetro de infravermelho da marca Agilent Technologies, modelo Cary 630, com resolução nominal de 8 cm^{-1} , na faixa espectral de 4000 a 650 cm^{-1} , no modo de transmissão, com 128 varreduras. Os

dados foram obtidos utilizando o software Origin 2016. As análises de FTIR, foram realizadas no Polo de inovação Tecnológica no Laboratório SisNano localizado no Instituto Federal do Amazonas.

4.5.3 Análise térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA)

Neste trabalho foram utilizadas as técnicas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para caracterização da Temperatura de Transição Vítrea (T_g) e de análise termogravimétrica (TGA) para análise de perda de massa. O conhecimento das propriedades térmicas tanto do PLA puro quanto dos compósitos é de suma importância na avaliação das condições de processamento e da aplicabilidade dos mesmo em condições que requerem resistência térmica. As curvas de TGA/DTG foram obtidas com faixa de temperatura de 10 °C/min até uma temperatura final de 800 °C, ambos conduzidos sob atmosfera de nitrogênio (fluxo de 30 ml/min), com taxa de aquecimento de 10 °C/min. O ensaio foi realizado em analisador térmico simultâneo SDT Q600, da marca TA Instruments, do Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos – LaMAC da Faculdade de Tecnologia – UFAM.

4.5.4 Difração de Raio-X (DRX)

A estrutura cristalina das amostras do PLA puro e dos compósitos foi avaliada pela técnica de Difração de Raios-X (DRX). O ensaio foi realizado em um difratômetro da marca PANalytical modelo X'PERT PRO MRD localizado no Laboratório de Difração de Raios X do Instituto Militar de Engenharia. As condições operacionais encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9 – Condições operacionais utilizadas para medição do DRX

Parâmetros	Valores
Radiação	Co($\lambda_1=1,789\text{\AA}$)
Filtro	Fe
Voltagem do tubo	40kV
Corrente do tubo	40 mA
Mask	10mm
Incidente anti-scatter slit	1/2°
Divergente slit	1/4°
Diffacted anti-scatter slit	7,5mm
Detector	PIXcel
Step size	0,02°
Time per step	200s
Scan range	10° - 60°

Fonte: (Autoria Própria)

4.5.5 Ensaio de tração

Para a realização do ensaio de tração foi utilizada uma máquina de ensaios mecânicos (5583, INSTRON, USA) célula de carga 1,0kN, resolução 0,01kg.f, velocidade de ensaio 0,5mm/min. O ensaio foi realizado conforme ASTM - D638, em sala com temperatura controlada entre $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa $50 \pm 5\%$ e tempo de estabilização destas condições superior a 3 horas. Foram testados 05 corpos de prova para cada composição (0, 1, 3, 5 e 10% de MCC) antes e após o envelhecimento térmico. As amostras produzidas para essa pesquisa estão ilustradas na Figura 28.

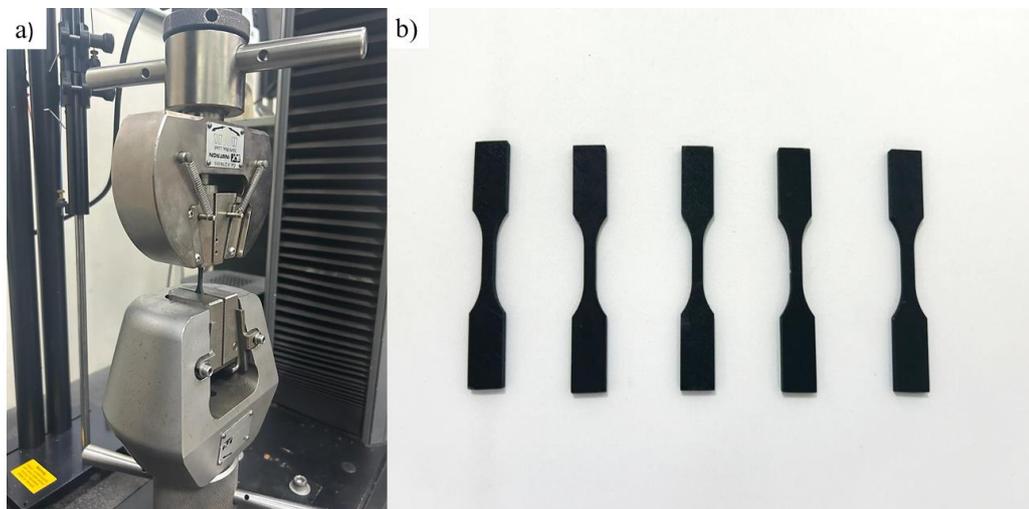


Figura 28 – a) Ensaio de tração e b) Corpos de provas impressos para o ensaio de tração.

Fonte: (Autoria Própria)

4.5.6 Dureza Shore D

O ensaio de dureza foi realizado a temperatura ambiente, através do durômetro Shore do tipo D (Figura 29), modelo Dp-100, da marca Instrutherm de acordo com a norma ASTM D2240. Foram realizadas 5 indentações para cada condição e foram realizadas em uma das faces das amostras, calculando-se um valor médio das durezas. O procedimento de ensaio foi aplicado segundo a norma ISO 868:2003.



Figura 29 – Durômetro Shore D utilizado para a medição da dureza do PLA puro e dos compósitos poliméricos (PLA+MCC) antes e após o envelhecimento térmico. Fonte: (Autoria própria)

4.5.7 Ensaio de absorção de água nos compósitos

Os ensaios de absorção de água dos materiais foram realizados de acordo com a norma ASTM D 570 - 98. Os corpos de prova, foram medidos, pesados e imersos em água destilada à temperatura ambiente (Figura 30). Em intervalos de tempo pré-determinados, foram retirados da água, secos com papel toalha, pesados em uma balança de precisão ($\pm 0,1$ mg) e novamente recolocados na água.

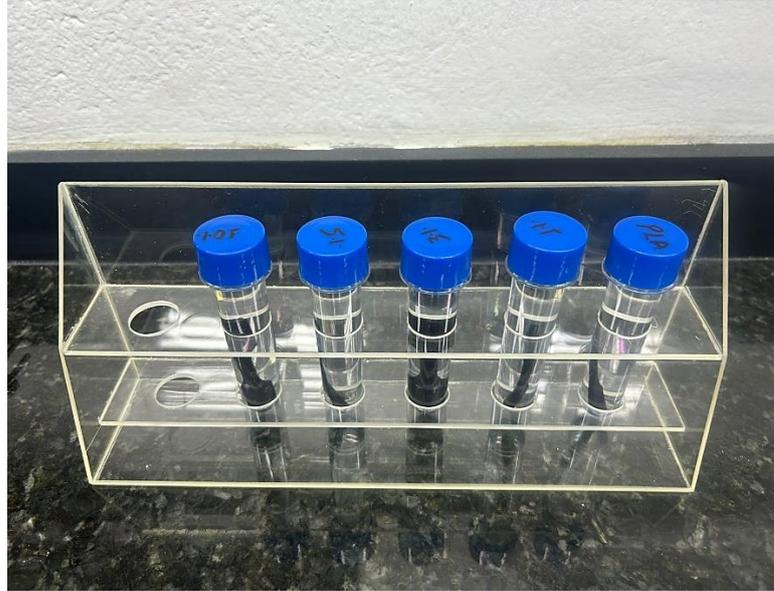


Figura 30 – Corpos de prova imersos em água destilada. Fonte: (Autoria própria)

Este procedimento foi repetido por aproximadamente 12 semanas, quando foi atingido o ponto de saturação dos materiais em relação a absorção de água. Ao final do ensaio foi obtida a curva de absorção de água (%) versus tempo de imersão (dias), conforme a norma. A porcentagem de absorção de água nos compósitos e nos polímeros será calculada a partir da Equação 2:

$$\Delta M_a (\%) = \frac{M_f - M_i}{M_i} \times 100 \quad \text{Equação (2)}$$

Onde: ΔM_a é a variação da absorção de água, M_i e M_f correspondem as massas das amostras antes e após a imersão em água.

4.5.8 Envelhecimento em estufa

A alteração das propriedades com o tempo, geralmente ocorre de forma lenta na temperatura ambiente e mais rápida com a elevação da temperatura. O envelhecimento intencional que ocorre acima da temperatura ambiente é um procedimento que possibilita uma adequada simulação dos efeitos de longo prazo que podem afetar as propriedades do material. Assim, em apenas alguns dias ou semanas, reproduzem-se os danos que podem ocorrer em meses ou anos em um produto exposto a temperaturas extremas. Para esse ensaio foi utilizado a estufa (SL-102, Solab, Brasil) com circulação e renovação de ar. As amostras de PLA puro

e dos compósitos foram submetidas ao envelhecimento térmico por 15 dias em estufa com circulação de ar à temperatura de 80 °C (SANTOS et al., 2020).

Os corpos de prova de cada composição foram retirados e analisados, e submetidos aos ensaios mecânicos. O cálculo da perda de massa das amostras foi realizado de acordo com a Equação 3, onde M_f é a massa final e M_i é a massa inicial.

$$\text{Perda de massa (\%)} = \frac{M_f - M_i}{M_i} \times 100 \quad \text{Equação (3)}$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS (PLA+MCC)

5.1.1 Investigação e definição dos parâmetros de impressão

As definições referentes aos parâmetros de processo são fundamentais para a Manufatura Aditiva. Parâmetros como exposição da primeira camada, tempo de exposição da primeira camada, elevação, velocidade de elevação e altura da camada são determinantes na qualidade do material impresso e por esse motivo foram analisados para obter-se os corpos de prova com maior qualidade.

O primeiro passo para parametrizar uma resina é um modelo de validação. Este é um modelo que inclui vários detalhes diferentes de vários tamanhos e é utilizado para avaliar a qualidade e precisão dimensional da impressão, conforme ilustrado na Figura 31.

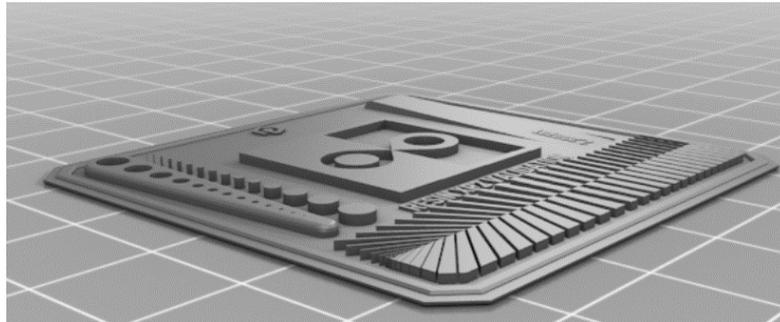


Figura 31 – Modelo de validação para impressão 3D. Fonte: (ULTIMAKER THINGVERSE, 2021)

Para os parâmetros de impressão foi utilizado como base o processo de impressão da 3D cure e também a recomendação de parâmetros pré-definidos no fatiador chitubox para a impressora elegoo mars 2 Pro. Os ajustes finos podem ser feitos posteriormente, baseados nos resultados obtidos nesta impressão.

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

- Plataforma desnivelada, FEP frouxo;
- Presença de resíduos sólidos no tanque;

Durante o processamento foram observados defeitos, como falhas, desalinhamento entre camadas no corpo de prova, devido a plataforma estar desnivelada e o FEP frouxo. Na Figura 32 (b) pode-se observar o problema de desalinhamento entre camadas. Para a resolução desse problema foi necessário recalibrar a impressora garantido um alinhamento correto entre a tela de LCD e a plataforma, e manter o FEP sempre bem esticado, para que mantenha as camadas sempre muito bem alinhadas como demonstrado na Figura 32 (a).

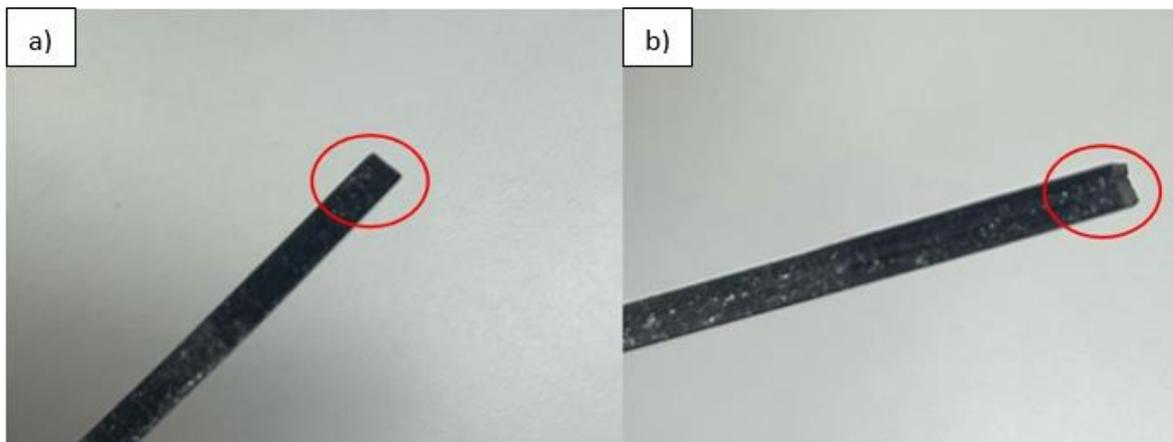


Figura 32 – Desalinhamento entre camadas (a) camadas alinhadas (b) Falha de desalinhamento entre camadas. Fonte: (Autoria Própria)

Na Figura 33 foi observado também a delaminação entre as camadas no PLA reforçado com 10% de microcelulose, relacionados provavelmente com a presença excessiva de resíduos sólidos no tanque, para isso foi necessário agitar a resina junto a microcelulose que estava no tanque antes da impressão, a agitação foi realizada manualmente.

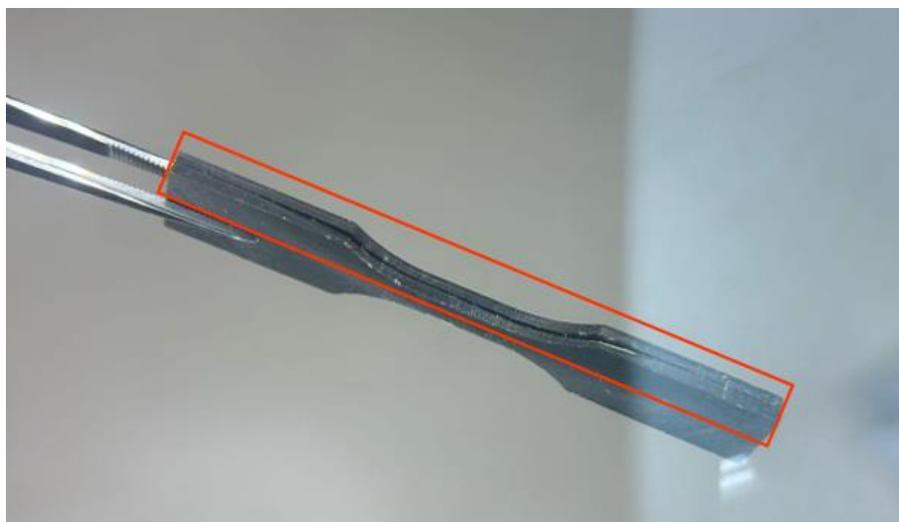


Figura 33 – Falha de delaminação entre camadas. Fonte: (Autoria Própria)

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA MCC, PLA PURO E DOS COMPÓSITOS (PLA+MCC)

5.2.1 Ensaios Mecânicos

5.2.1.1 Resistência à tração

Os resultados mecânicos de resistência à tração dos corpos de provas impressos encontram-se na Tabela 10 e na Figura 34. De acordo com a tabela 10 e a Figura 34 os valores da resistência à tração média utilizando o PLA como referência, evidenciam um aumento significativo dessa propriedade nos compósitos com microcelulose cristalina. A amostra C2 (3% de MCC) destacou-se como a de melhor desempenho, apresentando um aumento de 23,80% na tensão à tração média em relação ao PLA puro. Por outro lado, a amostra C4 (10,00% MCC) apresentou o menor incremento, com um aumento de apenas 4,10%. Para as amostras intermediárias, C1 (1% MCC) e C3 (5% MCC), os aumentos na tensão à tração foram de 4,30% e 11,33%, respectivamente, quando comparados ao PLA puro.

Tabela 10 – Resistência à tração em MPa aplicada no ensaio de tração do PLA e dos compósitos (PLA+MCC)

Amostra	Média	Mediana	Desv. Pad
PLA PURO	19,50	20,25	1,84
C1 (1,00%)	20,34	20,35	1,10
C2 (3,00%)	24,15	23,98	2,08
C3 (5,00%)	21,71	22,24	3,38
C4 (10,00%)	20,30	10,75	1,50

Fonte: (Autoria Própria)

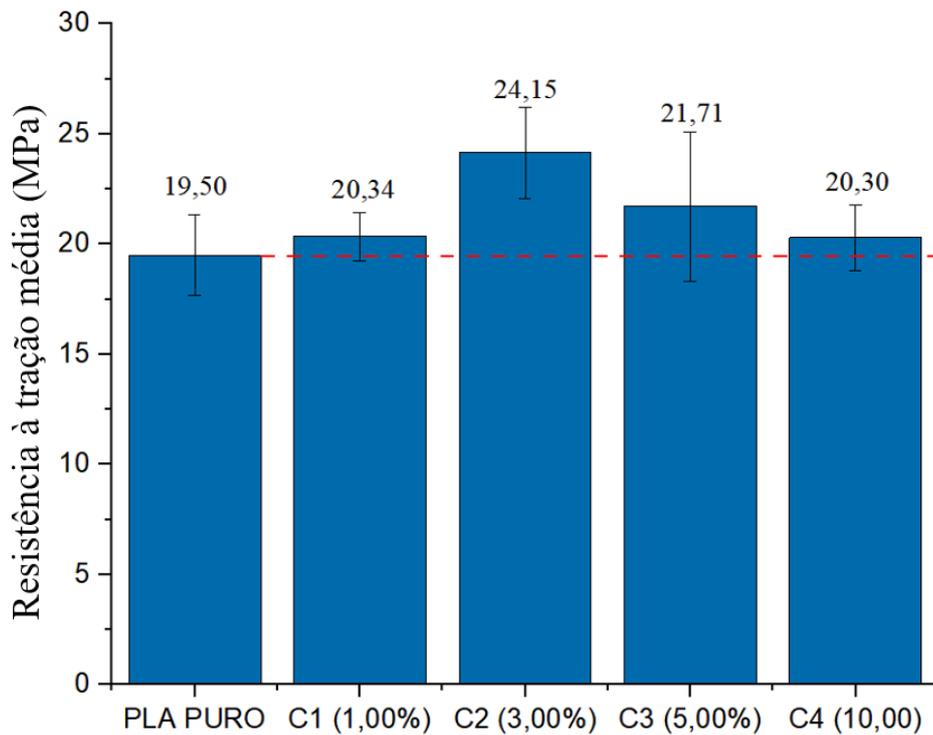


Figura 34 – Resistência à tração média em MPa no ensaio de tração do PLA e compósitos (PLA+MCC). Fonte: (Autoria Própria).

O desempenho inferior da amostra C4 pode estar associado a uma dispersão inadequada da Microcelulose Cristalina (MCC) na matriz de PLA. Esse resultado pode ocorrer devido a formação de aglomerados de microcelulose que não se dispersam uniformemente ao longo da matriz polimérica (CAMPOS, 2022). Esses aglomerados podem atuar como pontos de concentração de tensões, comprometendo assim a resistência à tração do compósito. Segundo Santos (2012), uma dispersão inadequada da microcelulose cristalina reduz a interação entre a matriz e o reforço, impactando negativamente o desempenho mecânico do material. Além disso, Santos (2020) em seus estudos observou que em materiais compósitos com altos teores de celulose, a tensão à tração pode diminuir devido a dispersão ruim e a formação de aglomerados. Isso evidencia a existência de uma quantidade ideal para o reforço incorporado na matriz, já que, acima desse limite, os efeitos adversos, como falhas na interface e concentração de tensões, superam os benefícios esperados do reforço. Resultados semelhantes foram encontrados por Qian et al., (2016) ao avaliar o compósito de PLA com adição de fibras de bambu ultrafino em concentrações variando 0% a 30% em massa. Os autores verificam que tanto a resistência a tração quanto o alongamento na ruptura foram relativamente menores à medida que bambu foi adicionado na matriz de PLA. Essa redução foi atribuída à fraca adesão interfacial entre as

fibras de bambu e a matriz de PLA, devido à natureza hidrofílica das fibras e hidrofóbica do polímero, o que pode prejudicar a transferência da carga,

Costa (2022) em seu estudo envolvendo compósito de fibra de Taquara-lixá em matriz de PLA observou que houve uma redução na resistência à tração à medida que a quantidade da fibra aumentou. Os resultados mostraram que, com o aumento do teor de fibras de 10 até 30% em massa, há uma progressiva redução da resistência do compósito à tração comparado ao PLA puro, pode-se atribuir os resultados à fraca interação da matriz-fibra pela ausência de agentes de acoplamento e pelo tipo de processamento aplicado, pois durante a fabricação tanto na homogeneização quanto na moagem reduziu-se o comprimento inicial da fibra. De forma semelhante, no presente estudo, verificou-se que a formulação com 10% de MCC apresentou menor resistência à tração quando comparada aos compósitos contendo 3% e 5% de MCC, indicando que o excesso de carga também comprometeu o desempenho mecânico, possivelmente devido à formação de aglomerados, má dispersão e falhas na interface matriz-partícula.

A presença de celulose em matrizes apolares, em função da sua característica altamente polar, pode conduzir a alguns problemas relativos à baixa compatibilidade interfacial, baixa resistência/barreira à água e a ocorrência de agregados de partículas pela formação de ligações de hidrogênio (FREIRE, 2008). Estudos mostram que no caso do PLA, compostos naturais contendo celulose, como a madeira, aumentam o módulo elástico e diminuem a resistência a tração do material. Esse fato possivelmente ocorre devido a fraca afinidade química entre matriz e carga, uma vez que o PLA é apolar e celulose é polar (SPOHR, 2021).

Como há um percentual de partículas com maior área de superfície do que outras, estas tendem a ter mais facilidade de formar aglomerados entre si. Isso acontece porque essas partículas podem ter maior facilidade de interagir entre si do que com a superfície apolar/hidrofóbica do polímero (RAMESH et al., 2022).

Na Tabela 11 e na Figura 35 estão os valores das médias do módulo de elasticidade do PLA puro e dos compósitos. Os dados evidenciam um aumento progressivo no módulo de elasticidade dos compósitos C1 (1,00%), C2 (3,00%), C3 (5,00%) e C4 (10,00%) em comparação ao PLA puro. O maior incremento foi registrado na amostra C4 (10,00%), com um módulo de elasticidade 38,53% superior ao PLA. A amostra C2 (3,00%) também se destacou, com um aumento de 32,11% em relação ao PLA puro. Para as amostras C1 (1% MCC) e C3 (5% MCC), os aumentos foram de 6,88% e 27,98%, respectivamente.

Tabela 11 – Módulo de Elasticidade em GigaPascal (GPa) obtidos no Ensaio de Tração do PLA puro e dos compósitos (PLA+MCC)

Amostra	Média ± D.P.	Mediana
PLA PURO	2,18 ± 0,14	2,21
C1 (1,00%)	2,33±0,14	2,14
C2 (3,00%)	2,88±0,18	2,81
C3 (5,00%)	2,79±0,24	2,82
C4 (10,00%)	3,02±0,23	2,93

Fonte: (Autoria Própria)

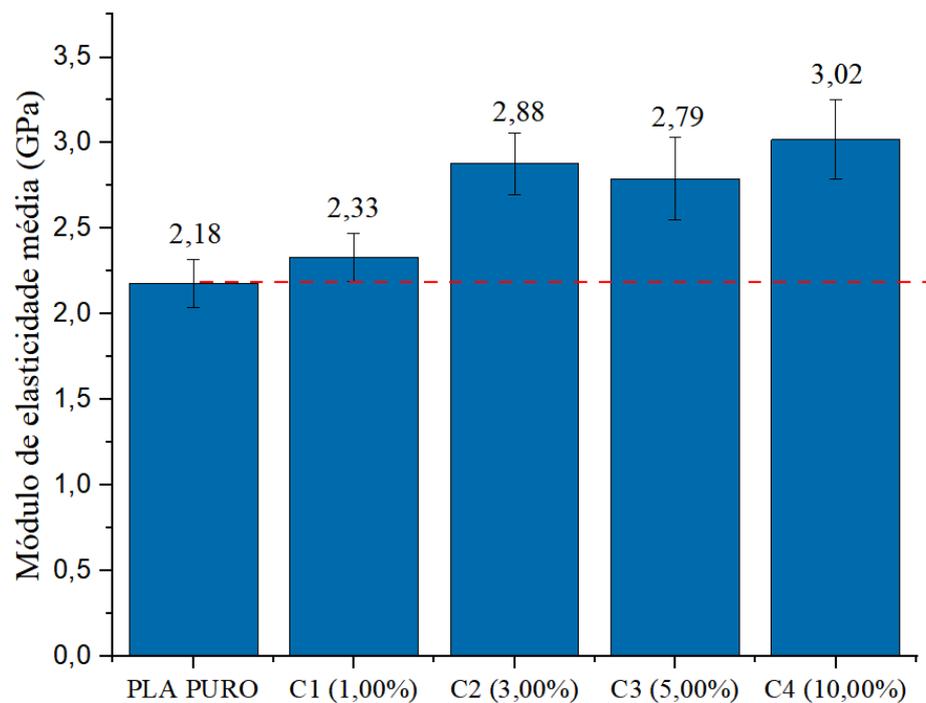


Figura 35 – Módulo de elasticidade em GPa no ensaio de tração do PLA e compósitos (PLA+MCC). Fonte: (Autoria Própria)

Esse aumento na rigidez pode ser explicado pela própria natureza da microcelulose cristalina. Esta apresenta uma estrutura cristalina altamente ordenada resultando em um módulo de elasticidade elevado. Quando a MCC é incorporada ao PLA, ela atua como um reforço mecânico, transferindo parte das tensões aplicadas ao material para suas fibras. Isso ocorre porque as fibras de microcelulose, por serem mais rígidas que a matriz polimérica, suportam uma parcela maior da carga, reduzindo a deformação da matriz de PLA e, conseqüentemente aumentando a rigidez global do compósito (MATOS, 2022; MAZZINI, 2013).

Suryanegara (2020) observou resultados semelhantes ao estudar biocompósitos de celulose microfibrilada e poliácido lático (PLA). O autor relatou que a adição de celulose ao PLA puro levou a um aumento no Módulo de Elasticidade, reforçando a matriz polimérica. Da mesma forma, Grassi (2001) destacou com a incorporação de uma segunda fase cristalina, como a celulose, em uma matriz de polímero melhora não apenas a rigidez, mas também a tenacidade do material. Isso ocorre porque a fase cristalina funciona como uma "armadura interna", que fortalece a estrutura da matriz e aumenta sua capacidade de resistir a forças externas.

Na Figura 36, observa-se os corpos de prova dos compósitos (PLA+MCC) após a ruptura no ensaio de tração. Pela figura observa-se de maneira geral, que a zona onde ocorreu a ruptura, em alguns casos foi longe da região central, entretanto a maioria ocorreu na região central e apresentaram baixo alongamento. Isso pode ser atribuído à natureza rígida do PLA, que é uma matriz polimérica relativamente frágil, e à contribuição da microcelulose, que aumenta ainda mais a rigidez do material (GHOSH et al., 2010).

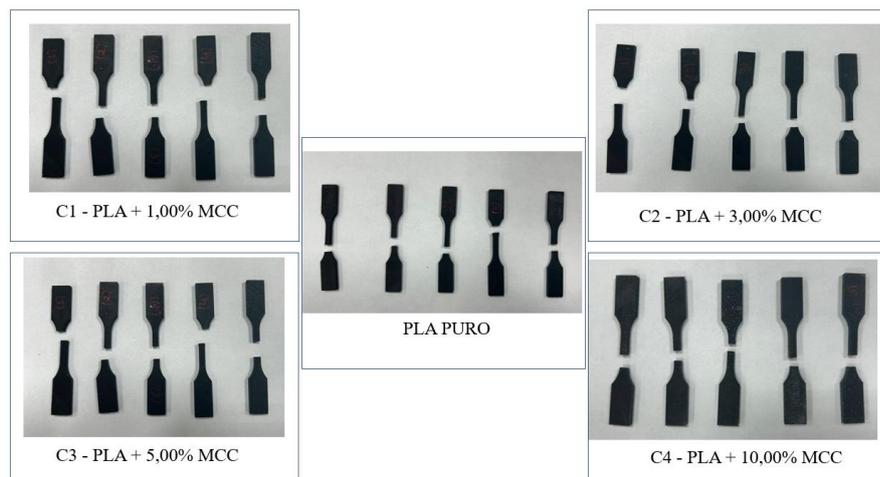


Figura 36 – Corpos de prova após o rompimento no ensaio de tração. Fonte: (Autoria Própria)

5.2.1.2 Dureza Shore D

Os resultados obtidos no ensaio de Dureza Shore D para o PLA puro e para os compósitos em diferentes concentrações estão Tabela 12 e na Figura 37. É possível perceber que o valor de dureza aumenta à medida que a concentração de carga da microcelulose também aumenta. A amostra C1 com a adição de 1% de microcelulose cristalina (MCC) ao PLA apresentou um aumento de 6,75% na dureza em relação ao PLA puro. Isso é significativo, especialmente considerando uma quantidade tão pequena de aditivo. Para as amostras C2 (3%

MCC), C3 (5% MCC) e C4 (10% MCC) o aumento na dureza em relação ao PLA sem adição de microcelulose foi de 7,39%, 10,66% e 15,57%, respectivamente.

Tabela 12 – Dureza Shore D das amostras de PLA puro e dos compósitos (PLA+MCC)

Amostra	Média ± D.P.	Mediana
PLA PURO	73,72 ± 0,30	74,50
C1 (1,00%)	78,70±0,55	78,70
C2 (3,00%)	79,17±0,27	70,16
C3 (5,00%)	81,58±0,88	81,58
C4 (10,00%)	85,20±0,23	85,20

Fonte: (Autoria Própria)

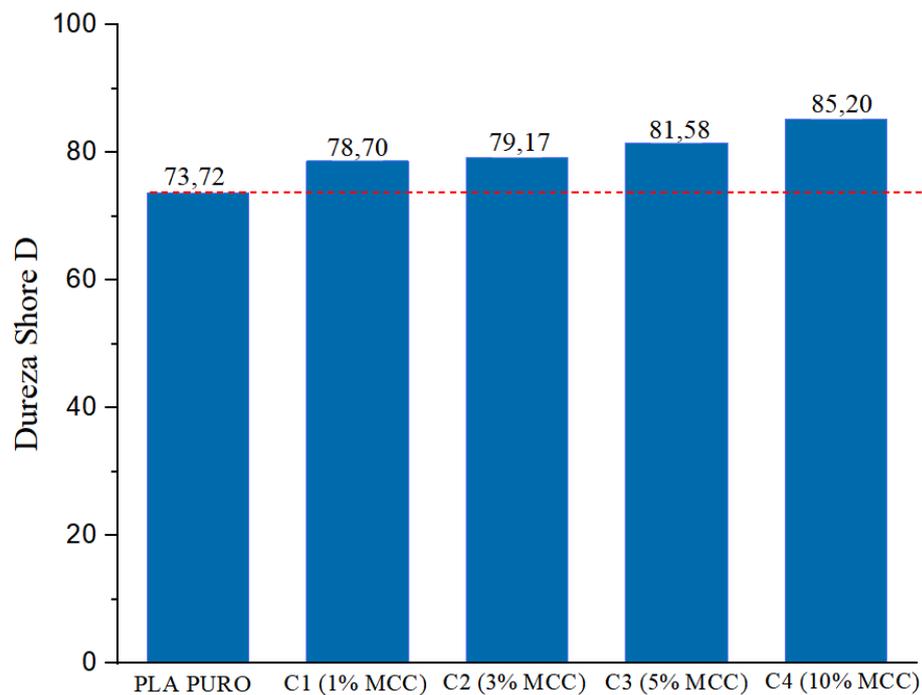


Figura 37 – Dureza Shore D das amostras estudadas, PLA puro e PLA com micropartículas de celulose. Fonte: (Autoria Própria)

O acréscimo na porcentagem de MCC gera um aumento contínuo na dureza do material. Isso ocorre porque a MCC, sendo um material cristalino e rígido, melhora a resistência da matriz do PLA (SURYANEGARA, 2020). A dureza máxima foi observada na amostra C4,

com 10% de MCC, sugerindo que maiores quantidades de MCC continuam a reforçar o material, portanto a MCC funciona como um reforço na matriz polimérica do PLA, distribuindo melhor as tensões superficiais aplicadas (Mazzini, 2013).

Na Tabela 13 está o valor médio geral da dureza Shore D para os 5 corpos de prova analisados. Comparando o valor médio geral de dureza na Tabela 13 com o valor de cada compósito e do PLA puro como mostrado na Tabela 12 observa-se que as amostras C3 (5% MCC) e C4 (10% MCC) apresentaram valores de dureza Shore D acima da média do estudo. Aumentos mais expressivos são observados especialmente a partir de 5%, possivelmente devido a uma melhor interação e reforço na matriz de PLA.

Tabela 13 – Estatísticas realizadas para o ensaio de dureza shore D das amostras estudadas

Variável	Amostragem	Média	DesvPad	Mediana	Mínimo	Máximo
Média	25	79,67	4,71	81,00	69,90	87,10

Fonte: (Autoria Própria)

A pesquisa de Mazzini (2013) mostra comportamento semelhante ao incorporar fibras de cana-de-açúcar ao PLA, o que indica que reforços naturais tendem a melhorar as propriedades mecânicas do compósito. Isso ocorre porque materiais naturais, como celulose ou madeira, possuem alta rigidez. A análise de Spohr et al. (2021) confirma essa característica, mas também destaca o limite superior dessa melhoria: concentrações muito altas (20% de pó de madeira) podem levar à formação de aglomerados e espaços vazios, que comprometem as propriedades mecânicas.

Portanto, os resultados indicaram que a incorporação de microcelulose cristalina ao PLA tende melhorar progressivamente a dureza do compósito, no entanto, até possivelmente a um dado limite pois como informado pela literatura a dispersão inadequada ou a formação de aglomerados começa a comprometer as propriedades mecânicas

5.2.2 Química

5.2.2.1 Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) da Microcelulose Cristalina (MCC)

Sabe-se que a molécula de MCC tem um arranjo linear de unidades de D – glicose conectadas por ligação $\beta - 1,4$: $[C_6H_{10}O_5]_n$ e possui muitos grupos hidroxílicos disponíveis para participarem no encadeamento de hidrogênio entre as cadeias moleculares de celulose adjacente (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2013). Para confirmar a presença desses elementos

químicos foi realizado a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Durante a medição foram focadas em diferentes áreas e os picos correspondentes dos elementos, como mostrado na Figura 38.

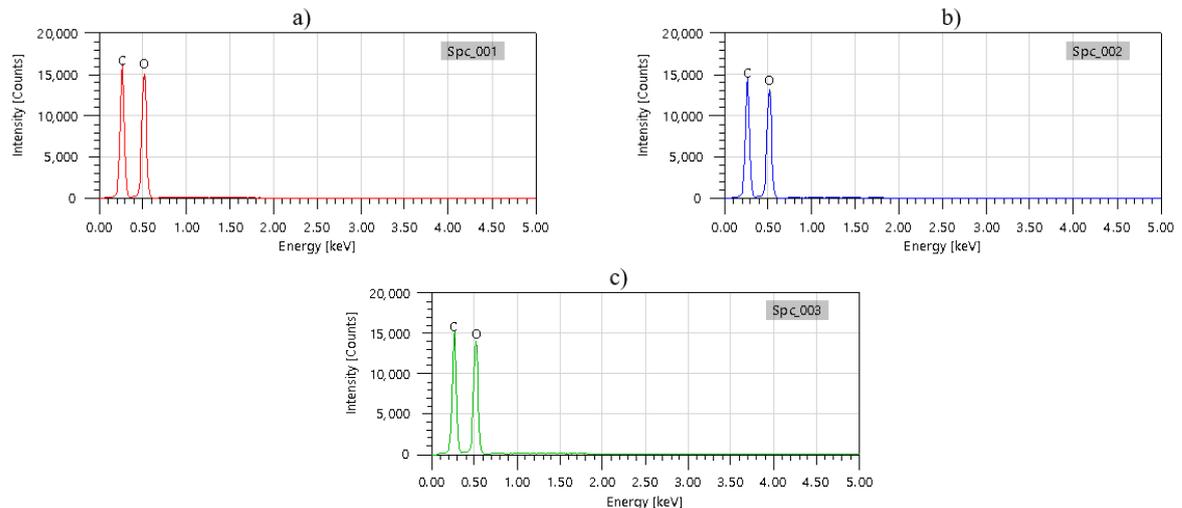


Figura 38 – Espectros de EDS referente a microcelulose a) Espectro 1; b) Espectro 2; c) Espectro 3. Fonte: (Autoria Própria)

Conforme apresentado na Figura 38, a análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) revelou a presença predominante de Carbono (C) e Oxigênio (O), elementos característicos da estrutura da Microcelulose (MCC).

De acordo com a Tabela 14, o Espectro 1 (Figura 38a), as quantidades de Carbono e Oxigênio foram de 51,61% e 48,39%, respectivamente, enquanto no Espectro 2 (Figura 38b), os valores obtidos foram 52,51% para carbono e 47,49% para oxigênio, no Espectro 3 (Figura 38c) os valores encontrados foram 52,13% para o carbono e 47,87% para o oxigênio, todos expressos em % atômica. A média geral das análises resultou em 52,08% de carbono e 47,92% de oxigênio, valores expressos em porcentagem atômica.

O alto teor desses elementos é esperado, pois a MCC é um material orgânico composto por unidades repetitivas de D-glicose ($[C_6H_{10}O_5]_n$), cuja estrutura química é predominantemente formada por ligações carbono-oxigênio. A presença de oxigênio pode ser atribuída aos grupos hidroxila (-OH) da celulose, que desempenham um papel fundamental nas interações intermoleculares, como a formação de ligações de hidrogênio (PARIZE, 2016; FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2013). Dessa forma, os resultados confirmam a composição esperada da MCC e indicam a ausência de contaminação nas amostras analisadas.

Detalhes dos três espectros EDS dos valores medidos em % atômica e em peso estão listados na Tabela 14.

Tabela 14 – Valores em % atômica e em peso da microcelulose cristalina focadas em três áreas distintas

Microcelulose Cristalina	Carbono (C)		Oxigênio (O)	
	Peso (%)	Atômico (%)	Peso (%)	Atômico (%)
Espectro 1	44,46±0,08	51,61±0,10	55,54±0,19	48,39±0,17
Espectro 2	45,36±0,09	52,51±0,10	54,64±0,20	47,49±0,18
Espectro 3	44,98±0,09	52,13±0,10	55,02±0,20	47,87±0,17
Média	44,933	52,083	55,067	47,917

Fonte: (Autoria Própria)

5.2.2.2 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 39 pode-se observar os espectros de FTIR dos grupos funcionais para a amostra de microcelulose cristalina, PLA puro e para os compósitos (PLA+MCC). O primeiro pico identificado foi a banda de 1027 cm^{-1} para o espectro da microcelulose cristalina, atribuído ao alongamento C-O devido possivelmente as forças de vibração de C-O e ao movimento de vibrações de C-H da presente na celulose (SILVA, 2022). Outras bandas de celulose e hemicelulose apareceram por volta de 1169 cm^{-1} e 1321 cm^{-1} , referentes, respectivamente, à agitação CH_2 e vibração de valência de ligações C–O (KOSTRYUKOV et al., 2023). Outro pico observado na amostra em torno de 1428 cm^{-1} é em virtude as vibrações esqueléticas aromáticas combinadas com C-H na deformação plana (XU et al., 2013).

Os picos observados na faixa de número de onda de $3300 - 2888\text{ cm}^{-1}$ é a característica para esticar a vibração das ligações OH e CH em polissacarídeos (CASTRO et al., 2023). O pico largo em 3330 cm^{-1} é característico para esticar a vibração do grupo hidroxila em polissacarídeos (RAMBO et al., 2020). Este pico inclui também vibrações de ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares na celulose. A banda em 2888 cm^{-1} é atribuído à vibração de estiramento CH de todos os constituintes de hidrocarbonetos em polissacarídeos (POPESCU et al, 2011).

Essas bandas identificadas na amostra da microcelulose são similares com as informações reportadas pela literatura, como no trabalho conduzido por Suryanegara e sua equipe (SURYANEGARA; KUSUMANINGRUM; ZALESTI, 2020) que também observaram

os mesmos picos nas suas amostras, confirmando que o produto utilizado, de fato corresponde ao material celulósico.

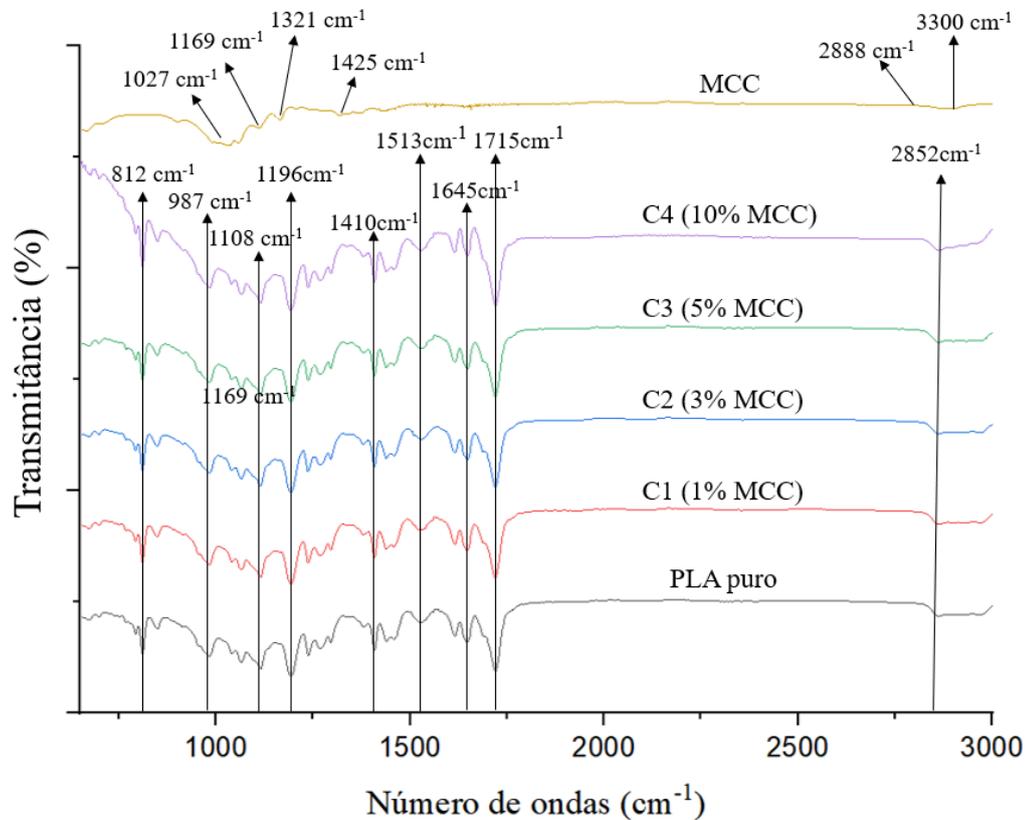


Figura 39 – Espectro vibracional de absorção no infravermelho (FTIR) obtido para a microcelulose Cristalina, PLA Puro e compósitos (PLA+MCC). Fonte: (Autoria Própria)

Na Figura 39 e na Tabela 15 estão representados os espectros de FTIR obtidos para o PLA puro e os compósitos PLA/MCC em diferentes concentrações. Foram identificados picos referentes as fases cristalinas e amorfas do PLA demonstradas pelas bandas presentes nos números de onda de 812 cm^{-1} (devido à deformação da ligação C=O) e 987 cm^{-1} (devido ao estiramento C-COO), respectivamente (BARTOLOMEI, 2016).

O estiramento simétrico do COC está presente em dois picos, localizados em 1108 e 1196 cm^{-1} , que também foram observados por Da Silva (2019). Para as bandas de 1410 , 1513 e 1645 cm^{-1} é atribuída a vibração CH(CH₃), e o pico presente na região de 1715 cm^{-1} é referente ao estiramento do grupo éster C=O que pode confirmar a presença do grupo metacrilato. Bandas foram observadas no número de onda em torno de 2852 cm^{-1} , caracterizando o PLA devido à presença do grupamento C-CH₃. A vibração correspondente ao CH(CH₃) aparece no número de onda próximo a 1410 cm^{-1} . Além disso, uma banda relacionada ao estiramento C=O

foi identificada em aproximadamente 1196 cm^{-1} , também associada à estrutura do PLA (DA SILVA, 2019).

Tabela 15 – Atribuição das bandas de FTIR do PLA puro e dos compósitos PLA/MCC com identificação dos respectivos grupos funcionais

Número de Onda (cm^{-1})	Atribuição	Referência
812	Deformação da ligação C=O (fase cristalina do PLA)	Bartolomei (2016)
987	Estiramento C–COO (fase amorfa do PLA)	Bartolomei (2016)
1108	Estiramento simétrico do grupo COC	Da Silva (2019)
1196	Estiramento simétrico do grupo COC / Estiramento C=O	Da Silva (2019)
1410, 1513 e 1645	Vibração CH(CH ₃)	Da Silva (2019)
1715	Estiramento do grupo éster C=O (grupo metacrilato)	Bartolomei (2016)
2852	Estiramento do grupamento C–CH ₃ (estrutura do PLA)	Da Silva (2019)

A análise de FTIR realizada nos compósitos em diferentes concentrações de microcelulose (0, 1%, 3%, 5% e 10% MCC), exibiram grupos funcionais semelhantes entre si, com picos localizados nos mesmos intervalos de onda.

Ao comparar as amostras, conclui-se que não houve o surgimento de novos picos nem a diminuição dos picos existentes em decorrência do processamento do PLA. Esse mesmo resultado foi obtido por Bartolomei (2016) ao processar PLA com a adição de nanocelulose cristalina ao material. Isso indica que não ocorreram mudanças significativas na estrutura química ou nas ligações funcionais da amostra. A ausência de alterações no espectro sugere que não houve interações químicas fortes, como a formação de novas ligações covalentes, ocorrendo apenas interações físicas, como forças de Van der Waals.

Como foi observado nos estudos de Quian (2016) onde os espectros de FTIR dos biocompósitos foram basicamente consistentes com os do PLA e não ocorreu transferência de pico de absorção. Matos (2022) também obteve resultados semelhantes ao processar

nanocelulose com PLA, ao fazer comparação entre as amostras pode-se afirmar que não houve o surgimento de novos picos ou diminuição dos picos já existentes.

5.2.2.3 Difração de Raios X (DRX)

As curvas de DRX obtidas a partir da análise da microcelulose cristalina (MCC) estão representadas na Figura 40. Na Figura 41, estão representados os planos traçados na célula unitária monoclinica atribuída a estrutura cristalina da MCC. Esses aspectos foram analisados e identificados por meio do Crystallographic Information File (CIF), através do software Vesta, que oferece as informações cristalográficas essenciais para determinar a estrutura do cristal.

As curvas de DRX mostram os picos característicos da estrutura cristalina da celulose do tipo I (MESQUITA, 2012). O pico de maior intensidade foi observado em torno de $2\theta = 26,27^\circ$, correspondente ao plano (0 0 2) (Figura 41a). Além disso, um pico menos acentuado foi identificado em $2\theta = 17,84^\circ$, referente ao plano (-1 0 1) (Figura 41b), e um pico bem definido em $2\theta = 40,43^\circ$, associado ao plano (0 4 0) (Figura 40c) (BRENES, 2021).

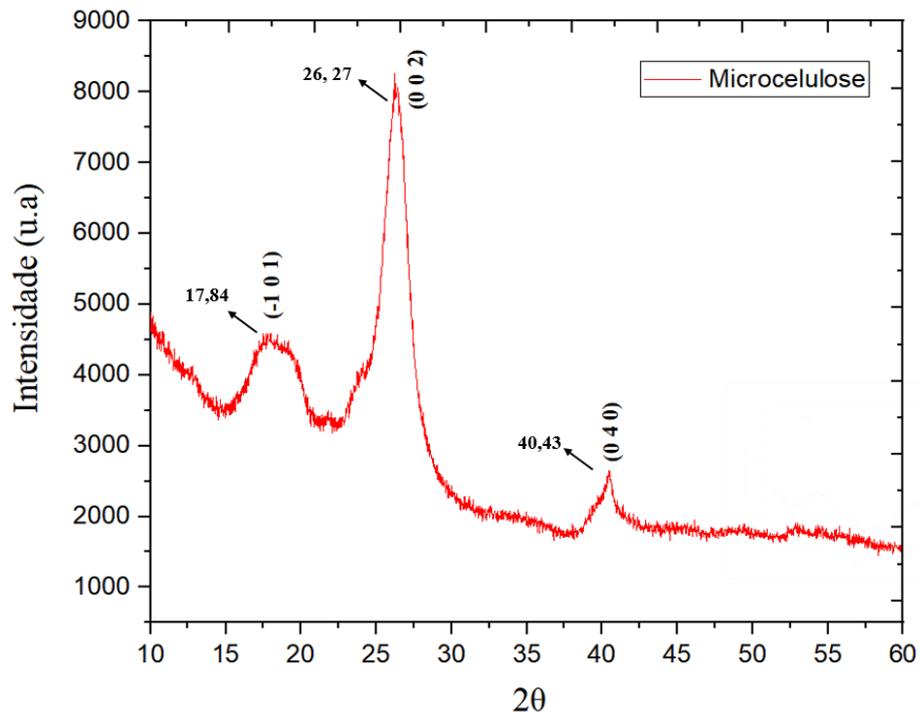


Figura 40 - Curvas de DRX da microcelulose cristalina. Fonte: (Autoria Própria)

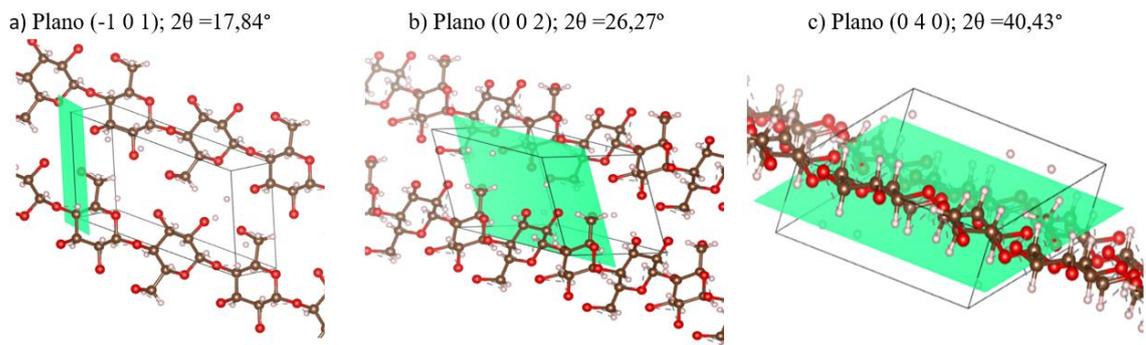


Figura 41 – Planos cristalográficos – a) Plano (-1 0 1); $2\theta = 17,84^\circ$; b) Plano (0 0 2); $2\theta = 26,27^\circ$; c) Plano (0 4 0); $2\theta = 40,43^\circ$. Fonte (Autoria Própria)

Resultados semelhantes foram identificados por Jesus (2019) ao estudar a Microfibrila de Celulose (MFC) extraída da fibra de curauá, onde foram registrados picos principais em $2\theta = 22,9^\circ$ e $2\theta = 15,2^\circ$. Da mesma forma, Mendes (2023) em sua pesquisa observou picos de Difração de Raios X da Microcelulose Cristalina (MCC), encontrando reflexões típicas associadas as fases cristalinas da celulose em $2\theta = 17,06^\circ$, $2\theta = 26,22^\circ$ e $2\theta = 40,26^\circ$.

No estudo de Matos (2022), foram observados picos semelhantes na amostra de celulose microfibrilada, incluindo um pico em $2\theta = 22,5^\circ$. Além disso, um pico característico da celulose foi identificado em $2\theta = 15,2^\circ$.

A partir das curvas obtidas, foi possível calcular o Índice de Cristalinidade (I_c) pelo método de subtração do halo amorfo, conforme descrito por OH et al. (2005). A Figura 42 ilustra a modificação da linha base da curva e as áreas utilizadas para o cálculo do I_c .

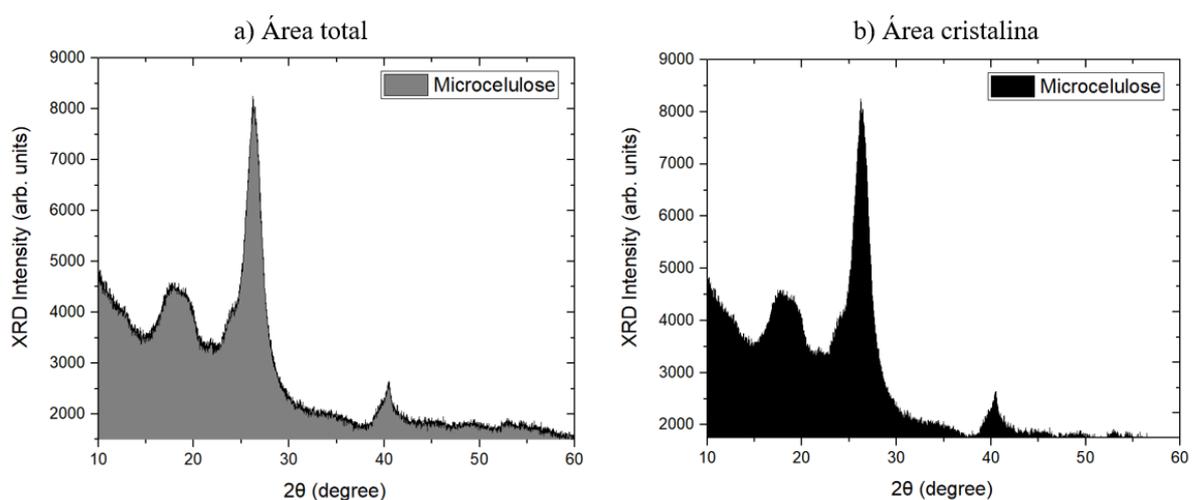


Figura 42 – Modelo de Curvas utilizadas para calcular o I_c . Fonte: (Autoria Própria)

Na Tabela 16 tem-se os índices de cristalinidade calculados a partir das curvas de difração de raios X (DRX) utilizando a Equação 1. Os resultados indicam que o Índice de

Cristalinidade (I_c) da microcelulose analisada foi de 40,54%, o que sugere um equilíbrio entre regiões cristalinas e amorfas presentes na estrutura da microcelulose cristalina.

Resultados semelhantes foram obtidos por Mendes (2023), que encontrou um I_c de 44,90% para a Microcelulose Cristalina (MCC), demonstrando que a cristalinidade pode variar ligeiramente dependendo do método de extração e purificação adotado.

No estudo de Jesus (2019), a microcelulose obtida a partir da fibra de curauá apresentou um Índice de cristalinidade superior, atingindo 50,75%. Esse valor mais elevado pode estar relacionado à origem da biomassa utilizada ou até mesmo as condições de processamento, que podem favorecer a remoção de frações amorfas, resultando em um material mais cristalino. O IC encontrado para a microcelulose está dentro da faixa encontrada para celulose de árvores que apresentam cristalinidade em torno de 40% e semelhante ao encontrado para materiais lignocelulósicos (32 – 43%) (SILVA et al., 2009; ADEL et al., 2010). O IC encontrado para MCC é próximo ao encontrado para a casca de mandioca (41%), folhas de dendê (45,5%) (YU et al., 2020; HUSSIN et al., 2020).

Tabela 16 – Índice de Cristalinidade da Microcelulose Cristalina

Amostra	Área total (u.a)	Área da região cristalina (u.a)	Índice de cristalinidade (%)
MCC	137975,2877	Pico 1	22651,21465
		Pico 2	25924,43654
		Pico 3	7361,273009
		Total	55936,92419
			40,54%

Fonte: (Autoria Própria)

A Figura 43 apresenta as curvas obtidas por DRX para PLA puro, cuja estrutura semicristalina está associada ao sistema ortorrômbico. Dois picos característicos do PLA puro são detectados em $2\theta = 16,65^\circ$ e $21,44^\circ$, indicando estado semicristalino do material. O pico mais intenso é o $2\theta=21,44^\circ$ referente ao plano (2 1 0) (Figura 44), quanto mais intenso o pico, mais considerável é a cristalinidade do material (PIVSA-ART; PIVSA-ART, 2020).

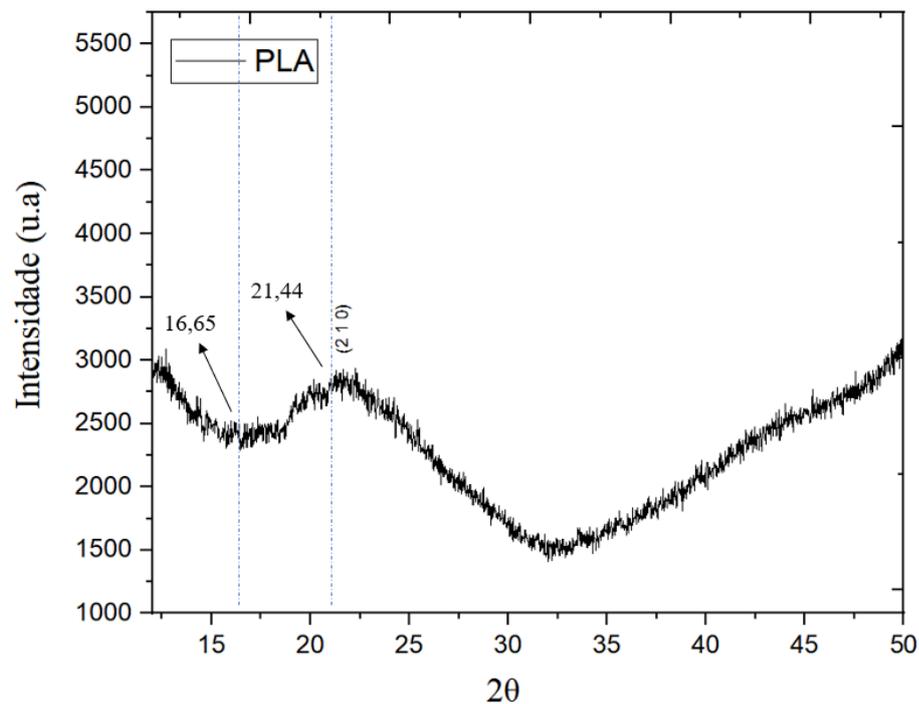


Figura 43 – Difratograma de DRX do PLA puro. Fonte (Autoria Própria)

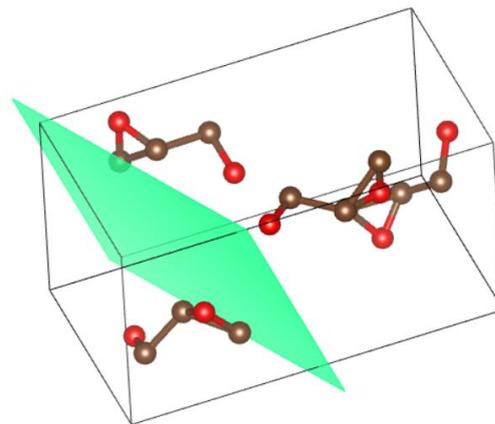


Figura 44 – Plano (2 1 0); $2\theta = 21,44^\circ$. Fonte: (Autoria própria)

Matos (2022), também encontrou picos semelhantes, em um fio produzido apenas com PLA. Foram observados três picos: $2\theta = 16,7^\circ$, $2\theta = 30,9^\circ$, $2\theta = 32,7^\circ$. Os demais fios apresentaram apenas o pico por volta de $2\theta = 16,0^\circ$ que corresponde à fase α do cristal de PLA

PIVSA-ART (2020) encontrou em seus estudos, os picos característicos do PLA puro detectados em $2\theta = 16,4^\circ$ e $22,6^\circ$, indicando a característica amorfa do material. O PLA apresenta uma natureza amorfa e pode ser considerado um material com fase semicristalina (MATHEW; OKSMAN; SAIN, 2005).

Na Figura 45 apresenta as curvas obtidas por DRX para os materiais compósitos em diferentes concentrações de microcelulose (1%, 3%, 5% e 10% MCC). Nota-se que alguns picos

se mantiveram semelhantes aos obtidos para o PLA puro. Foram observados três picos: $2\theta = 16,56^\circ$, $2\theta = 22,58^\circ$, e o pico $2\theta = 33,56^\circ$ que surgiu para os materiais compósitos de 1%, 3%, 5% e 10% MCC.

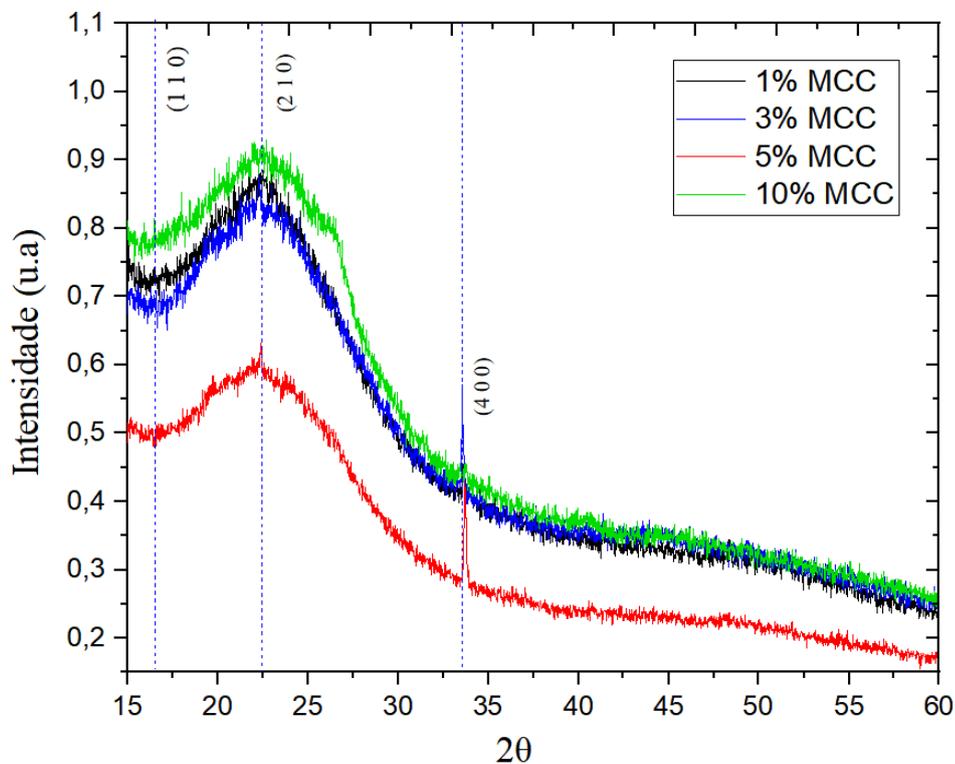


Figura 45 – Difratograma de DRX dos compósitos em diferentes concentrações de MCC.

Fonte: (Autoria Própria)

No entanto, a intensificação do pico em $2\theta = 33,56^\circ$ nas amostras com MCC, pode estar relacionado a uma contribuição da própria microcelulose que possui uma estrutura cristalina distinta da do PLA. No estudo de Matos (2022) foi identificado um pico no difratograma em $2\theta = 32,7^\circ$ para compósitos de PLA com celulose microfibrilada, um valor bastante próximo ao pico de $33,56^\circ$ observado nos compósitos de PLA com microcelulose cristalina (MCC) desta pesquisa. Esse pico pode estar relacionado à intensificação da cristalinidade do material ou à formação de uma nova fase cristalina. Esse dado reforça a hipótese de que a microcelulose atua como um agente nucleante, promovendo uma maior organização na matriz polimérica do PLA, especialmente em concentrações mais elevadas de MCC (SANTOS, 2013).

Além disso, Zhou (2006) e sua equipe realizaram estudos sobre a estrutura cristalina do PLA puro, identificando picos no difratograma que foram atribuídos aos cristais da fase β . Eles observaram um pico em $2\theta = 16^\circ$ característico da fase amorfa do PLA, além de picos próximos

a 26° e 33°, que são tipicamente associados à fase cristalina β do PLA. Esses resultados são relevantes, pois sugerem que o PLA possui diferentes tipos de cristais dependendo da sua estrutura e condições de processamento.

Com base nisso, pode-se levantar a hipótese de que, com a adição de microcelulose, pode ocorrer uma modificação na formação ou na proporção dessas fases cristalinas do PLA, incluindo a fase β . A microcelulose pode interferir diretamente no crescimento e arranjo das cadeias poliméricas do PLA, favorecendo o desenvolvimento de cristais em determinadas orientações, o que explicaria a intensificação do pico em 33,56°.

5.2.3 Morfológica

5.2.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da MCC

Na Figura 46 podem ser visualizadas as micrografias da MCC em pó obtidas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Nas observações das imagens do MEV é notável uma estrutura morfológica irregular e rugosa que a MCC apresenta em sua forma microcristalina e em pó. Segundo Santos e Tavares (2012) a microcelulose apresenta uma grande variedade de tamanhos e formas, sendo a maioria delas de perfil alongado.

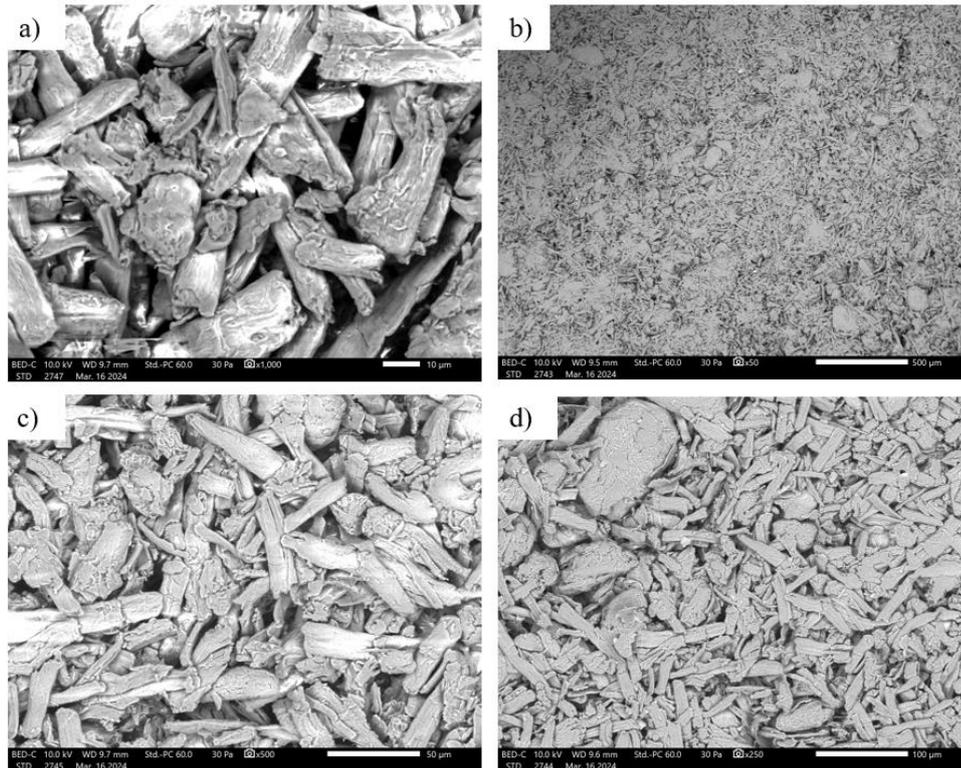


Figura 46 – MEV da MCC em pó (a) MCC em pó na ampliação fotográfica 1000x (b) MCC em pó na ampliação fotográfica 50x (c) MCC em pó na ampliação fotográfica 500x (d) MCC em pó na ampliação fotográfica 250x. Fonte: (Autoria Própria)

A maior ampliação das imagens revela que muitas dessas partículas são compostas de pequenos feixes de fibras de celulose. Isso ocorre, pois há uma tendência de partículas de celulose microcristalina sofrerem auto agregação em função da presença de grupos hidroxila em sua superfície (SANTOS e TAVARES, 2012).

Nota-se que a microcelulose apresenta superfície rugosa devido a provável remoção da lignina, da hemicelulose e outras impurezas que envolviam e mantinham as fibrilas unidas, removidas durante o processo de hidrólise ácida no qual são submetidas (BRÍGIDA *et al.*, 2010). A MCC é derivada da alta qualidade da polpa da madeira por hidrólise ácida para que, assim que se remover as regiões amorfas possibilite os agregados de cristais de celulose (CHAERUNISA *et al.*, 2019). Contudo, observa-se que de forma geral, a microcelulose, possui forma irregular, possibilitando uma variedade de formatos e características em uma mesma amostra.

5.2.3.2 Fractografia do PLA puro e dos compósitos (PLA+MCC)

Foi realizada também análise de MEV na morfologia da fratura dos corpos de prova após serem submetidos ao ensaio de tração. As micrografias obtidas (Figura 47) mostram a matriz de PLA puro e os compósitos contendo microcelulose cristalina (MCC) nas concentrações de 1%, 3%, 5% e 10%. Na Figura 47 é possível analisar a dispersão da microcelulose cristalina (MCC) na matriz polimérica do PLA. É notável que, à medida que a concentração de MCC aumenta na matriz do PLA ocorre um acréscimo na rugosidade da superfície da fratura. Esse comportamento era esperado devido a formação de aglomerados com o aumento da porcentagem de microcelulose. Estudos encontrados na literatura também indicam que com o aumento da MCC na matriz de PLA intensifica a aglomeração na interface entre ambos os componentes, o que pode impactar a adesão interfacial e as propriedades mecânicas do material (KRAPEZ, 2024; MATOS 2022; AHMAD, 2015).

Na Figura 47 a), nota-se claramente a propagação de uma trinca. Essa trinca tende a se propagar em modo frágil, especialmente em regiões de menor coesão entre as camadas depositadas, a falha final por cisalhamento ocorre simultaneamente à coalescência das linhas de trincas. Na Figura 47 b) evidencia as chamadas marcas de rio, típicas da propagação de trinca em múltiplos planos, que ocorrem por direção dos grãos, que apresentam muitas vezes com um padrão de bifurcação semelhante a “penas”. Todas as amostras ilustram claramente a região de transição de início de fratura, região mais lisa, para região de fratura rápida, região mais rugosa. (HAYES, EDWARDS, SHAH, 2015).

Na Figura 47 c) observa-se uma superfície com propagação mais uniforme da trinca, porém também foi evidenciado “marcas de rio”, enquanto nas Figura 47 d) e e) são evidentes rugosidades e irregularidades que indicam regiões de falha associadas à presença de poros, partículas mal dispersas ou tensões residuais. Essas rugosidades contribuem para o aumento da dissipação de energia durante a fratura. A morfologia da fratura, como observado nessas imagens, confirma que os mecanismos de falha nos compósitos PLA/MCC são complexos e multifatoriais, envolvendo desde a nucleação de trincas até sua propagação por diferentes modos, variando conforme a concentração da carga e a qualidade da interface matriz/reforço (CAMPBELL, 2004).

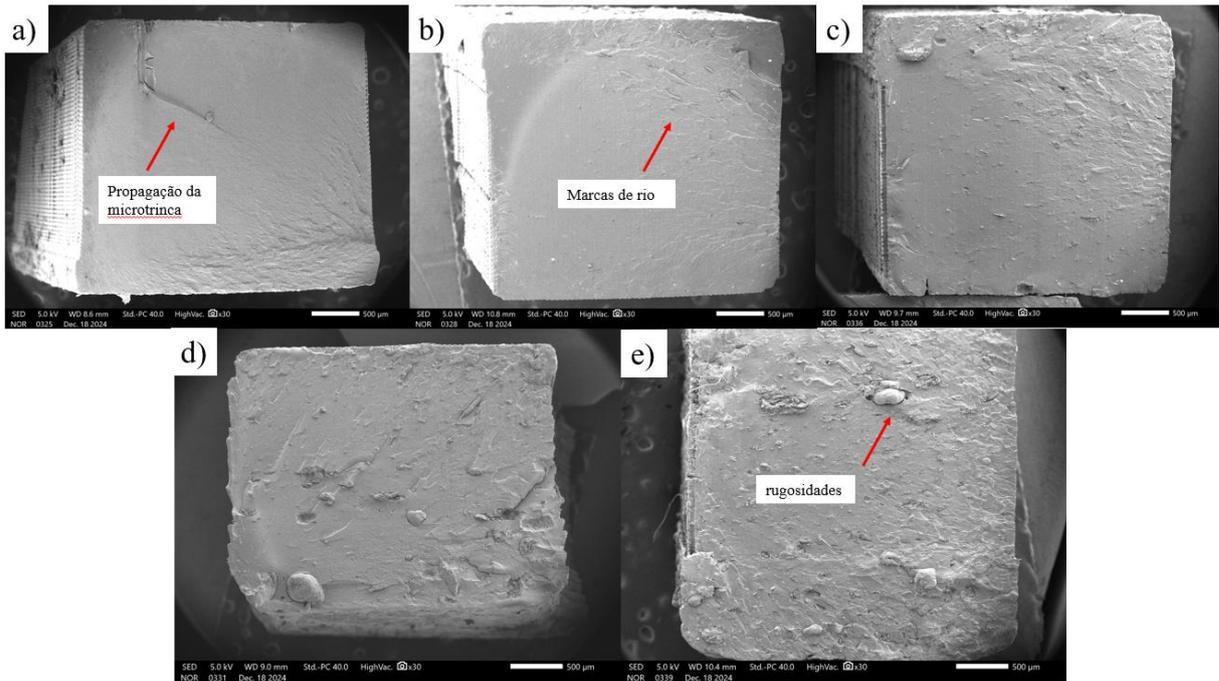


Figura 47 - Morfologia da região de fratura dos corpos de prova das amostras: a) PLA Puro; b) C1 (1% MCC); c) C2 (3% MCC); d) C3 (5% MCC); e) C4 (10% MCC) (ampliação de 30x). Fonte: (Autoria Própria)

Na Figura 48, observa-se que a fratura do PLA puro apresentou uma superfície de superposição de camadas na superfície de fratura, a qual exibe aspecto de fratura frágil, sem deformação plástica aparente (Figura 48a) e essa característica é mantida mesmo com maior ampliação (Figura 48b). Esse comportamento também foi observado por Santos (2020), que verificou uma morfologia como “escamas” para o PLA puro, confirmando a característica frágil desse polímero. Silva (2019) também observou a fratura frágil do PLA puro, evidenciada pela presença de camadas sobrepostas na superfície de fratura, sem ocorrência de deformação plástica.

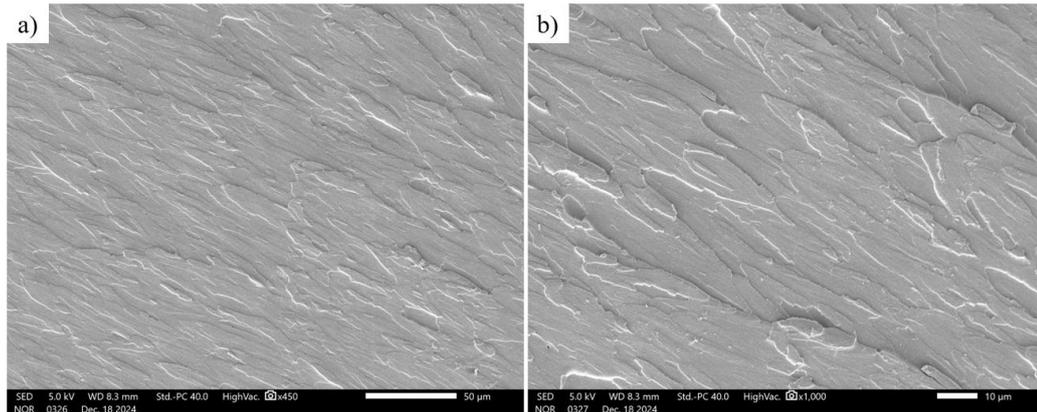


Figura 48 - Morfologia da região de fratura dos corpos de prova das amostras do PLA puro:
a) 450X b) 1000X. Fonte: (Autoria Própria)

Nos compósitos contendo MCC, a rugosidade da fratura variou conforme o teor de reforço. Para a amostra C1 (1% MCC) (Figura 49 a); figura 49 b)), a superfície permaneceu relativamente homogênea, indicando que a baixa quantidade de carga não alterou significativamente a morfologia da fratura. Esse comportamento também foi relatado por Krapez et al. (2024) que analisou a adição de 1% de microcelulose nos filamentos de madeira e PLA, onde as observações microscópicas mostraram que a MCC estava bem distribuída na matriz. Além disso, está bem estabelecido que, para que a micro e nanopartículas de celulose atuem efetivamente como reforço em materiais compósitos, elas devem ser uniformemente dispersas na matriz polimérica, essa dispersão uniforme é essencial, pois evita a criação de concentrações substanciais de tensão na matriz polimérica (YANG, 2011).

Na amostra C2 (3% MCC) (Figura 49 c); figura 49 d)), a rugosidade foi levemente maior em relação ao PLA puro e a amostra C1(1% MCC), também foi observado um vazio entre a microcelulose e a matriz do PLA, o que indica uma pouca aderência entre a microcelulose e o PLA, embora ainda predominasse uma fratura homogênea. Essa concentração apresentou o melhor desempenho no ensaio de tração, sugerindo que 3% de microcelulose é um ponto de equilíbrio que melhora a resistência mecânica sem comprometer a uniformidade estrutural. Esse comportamento é similar ao relatado por Santos et al. (2020), que observaram que baixos teores de fibras de coco em biocompósitos de PLA resultaram em fraturas mais uniformes devido à boa dispersão das cargas na matriz.

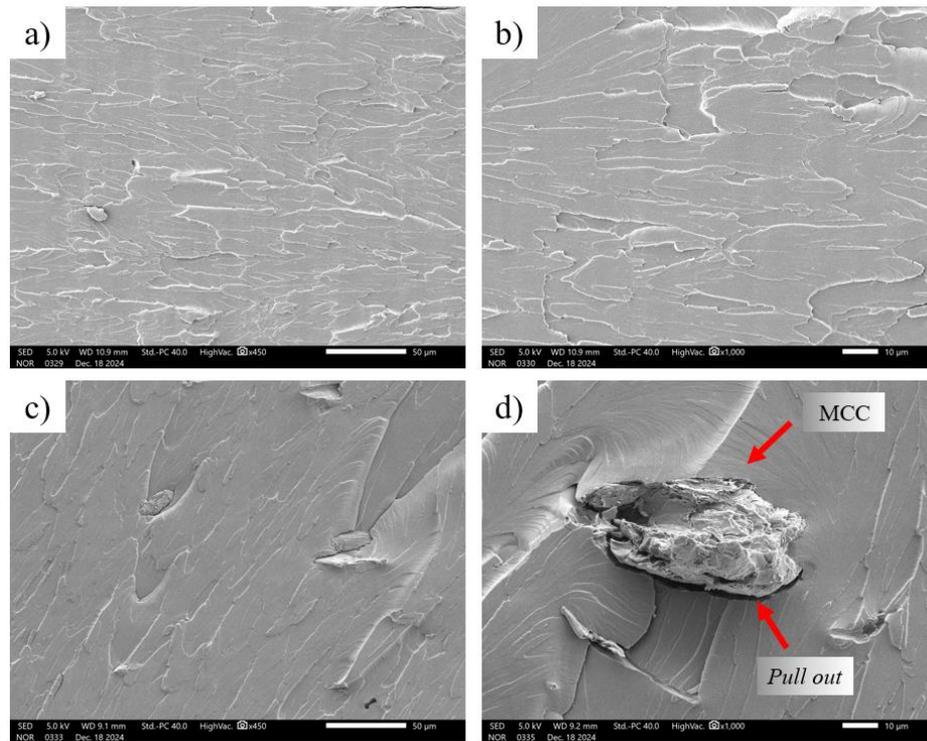


Figura 49 - Morfologia da região de fratura dos corpos de prova das amostras: a) C1 (1% MCC) 450X b) C1 (1% MCC) 1000X.; c) C2 (3% MCC) 450X d) C2 (3% MCC) 1000X.

Fonte: (Autoria Própria).

Na Figura 50 a) e b), referentes à amostra C3 (5% de microcelulose), foram observadas regiões heterogêneas com indícios de agregação da carga, além da presença de vazios na matriz de PLA, conhecidos como *pits*. Esses vazios sugerem uma interação interfacial deficiente entre a microcelulose e a matriz, indicando que parte da carga foi destacada durante a fratura. Esse efeito foi ainda mais evidente na amostra C4 (10% MCC) (Figura 50 c) e d)), na qual a presença de aglomerados acentuados resultou em falhas interfaciais e aumento da rugosidade da superfície de fratura. Comportamento semelhante foi relatado por Silva (2019), ao analisar compósitos de PLA com fibra de taquara-lixia, nos quais a maioria das fibras se rompeu junto com a matriz, enquanto outras foram arrancadas durante o ensaio de tração, como evidenciado pela presença de orifícios na superfície de fratura. Verifica-se, além disso, a presença de um espaço na interface fibra polímero, indicando perda de adesão. Esse comportamento é consistente com os achados de Matos (2022), que relatou um aumento na rugosidade superficial em nanocompósitos de PLA reforçados com microfibrila de celulose, atribuindo esse efeito à formação de aglomerados do reforço na matriz polimérica. Resultados semelhantes foram observados por Krapez et al. (2024), que relataram aglomeração das partículas de MCC e a

formação de vazios ou lacunas entre a matriz PLA e as partículas de MCC, afetando negativamente as propriedades mecânicas.

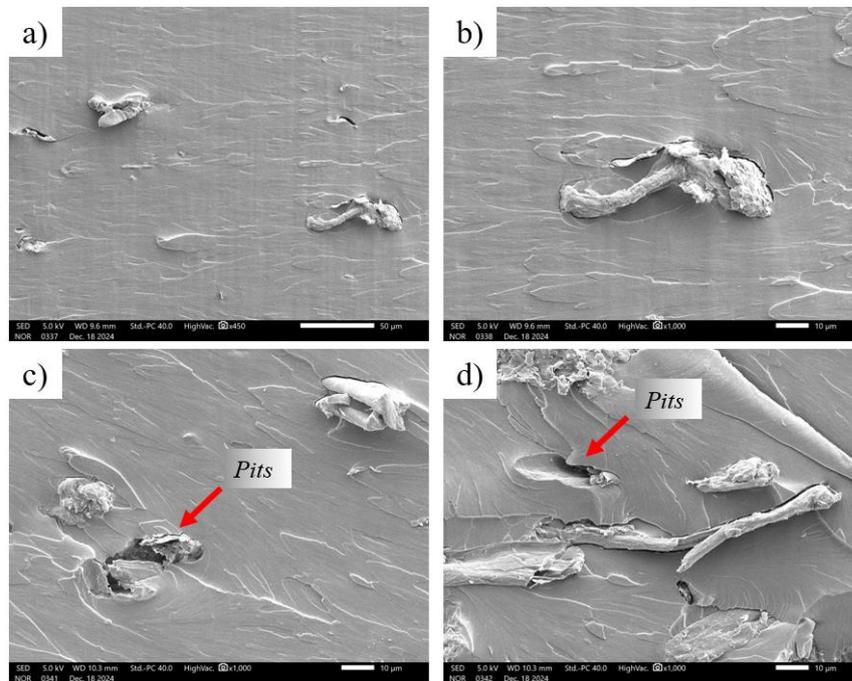


Figura 50 - Morfologia da região de fratura dos corpos de prova das amostras: a) C3 (5% MCC) 450X b) C3 (5% MCC) 1000X; c) C4 (10% MCC) 450X d) C4 (10% MCC) 1000X.

Fonte: (Autoria Própria)

Além disso, Santos (2020) também observou que teores elevados de cargas (15% em massa de borra de café e fibra de coco) levaram à separação de fases e prejudicaram a adesão interfacial, um fenômeno semelhante ao observado nesse estudo para a amostra C4 (10% MCC). Isso reforça que, a partir de um determinado teor de reforço, a dispersão inadequada das partículas na matriz polimérica compromete a homogeneidade estrutural do material, podendo impactar negativamente em suas propriedades mecânicas. Santos et al. (2023) também identificaram que a dispersão da microcelulose cristalina nas imagens analisadas era relativamente pobre, devido à autoagregação das partículas e à natureza hidrofóbica da matriz polimérica. No estudo, o tratamento de liofilização ajudou a melhorar a distribuição das partículas de celulose no filme de PLA, proporcionando um maior espaçamento entre elas.

Também foi verificado que as imagens de MEV do PLA puro e dos compósitos com microcelulose não evidenciaram as camadas de impressão, o que pode ser atribuído ao processo de impressão 3D via LCD (*Liquid Crystal Display*) com resina fotopolimérica. Diferente da impressão FDM (*Fused Deposition Modeling*), que apresenta camadas visíveis, o método LCD

solidifica a resina camada a camada por luz UV, resultando em uma superfície mais homogênea e coesa. Essa ausência de camadas visíveis sugere uma boa coesão entre as regiões polimerizadas, o que pode influenciar positivamente as propriedades mecânicas, reduzindo pontos de falha (VOLPATO, 2017; DIAS, 2022).

Diante disso, os resultados deste estudo evidenciam que a incorporação de cargas ao PLA pode modificar a morfologia da fratura, sendo que pequenas quantidades mantêm a homogeneidade, enquanto teores elevados favorecem a agregação e podem prejudicar a adesão interfacial.

5.2.4 Térmica

5.2.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Nas Figuras 51 estão apresentadas as curvas termogravimétricas, e os compósitos poliméricos (PLA+MCC) em diferentes concentrações (1%, 3%, 5%, e 10% MCC). Nota-se que, em todas as amostras, houve apenas um evento de degradação, referente à decomposição da cadeia polimérica, entre o intervalo de 250 a 500 °C, o qual já era esperado, baseado em outros trabalhos na literatura (MANSOUR, 2013; YOUSIF; HADDAD, 2013). No caso dos compósitos a partir 300°C atribui-se a degradação da celulose pois de acordo com Skreiberg et al. (2011), o material celulósico começa a degradar-se.

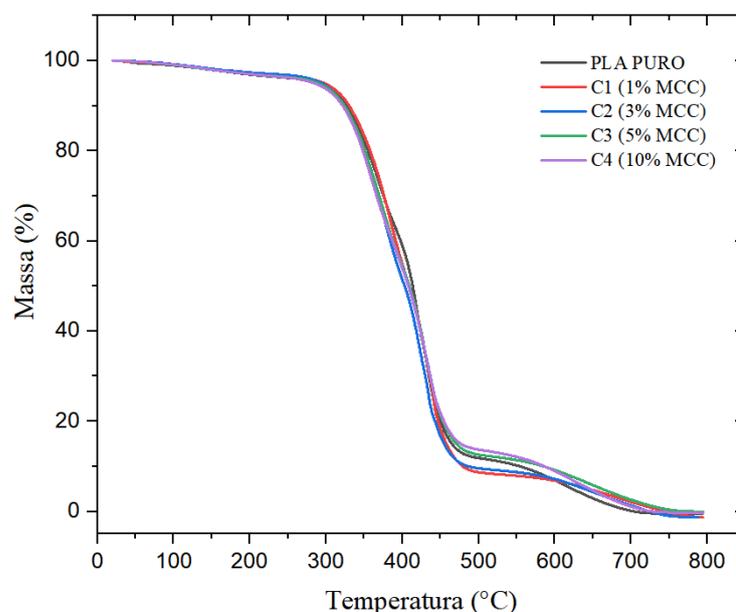


Figura 51 - Curvas de TGA para as amostras: a) C1 (1% MCC), b) C2 (3% MCC), c) C3 (5% MCC) e d) C4 (10% MCC). Fonte: (Autoria Própria).

O PLA puro de acordo com a Figura 51 e com a Tabela 17 apresentou uma perda de massa com T_{onset} de 255,54°C. O compósito C1 (1% MCC) apresentou T_{onset} igual ao do PLA puro. No entanto, para as amostras C2 (3% MCC), C3 (5% MCC) e C4 (10% MCC), observou-se uma redução na T_{onset} em relação ao PLA puro e a amostra C1, com valores de 252,43°C, 253,24°C e 253,48°C, respectivamente. Essa diminuição sugere que a adição de maiores teores de MCC pode ter impactado a estabilidade térmica do material.

Tabela 17 – Comportamento térmico das amostras

Temperatura de decomposição térmica, °C			
Amostras	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	Perda de massa %
PLA Puro	255,54	500	69,05
C1 (1% MCC)	255,54	511,61	86,84
C2 (3% MCC)	252,43	510,16	71,96
C3 (5% MCC)	253,24	515,01	78,97
C4 (10% MCC)	253,48	502,32	79,16

Fonte: (Autoria Própria)

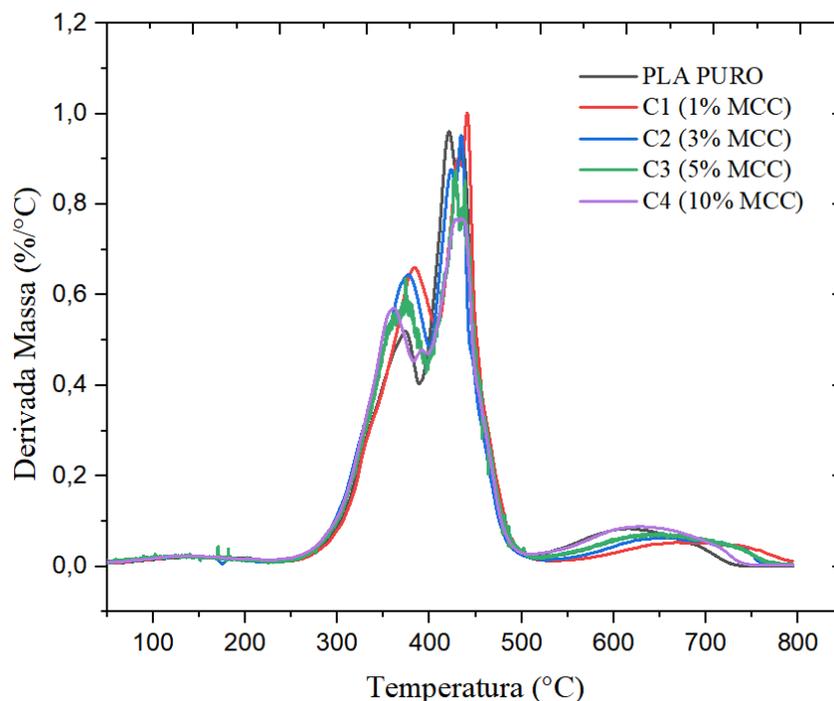


Figura 52 - Curvas de DTG para as amostras: a) C1 (1% MCC), b) C2 (3% MCC), c) C3 (5% MCC) e d) C4 (10% MCC). Fonte: (Autoria Própria).

Na Figura 52 referentes a análise de DTG, observa-se a ligeira perda de massa nas amostras analisadas. Os valores observados foram de 69,05% para o PLA puro, 86,84% para C1(1% MCC), 71,96% para C2 (3% MCC), 78,97% para C3 (5% MCC) e 79,16% para C4 (10% MCC). Esses resultados sugerem que, enquanto a adição de MCC pode levar a variações na estabilidade térmica dos compósitos, em alguns casos ocasiona também aumento de degradação como observado na amostra C1.

Colaborando com o observado neste trabalho, em sua pesquisa Matos (2022) mostrou que houve uma redução na temperatura de degradação ao adicionar celulose microfibrilada no PLA, evidenciando o efeito da celulose na estabilidade térmica do polímero. Sun (2017) também observou que ao adicionar fibra de coco ao PLA o pico de temperatura de perda de peso dos compósitos mudou para a região de temperatura mais baixa. Além disso, constatou-se que a estabilidade térmica dos compósitos diminuiu com o aumento do teor de fibra de coco, confirmando os resultados encontrado neste estudo sobre a influência da celulose na degradação térmico do PLA. Lee (2014) também observou que a adição de nanocelulose na matriz de PLA diminui, proporcionalmente, a temperatura de início de degradação.

Portanto, a influência da MCC na degradação térmica do PLA é dependente da sua concentração, sendo necessário um controle rigoroso do teor adicionado para equilibrar estabilidade térmica e biodegradação, especialmente em aplicações onde a durabilidade do material é um fator crítico.

5.2.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na Figura 53 são apresentadas as curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do PLA puro e dos compósitos com microcelulose cristalina (MCC). Em cada curva, foram identificadas a temperatura de transição vítrea (T_g), cujos valores estão resumidos na Tabela 18. Observa-se que a T_g do PLA puro foi de aproximadamente 55°C, valor compatível com os encontrados por Silva (2018) e Dias (2022). Com a adição de microcelulose (MCC), notou-se uma leve redução na T_g das amostras compósitas. Essa transição é um parâmetro importante na caracterização térmica, pois marca o início da mobilidade das cadeias poliméricas na fase amorfa, e identifica a temperatura limite de uso do polímero amorfo. Isso afeta diretamente como o material se comporta em diferentes temperaturas. Portanto, a diminuição da T_g sugere que a presença da MCC pode ter influenciado essa mobilidade, possivelmente atuando como um agente de espaçamento ou desorganização na matriz, favorecendo o movimento das cadeias poliméricas.

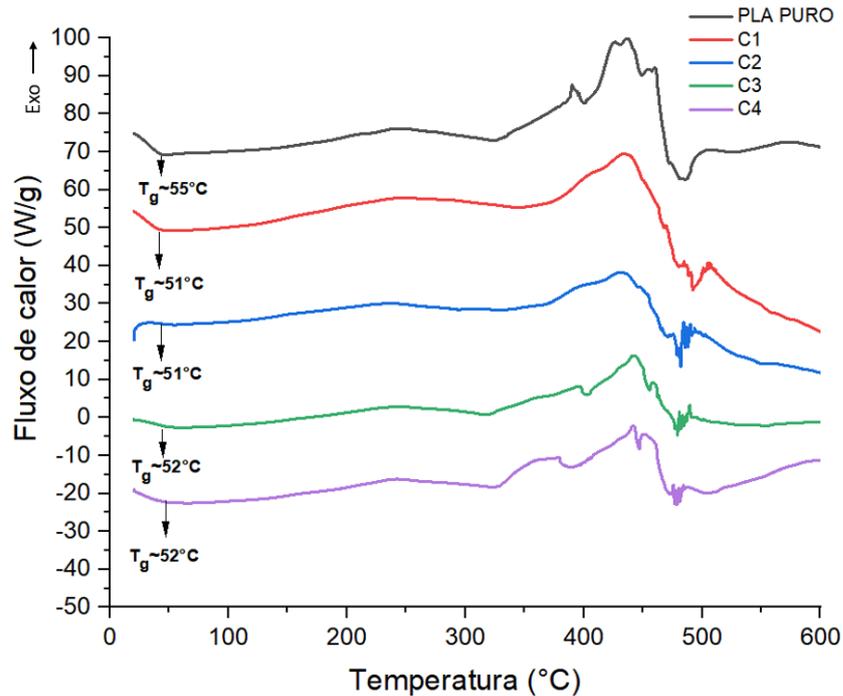


Figura 53 - Curvas de DSC do PLA puro e compósitos (PLA+MCC). Fonte: (Autoria Própria)

Tabela 18 - Temperatura de Transição Vítrea (T_g) para o PLA puro e compósitos

Amostra	T_g (°C)
PLA Puro	55
C1 (1%MCC)	51
C2 (3%MCC)	51
C3 (5%MCC)	52
C4 (10%MCC)	52

Fonte: (Autoria Própria)

Resultados semelhantes foram observados por Jesus (2019), que encontrou uma T_g em torno de 53,6°C ao produzir compósitos de PLA reforçados com celulose microfibrilada. Campos (2022) também obteve valores próximos, em torno de 58 °C, ao utilizar celulose extraída da casca do abacaxi como reforço no PLA, também foi observado que a T_g apresentou leve diminuição à medida que a porcentagem de celulose aumentava. Sun (2017) também verificou que com a incorporação da fibra de coco dentro da matriz do PLA diminui a T_g , o que indica maior mobilidade e volume livre das cadeias da matriz por empacotamento frouxo de carga dentro da matriz devido á interação pobre entre a fibra e a matriz de PLA. Esses resultados corroboram com os obtidos nesta pesquisa.

5.2.5 Envelhecimento térmico

5.2.5.1 Efeito do envelhecimento térmico na massa do PLA e nos compósitos (PLA+MCC)

A Figura 54 apresenta os valores de porcentagem de perda de massa das amostras de PLA puro e dos compósitos após de 15 dias de exposição em estufa à temperatura de 80 °C. Os resultados indicaram que os compósitos apresentaram maior perda de massa com o aumento do teor de carga natural na matriz polimérica. Esse comportamento está associado possivelmente a maior susceptibilidade das cargas naturais a absorção de água (SANTOS, 2020).

A microcelulose é higroscópica, ou seja, tende a absorver umidade do ambiente. Quando exposto a umidade ou a temperaturas elevadas, o compósito absorve água, principalmente devido à natureza das cargas naturais. Essa água acumulada nas cargas e nas interfaces entre a carga e a matriz polimérica atua como um catalisador para a degradação do PLA (SANTOS, 2013; JESUS, 2019). Durante o envelhecimento térmico, a água adsorvida nas fibras é eliminada, resultando em uma redução de massa (SIENGCHIN, 2019)

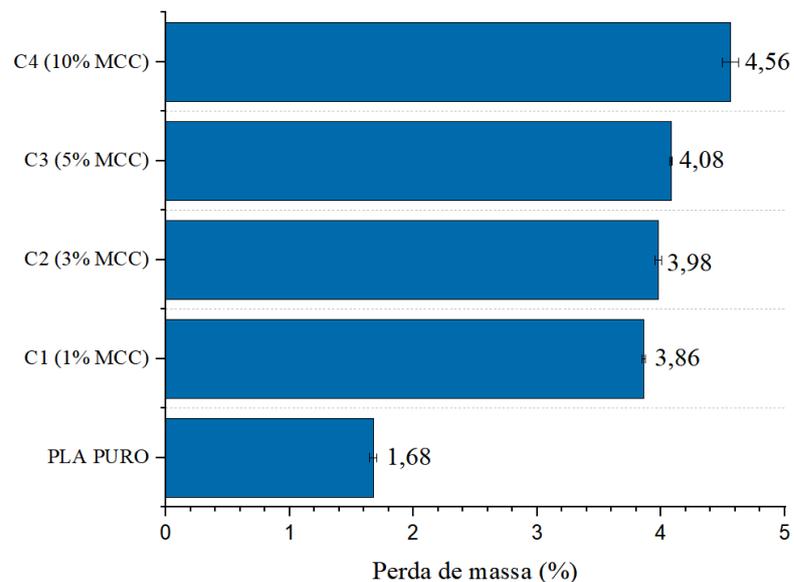


Figura 54 – Porcentagem de perda de massa das amostras de PLA puro e dos compósitos após 15 dias de exposição na estufa. Fonte: (Autoria Própria)

Esse comportamento ocorre provavelmente por apresentarem grupos hidrofílicos, o que poderia aumentar absorção de água, tornando o PLA mais suscetível à degradação térmica por hidrólise, contribuindo para a perda de massa. Além disso, com o aumento da temperatura, a degradação do PLA a ácido lático também se torna mais eficiente (JAHNO, 2005).

Os resultados apresentados na Tabela 19 evidenciam a variação de massa dos corpos de prova após a exposição ao envelhecimento térmico, permitindo a análise dos efeitos desse processo sobre as propriedades do material.

Tabela 19 – Massa dos corpos de prova antes e após o envelhecimento térmico

Amostra	Antes	Após 15 dias
PLA Puro	1,5154	1,4900
C1 (1%MCC)	1,5727	1,5120
C2 (3%MCC)	1,4700	1,4114
C3 (5%MCC)	1,4815	1,4210
C4 (10%MCC)	1,8504	1,7660

Fonte: (Autoria Própria)

Resultados semelhantes foram encontrados na pesquisa de Santo et al. (2020), que observou um aumento na perda de massa com o aumento da proporção de fibras de coco e borra de café na matriz polimérica, quando os compósitos foram submetidos ao envelhecimento térmico em estufa. Esse comportamento reforça a tendência de que a adição de cargas naturais, devido à sua composição e susceptibilidade à degradação térmica, contribui para uma maior perda de massa dos compósitos sob condições de aquecimento.

5.2.5.2 Ensaio de tração após o envelhecimento térmico

Os dados obtidos para o comportamento do PLA puro e dos compósitos no ensaio de tração após serem expostos a estufa por 15 dias a 80°C, estão representados esquematicamente na Figura 55. Os resultados evidenciam uma redução significativa nos valores originais de resistência, tanto para a matriz quanto para os compósitos. Para a matriz do PLA puro a redução em comparação ao PLA antes do envelhecimento foi de aproximadamente 62,30%. Esse comportamento é semelhante com o estudo de Rodrigues (2013), que também observou uma diminuição significativa nas propriedades mecânicas do PLA quando submetido a envelhecimento térmico por 15 e 30 dias. Esses resultados reforçam que as condições de envelhecimento térmico impactam negativamente a estabilidade e as propriedades mecânicas do PLA. Além disso, o estudo de Regazzi et al. (2018) investiga as mudanças reversíveis e irreversíveis nas propriedades físicas e mecânicas de biocompósitos (PLA + fibras de linho) durante o envelhecimento. Os resultados indicam que a degradação do PLA é acelerada pela

hidrólise, especialmente em temperaturas elevadas, levando à redução da resistência mecânica do material.

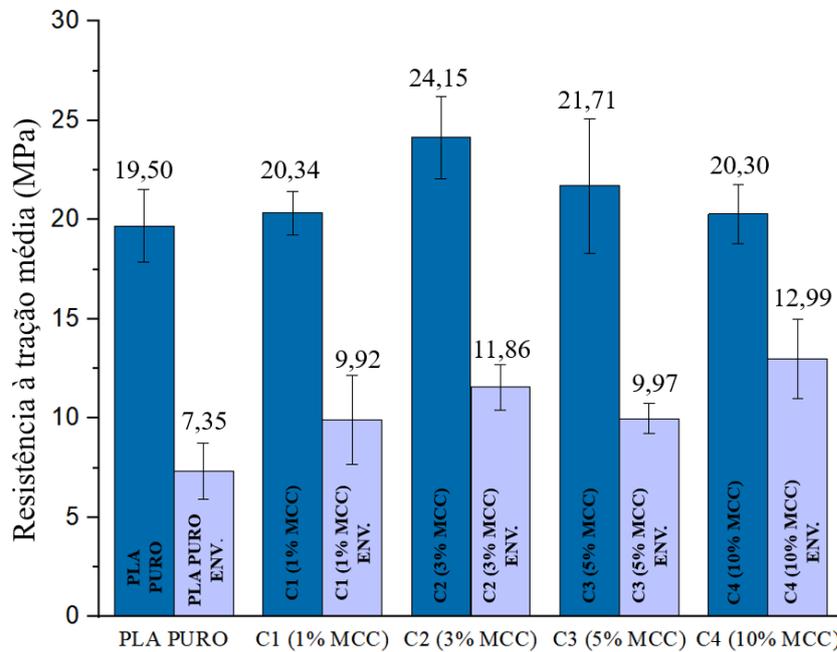


Figura 55 – Comparativo da resistência à tração média do PLA puro e dos compósitos antes e após o envelhecimento em estufa. Fonte: (Autoria Própria)

Os compósitos de PLA com microcelulose (C1, C2 e C3) apresentaram uma redução na resistência à tração de 65,39%, 73,79% e 72,04%, respectivamente. As cargas naturais, como a microcelulose, apresentam características higroscópicas, o que aumenta a absorção de umidade e potencializa a hidrólise das cadeias poliméricas do PLA. Além disso, a degradação térmica das fibras naturais pode liberar compostos voláteis que fragilizam ainda mais a matriz polimérica, reduzindo a capacidade do material de suportar tensões mecânicas (LEITE, 2024).

No entanto, o compósito C4 (com 10% de MCC) apresentou uma redução de apenas 40,64%, que é significativamente menor em comparação com os outros compósitos e até mesmo com o PLA puro. Esse comportamento foi observado no estudo de Rodrigues (2013), onde o PLA reforçado com nanoargila e amido termoplástico apresentou uma maior tensão à tração com 7% de reforço após 15 dias de envelhecimento térmico, quando comparado com os compósitos reforçados com 3% e 5% de carga. Esse resultado indica que, em determinadas concentrações, a adição do reforço contribui para uma maior resistência à degradação térmica, sugerindo que um teor de reforço mais alto pode proporcionar maior estabilidade térmica e mecânica ao compósito.

A Figura 56 apresenta o módulo de elasticidade da matriz de PLA puro e dos compósitos de PLA com microcelulose após exposição térmica. Os resultados evidenciam uma redução significativa nos valores originais do módulo de elasticidade, tanto para a matriz de PLA quanto para os compósitos. Para o PLA puro, em comparação com a matriz sem o processo de envelhecimento, a redução foi de 62,84%. Nos compósitos, essa redução foi progressivamente menor à medida que aumentava a porcentagem de microcelulose na matriz de PLA, as amostras C1(1% MMC), C2 (3% MCC), C3 (5% MCC) e C4 (10% MCC), apresentaram reduções de 60,51%, 54,51%, 54,12% e 44,70%, respectivamente. Esses resultados indicam que os compósitos apresentaram uma menor perda no módulo de elasticidade quando comparados ao PLA puro. Esse comportamento era esperado devido ao aumento do relaxamento das cadeias poliméricas em função da temperatura, visto que a degradação modifica a morfologia e a estrutura molecular, e gera variações na relaxação do polímero, o que afeta seu desempenho mecânico (GRIGORIADI et al., 2019).

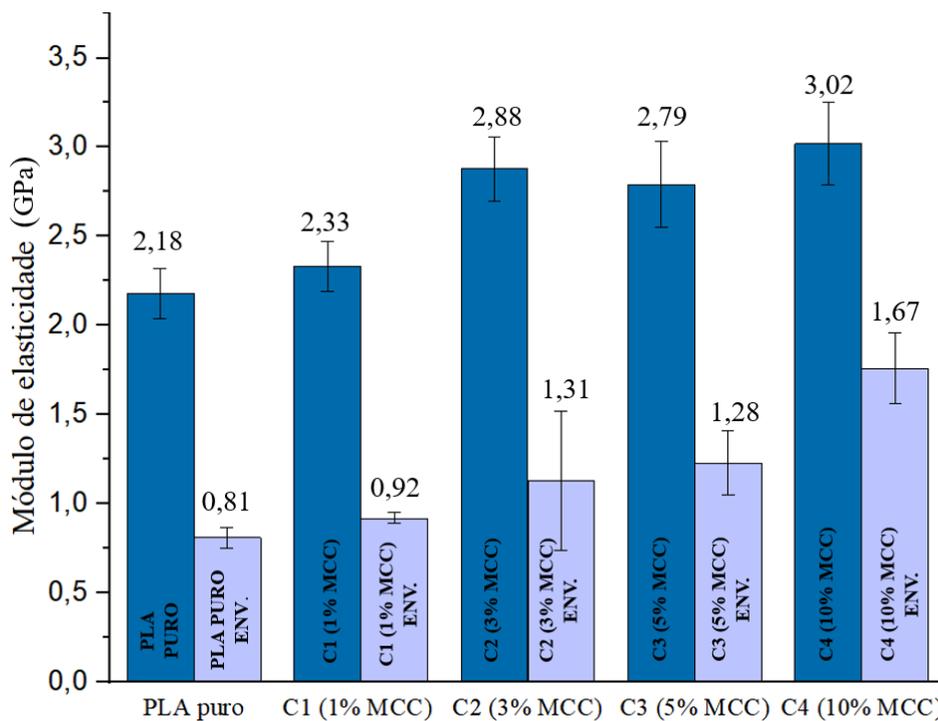


Figura 56 - Comparativo do módulo de elasticidade do PLA puro e dos compósitos antes e após o envelhecimento em estufa. Fonte: (Autoria Própria)

Esse comportamento foi observado no estudo de Rodrigues (2013), onde o PLA reforçado com nanoargila Montmorillonita (MMT) e amido termoplástico (TPS), com o envelhecimento térmico percebe-se uma redução no Módulo de Young ao adicionar MMT ao

PLA puro, porém este efeito é menos pronunciado ao adicionar MMT ao PLA com TPS. O que pode ser um indicativo de que a combinação de PLA/TPS/MMT seja termicamente mais estável. Segundo Wu (2006) os nanocompósitos de PLA/MMT (Nanoargila) apresentaram melhorias significativas no módulo de Young e maior estabilidade térmica quando comparada com o PLA puro, tendo taxas de degradação mais lentas que o mesmo.

A análise dos resultados indica que a incorporação de microcelulose ao PLA reduz a perda do módulo de elasticidade após o envelhecimento térmico quando comparado ao PLA puro, sugerindo que a MCC atua como um reforço estrutural no compósito.

Na Figura 57 tem-se os corpos de prova utilizados no ensaio de tração após o envelhecimento térmico. Observa-se que, para as concentrações de 1%, 3% e 5% MCC, os corpos de prova exibiram um comportamento de “envergamento”, esse efeito foi menos evidente no corpo de prova com 10% de MCC, sugerindo que possivelmente a maior concentração de microcelulose pode ter influenciado a estabilidade dimensional do material.

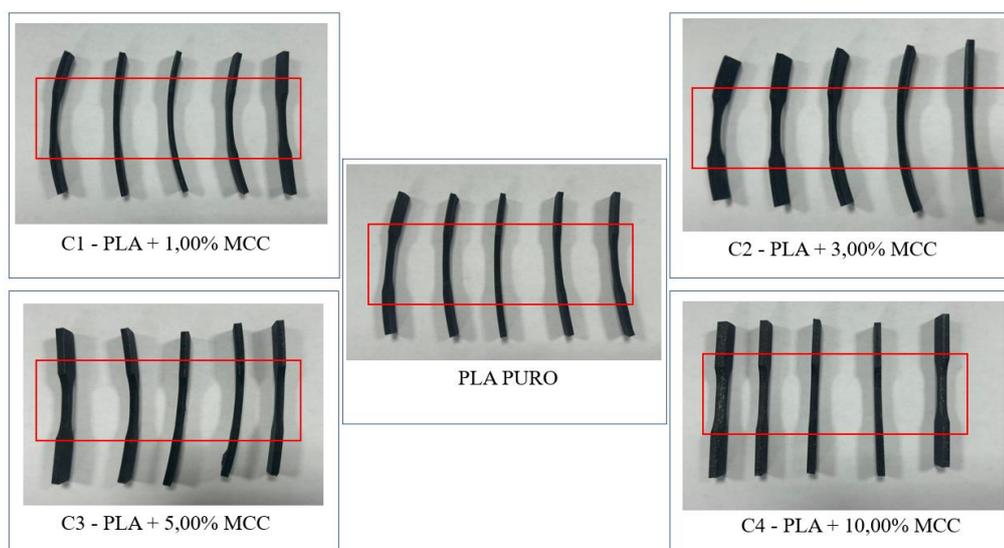


Figura 57 – Corpos de prova para o ensaio de tração após ao envelhecimento térmico a 80°C por 15 dias. Fonte: (Autoria Própria)

5.2.5.3 Ensaio de Dureza Shore D após o envelhecimento

A Figura 58 apresenta o comparativo dos valores de Dureza Shore D obtidos antes e após o processo de envelhecimento térmico das amostras. A análise desses resultados revela

que houve uma redução nos valores de dureza após o envelhecimento térmico, indicando que o processo impactou a resistência superficial do material.

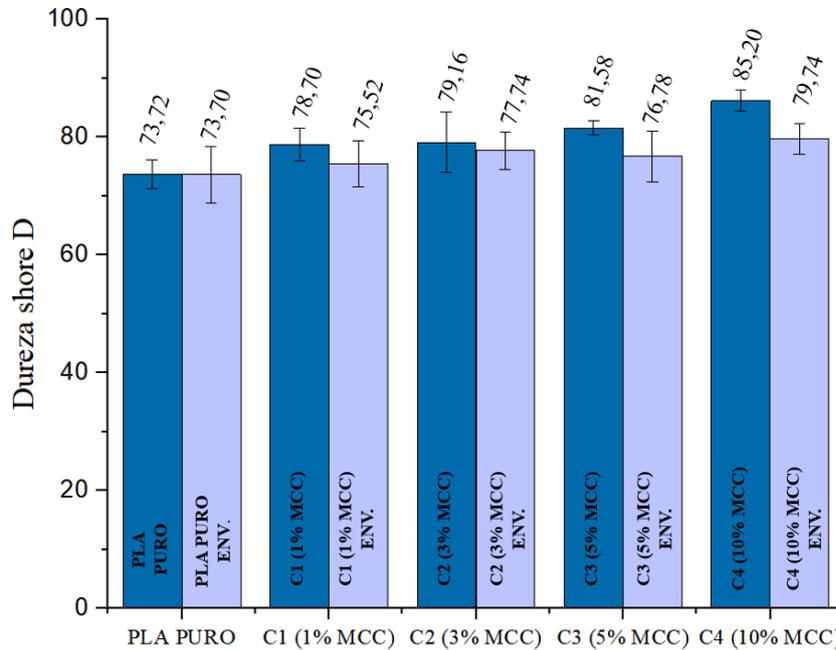


Figura 58 - Comparativo da dureza Shore D do PLA puro e dos compósitos antes e após o envelhecimento em estufa. Fonte: (Autoria Própria)

Especificamente, para a amostra de PLA puro, a redução na dureza após o envelhecimento térmico foi mínima, de apenas 0,027%, o que reflete a estabilidade da matriz de PLA em relação a resistência superficial. Foi observado que os compósitos reforçados com microcelulose, as reduções na dureza Shore D foram mais evidentes.

A amostra C2 (3% MCC) destacou-se por apresentar a menor redução na dureza entre os compósitos, com uma redução de apenas 3,57%, valor que inclusive foi inferior ao da amostra C1 (1% MCC) que foi 4,04%, a amostra C3 (5% MCC) teve uma redução de 5,88%. Esse resultado sugere que a concentração de 3% de MCC pode representar um equilíbrio ideal entre a rigidez superficial conferida pelo reforço de microcelulose e a integridade superficial da matriz após o envelhecimento térmico.

A amostra C4 (10% MCC) apresentou a maior redução na dureza Shore D após o envelhecimento térmico, com uma queda de 6,40% em relação à condição inicial. Esse comportamento pode ser atribuído à degradação térmica da microcelulose. Os resultados das imagens de MEV confirmaram alterações morfológicas, o que justifica a diminuição da dureza Shore D nessa concentração.

Concentrações mais elevadas de microcelulose como na amostra com C4 (10% MCC) podem ter levado à formação de aglomerados, que comprometem a uniformidade estrutural e resultam em maior redução da dureza superficial após o envelhecimento (KHOSHNOUD; ABU-ZAHRA, 2017; RAMESH et al., 2022). Segundo Pereira (2020) observou nos seus estudos que a adição de microcelulose ao PLA pode melhorar as propriedades mecânicas, mas sua dispersão inadequada e formação de agregados pode resultar em degradação do desempenho mecânico, particularmente após envelhecimento térmico.

No entanto, essas reduções não foram tão expressivas quanto as observadas nos resultados do ensaio de tração, o que sugere que o envelhecimento térmico teve um efeito mais moderado na dureza em comparação com outras propriedades mecânicas, como a resistência à tração. A dureza Shore D é uma medida da resistência da superfície do material a deformações locais. No entanto, o envelhecimento térmico afeta a estrutura interna do compósito de maneira mais significativa, e embora as superfícies ainda mantenham algum nível de rigidez, o material como um todo perde sua capacidade de resistir ao esforço (TEYMOORZADEH, 2015). Durante o envelhecimento térmico, pode ocorrer degradação ou relaxamento na matriz polimérica, o que afeta de forma mais significativa as propriedades globais, como a tração, do que as propriedades superficiais, como a dureza (GRIGORIADI et al., 2019; LEITE, 2024).

5.2.5.3 Fractografia do PLA puro e dos compósitos (PLA+MCC) após o envelhecimento térmico

Nas Figuras 59 a 63, são observadas as morfologias da região de fratura dos PLA puro e dos compósitos submetidas a envelhecimento por 15 dias a 80°C. O envelhecimento térmico a 80 °C por 15 dias provocou alterações significativas nas superfícies de fratura dos corpos de prova de PLA e dos compósitos PLA + MCC. As amostras envelhecidas apresentaram danos mais evidentes em comparação com as não envelhecidas, com a presença de fissuras e delaminação, indicando degradação estrutural. No envelhecimento térmico, ocorre a quebra de cadeias poliméricas (degradação hidrolítica ou oxidativa), que pode reduzir a resistência mecânica, a rigidez e a capacidade de dissipar tensões. Consequentemente, o material se torna mais frágil (LEITE, 2024).

Esses sinais indicam alterações estruturais significativas na matriz polimérica, como a redução de coesão entre as cadeias poliméricas e possíveis fissuras microscópicas, típicas de processos de degradação térmica (SANTOS, 2020). Essa degradação pode explicar a diminuição nos valores de resistência à tração e dureza Shore D após o envelhecimento, visto

que as propriedades mecânicas do PLA dependem diretamente da integridade de sua matriz polimérica.

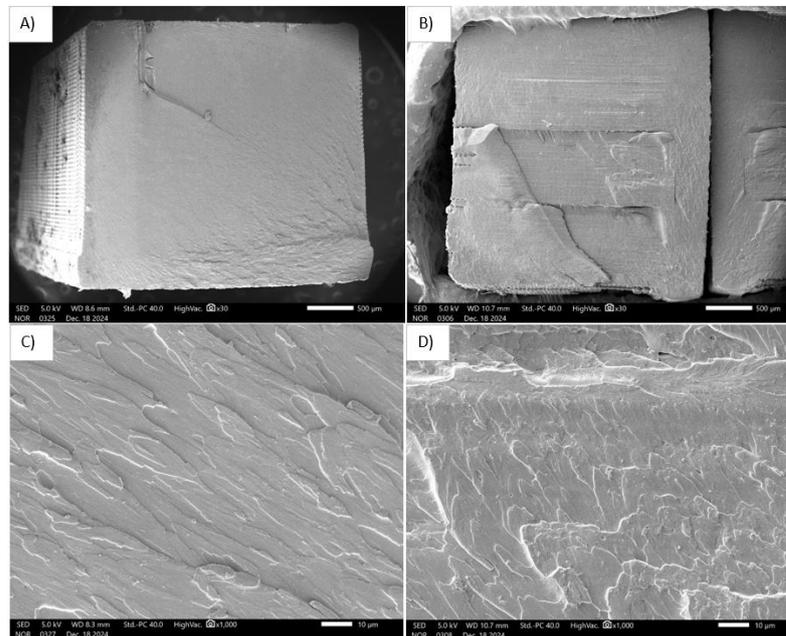


Figura 59 – Comparativo da morfologia da região de fratura dos corpos de prova de PLA puro antes e após o envelhecimento: A) PLA puro antes (30X); B) PLA puro após (30X); C) PLA puro antes (1000X); D) PLA puro após (1000X). Fonte: (Autoria Própria)

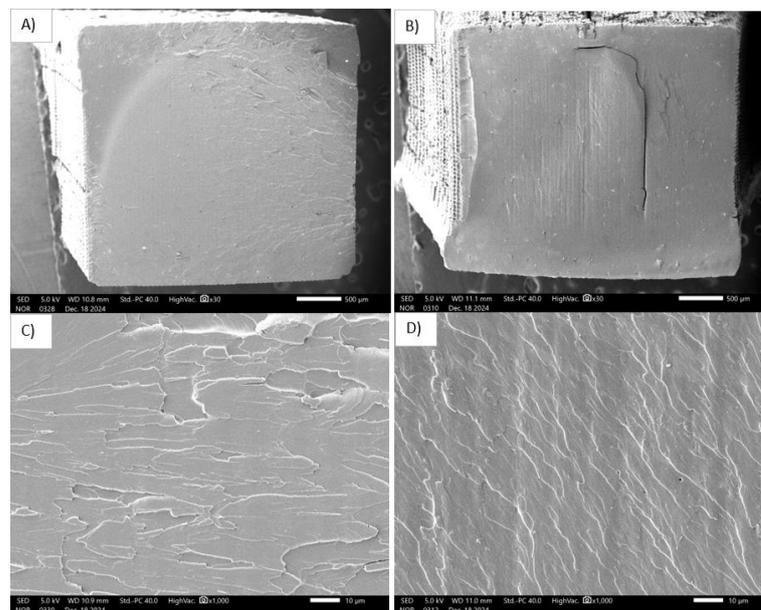


Figura 60 – Comparativo da morfologia da região de fratura dos corpos de prova das amostras C1 (1%MCC) antes e após o envelhecimento: A) C1 (1% MCC) (30X); B) C1 (1% MCC) após (30X); C) C1 (1% MCC) antes (1000X); D) C1 (1% MCC) após (1000X). Fonte: (Autoria Própria)

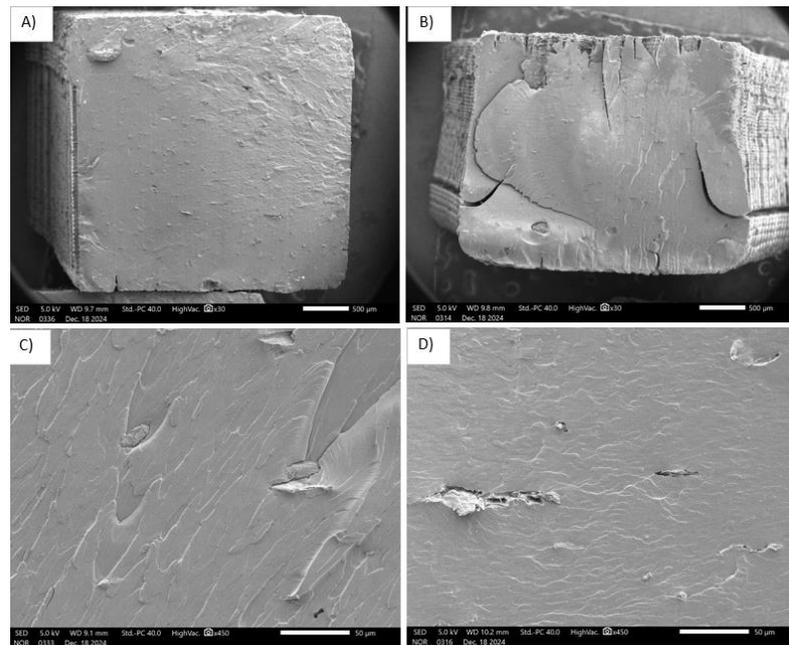


Figura 61 – Comparativo da morfologia da região de fratura dos corpos de prova das amostras C2 (3%MCC) antes e após o envelhecimento: A) C2 (3% MCC) antes (30X); B) C1 (1% MCC) após (30X); C) C2 (3% MCC) antes (450X); D) C2 (3% MCC) após (450X).

Fonte: (Autoria Própria)

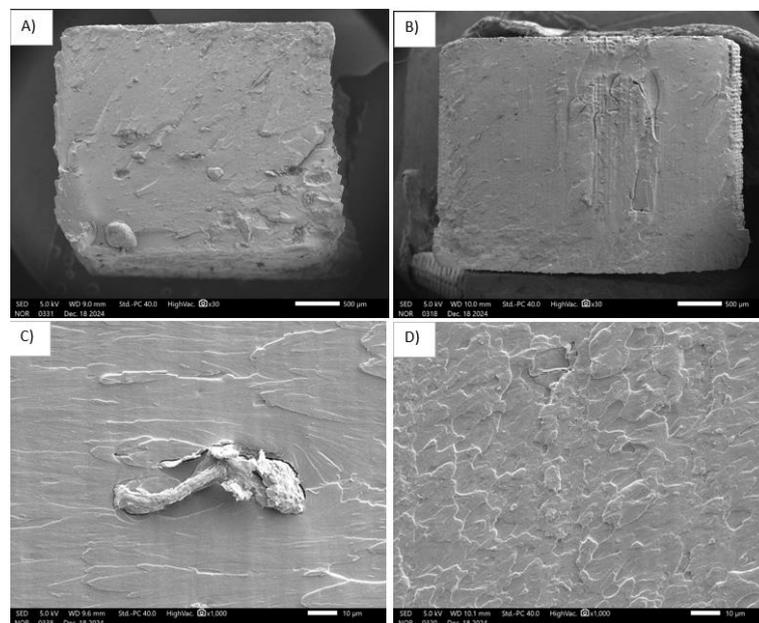


Figura 62 – Comparativo da morfologia da região de fratura dos corpos de prova das amostras C3 (5%MCC) antes e após o envelhecimento: A) C3 (5% MCC) (30X); B) C3 (5% MCC) após (30X); C) C3 (5% MCC) antes (1000X); D) C3 (5% MCC) após (1000X). Fonte:

(Autoria Própria)

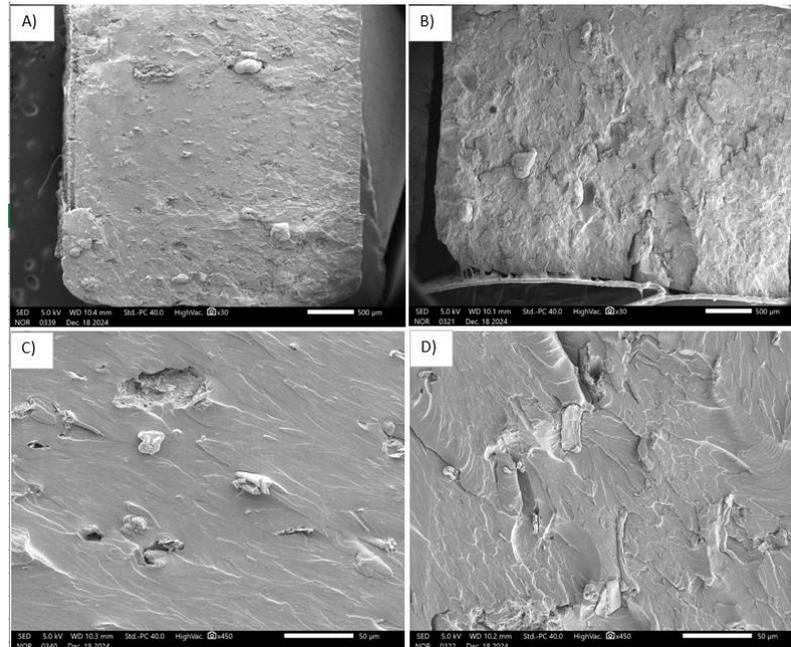


Figura 63 – Comparativo da morfologia da região de fratura dos corpos de prova das amostras C4 (10% MCC) antes e após o envelhecimento: A) C4 (10% MCC) (30X); B) C4 (10% MCC) após (30X); C) C4 (10% MCC) antes (450X); D) C4 (10% MCC) após (450X).

Fonte: (Autoria Própria)

Esses resultados sugerem que o envelhecimento térmico afeta diretamente a matriz polimérica, promovendo a degradação de suas propriedades mecânicas e estruturais. Resultados similares foram relatados por Leite (2024), que observou comportamento semelhantes em compósitos de poliestireno cristal reforçados com casca de cupuaçu, também submetidos a condições de envelhecimento térmico. Nesse estudo, verificou-se que o envelhecimento resultou em superfícies mais danificadas e degradadas nos corpos de prova envelhecidos, em contraste com a morfologia homogênea observada no compósito (Poliestireno + casca de cupuaçu) que não foram submetidos ao processo de envelhecimento.

5.2.5.4 Difração de raios X (DRX) após o envelhecimento térmico

Na Figura 64, são apresentados os difratogramas do PLA puro antes e após o envelhecimento térmico. Observa-se que os mesmos picos em aproximadamente $2\theta = 21,44^\circ$, correspondentes aos planos com índice de Miller (210), foram mantidos, indicando a preservação dessa estrutura cristalina mesmo após o processo de envelhecimento.

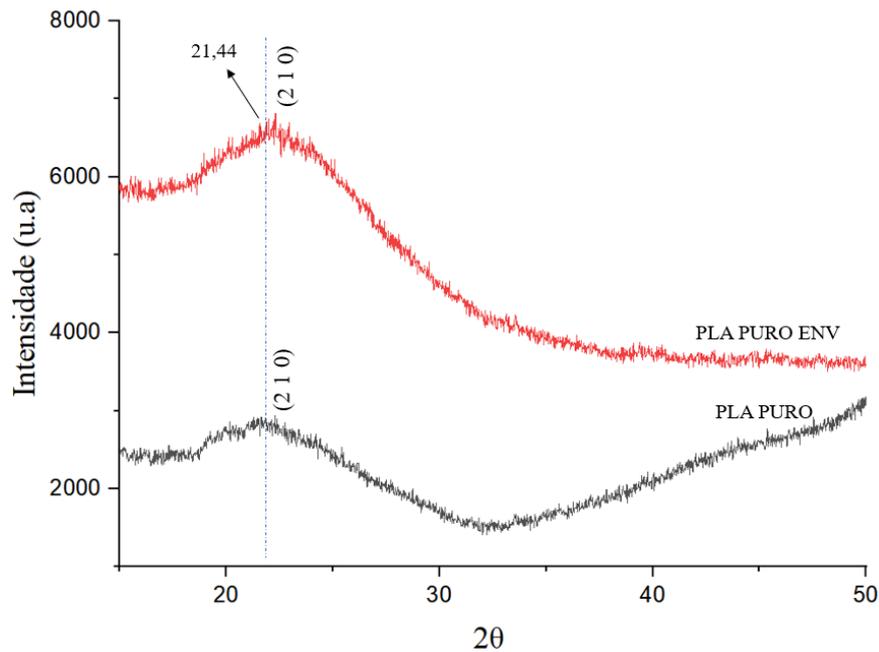


Figura 64 – Difratogramas para o PLA puro antes e após o envelhecimento térmico. Fonte: (Autoria Própria)

O fato de o pico em $2\theta = 21,44^\circ$ ter sido mantido após o envelhecimento térmico, pode se ter como hipótese a exposição ao calor nessa temperatura não ter sido o suficiente para alterar a cristalinidade do PLA puro. O PLA possui uma fração amorfa que pode sofrer degradação térmica mais rapidamente do que a fase cristalina, essa degradação pode resultar na diminuição das propriedades mecânicas, como visto anteriormente nos ensaios mecânicos, mas sem alterar necessariamente os picos de DRX que estão relacionados com a estrutura cristalina (ZIMMERMANN et al., 2013).

Na Figura 65, são apresentados os difratogramas dos compósitos poliméricos contendo 1, 3, 5 e 10% de microcelulose (MCC), antes e após o envelhecimento térmico. Ao comparar os difratogramas, observa-se que o pico identificado na região de $2\theta = 33,56^\circ$ desapareceu em todos os compósitos após o envelhecimento térmico. A exposição ao calor pode ter causado a decomposição parcial da microcelulose, reduzindo sua contribuição para a estrutura cristalina do compósito e, conseqüentemente, eliminando o pico característico no difratograma.

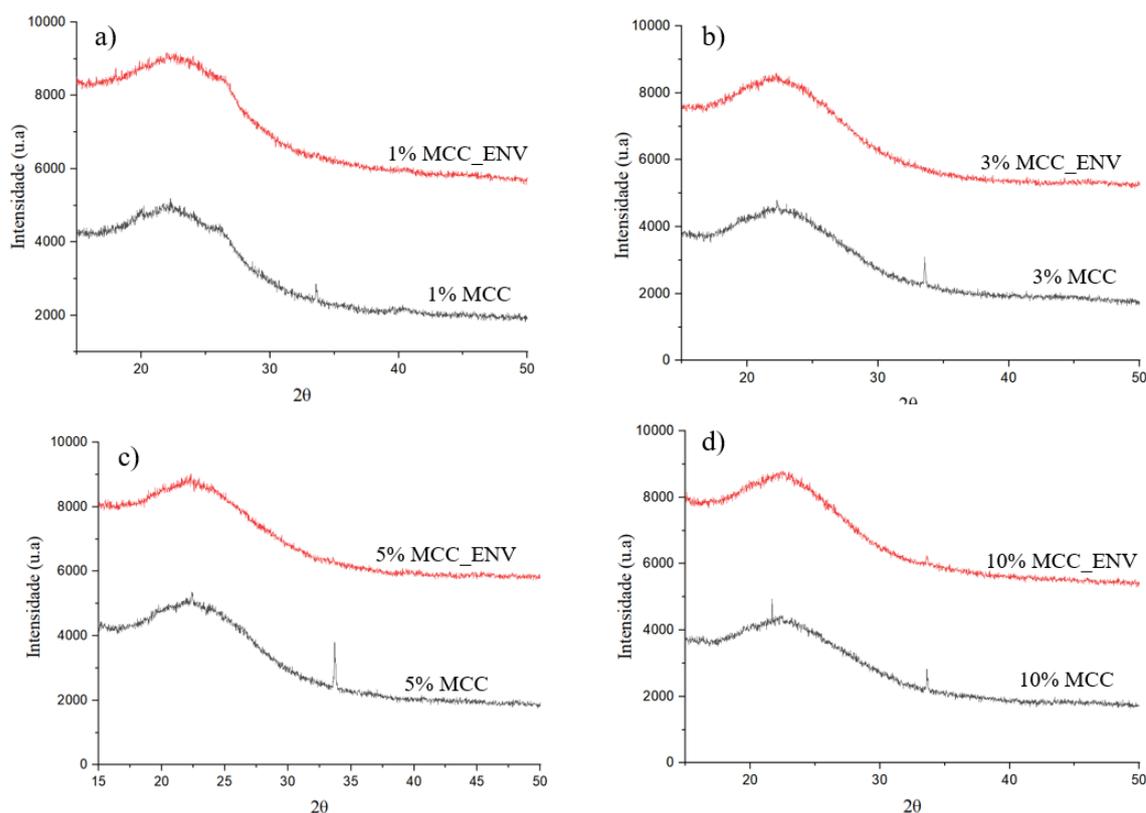


Figura 65 – Difratomogramas para os compósitos poliméricos (1%, 3%, 5% e 10% MCC) antes e após o envelhecimento térmico: a) C1 (1% MCC) antes e após; b) C2 (3% MCC) antes e após; c) C3 (5% MCC) antes e após; d) C4 (10% MCC) antes e após. Fonte: (Autoria Própria)

No entanto, no compósito com 10% de MCC, esse pico ainda pode ser identificado, embora com menor intensidade em relação ao material antes do envelhecimento. Esse fato pode ser explicado devido que em concentrações mais elevadas, a microcelulose pode ter atuado como um agente estabilizador, favorecendo a formação de estruturas cristalinas mais resistentes ao envelhecimento térmico (SANTOS, 2013). Ainda assim, a diminuição da intensidade do pico indica que ocorreram modificações estruturais, embora a fase cristalina associada a ele não tenha sido completamente eliminada.

Esse comportamento está alinhado com os resultados do ensaio de tração, que demonstram que o compósito com 10% de MCC apresentou uma menor redução nas propriedades mecânicas após o envelhecimento térmico, sugerindo que a estrutura remanescente pode ter contribuído para a retenção da resistência mecânica.

5.2.5.5 Análise Termogravimétrica (TGA) após o envelhecimento térmico

Nas Figuras 66 a 70, e na Tabela 20, estão apresentadas as curvas termogravimétricas e suas respectivas derivadas referentes ao PLA puro e dos compósitos (PLA+MCC) em diferentes concentrações de MCC (0%, 1%, 2% e 3%), as quais foram submetidas a envelhecimento térmico por 15 dias a 80°C.

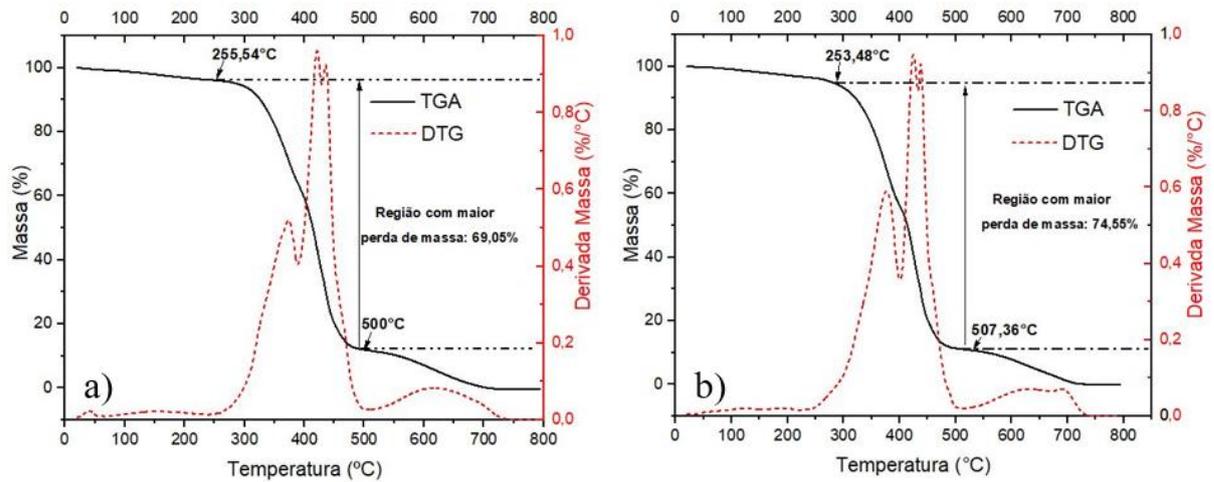


Figura 66 - Curvas TGA e DTG para as amostras: a) PLA puro antes do envelhecimento, b) PLA puro depois do envelhecimento. Fonte: (Autoria Própria)

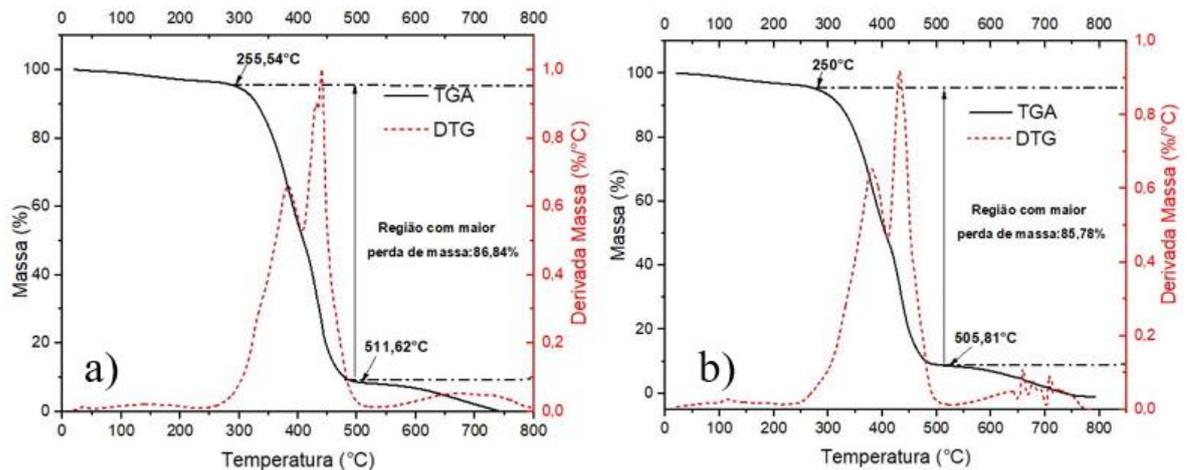


Figura 67 - Curvas TGA e DTG para as amostras: a) C1 (1% MCC) antes do envelhecimento, b) C1 (1% MCC) depois do envelhecimento. Fonte:(Autoria Própria)

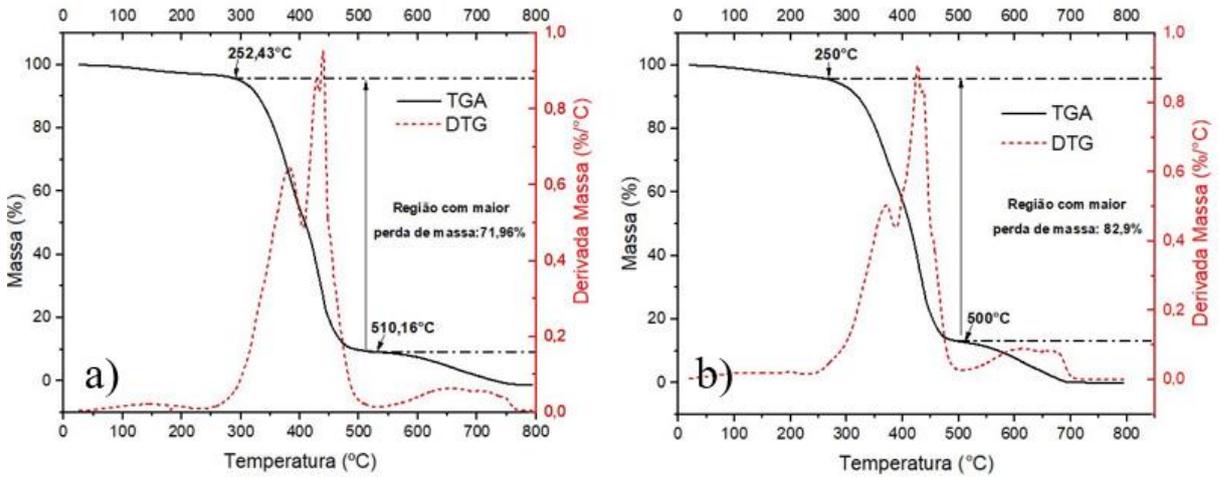


Figura 68 - Curvas TGA e DTG para as amostras: a) C2 (3% MCC) antes do envelhecimento, b) C2 (3% MCC) depois do envelhecimento. Fonte:(Autoria Própria)

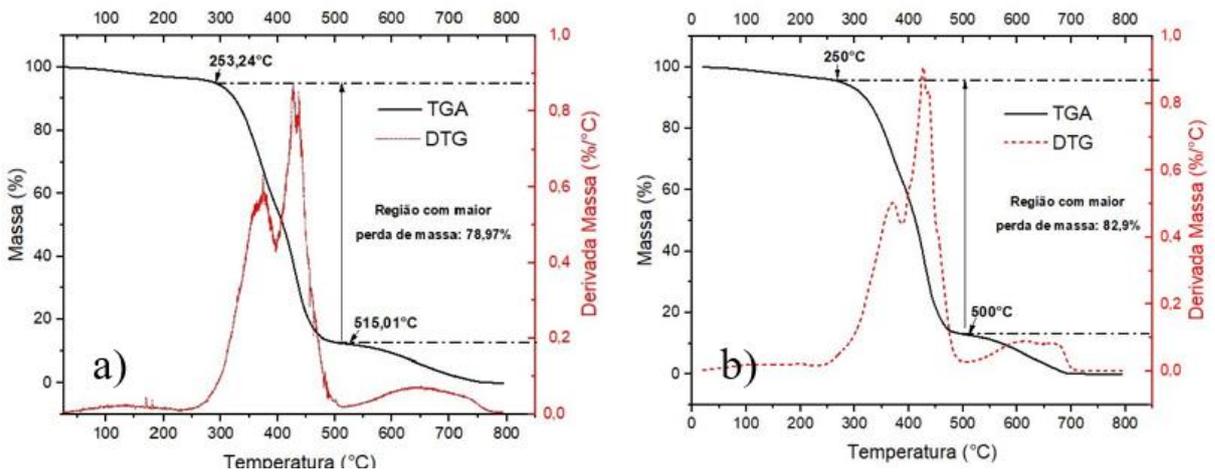


Figura 69 - Curvas TGA e DTG para as amostras: a) C3 (5% MCC) antes do envelhecimento, b) C3 (5% MCC) depois do envelhecimento. Fonte:(Autoria Própria)

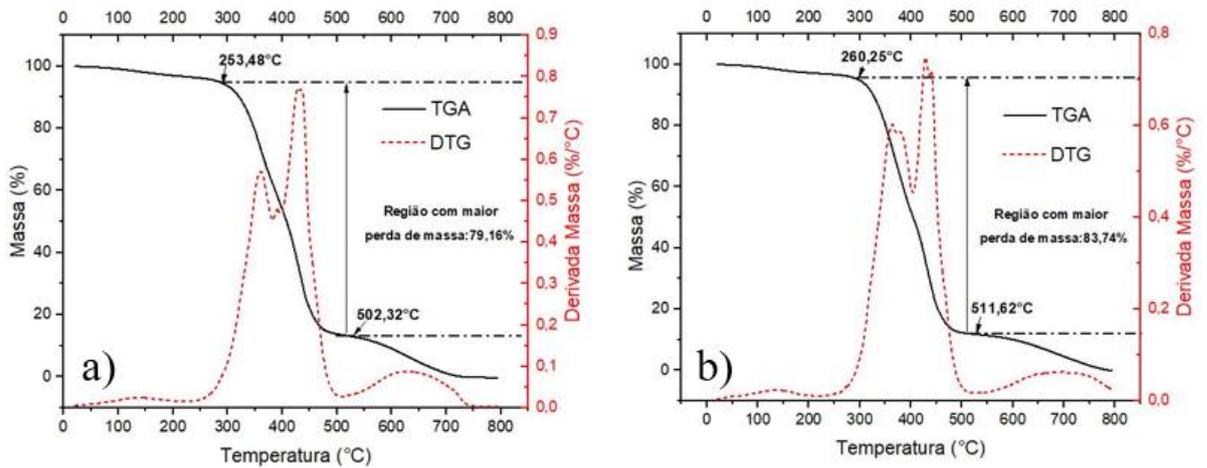


Figura 70 - Curvas TGA e DTG para as amostras: a) C4 (10% MCC) antes do envelhecimento, b) C4 (10% MCC) depois do envelhecimento. Fonte:(Autoria Própria)

Tabela 20 – Comparação do comportamento térmico das amostras antes e após o envelhecimento

Amostras	Temperatura de Decomposição Térmica (°C)					
	T _{onset} (°C)	T _{onset} ENV (°C)	T _{endset} (°C)	T _{endset} ENV (°C)	Perda de massa %	Perda de massa ENV (%)
PLA Puro	255,54	253,48	500	507,36	69,05	74,55
C1 (1% MCC)	255,54	250	511,61	505,81	86,84	85,78
C2 (3% MCC)	252,43	250	510,16	500	71,96	82,9
C3 (5% MCC)	253,24	250	515,01	500	78,97	82,9
C4 (10% MCC)	253,48	260,23	502,32	511,62	79,16	83,74

Fonte: (Autoria própria)

Ao analisar as Figuras 66 a 70 e da tabela 20, nota-se que houve uma diminuição nas temperaturas de início de degradação (T_{onset}) para todas as amostras após o envelhecimento térmico, com exceção da amostra C4 (10% MCC), que apresentou um aumento dessa temperatura após o envelhecimento. Além disso, a perda de massa para o PLA puro e as amostras C2 (3% MCC), C3 (5% MCC) e C4 (10% MCC) também aumentaram após o envelhecimento térmico. Esse comportamento já era o esperado, visto que o envelhecimento térmico pode ter acelerado a degradação dos compósitos, especialmente no PLA e nas amostras com maior teor de MCC. Isso pode ocorrer devido ao aumento da fragilidade da estrutura polimérica, o que facilita a quebra das cadeias do PLA e a liberação de produtos voláteis. Quando o material é submetido ao envelhecimento térmico, a vibração das moléculas da cadeia é maior, o que facilita a cisão das ligações e reações de oxidação por conta da ação dos radicais livres que interagem com a molécula. Com isso, grupos funcionais oxigenados ou de baixa massa molecular tendem a ser formados durante esse intervalo de envelhecimento térmico, o que propicia a degradação termo-oxidativa e, conseqüentemente, a redução da estabilidade térmica do material (ARRÁEZ; ARNAL; MÜLLER, 2019). Apesar do envelhecimento térmico ter reduzido a estabilidade térmica da maioria das amostras, a amostra C4 (10% MCC) apresentou aumento na temperatura de início de degradação (T_{onset}). Esse comportamento pode ser atribuído à maior concentração de microcelulose, que pode ter atuado como barreira térmica e física, resultando em uma maior resistência a degradação térmica inicial, mesmo com o aumento da perda de massa total.

No entanto, a amostra C1 (1% MCC) apresentou uma redução na porcentagem de perda de massa após envelhecimento. Esse comportamento pode ser explicado pela menor

concentração de MCC, pode ter oferecido uma melhor resistência térmica ao compósito. Correia (2015) obteve em sua pesquisa que a interação entre a matriz com PLA e 1% de nanocelulose pode dificultar, ligeiramente, a degradação do material resultante, e que com a adição de 3% em massa de carga este efeito não é observado. Esses achados contribuem com os resultados observados neste estudo, onde a menor concentração de MCC parece ter contribuído para uma maior estabilidade no compósito.

5.2.6 Absorção de água do PLA e dos compósitos poliméricos (PLA + MCC)

O ensaio de absorção de água foi realizado no PLA puro e nos compósitos, os percentuais de absorção são mostrados na Figura 71. A partir da análise do gráfico, verificou-se que o PLA apresentou os menores valores de absorção de água entre as amostras analisadas, registrando apenas 1,17% ao final de 12 semanas. Esse comportamento pode ser explicado pela estrutura do PLA, que é um polímero hidrofóbico, ou seja, possui baixa afinidade com a água. A ausência de MCC em sua composição contribui para essa propriedade, já que a MCC possui natureza hidrofílica, além de não haver concentradores de tensão que poderiam facilitar a penetração da água na matriz polimérica (SANTOS, 2020; SILVA, 2019).

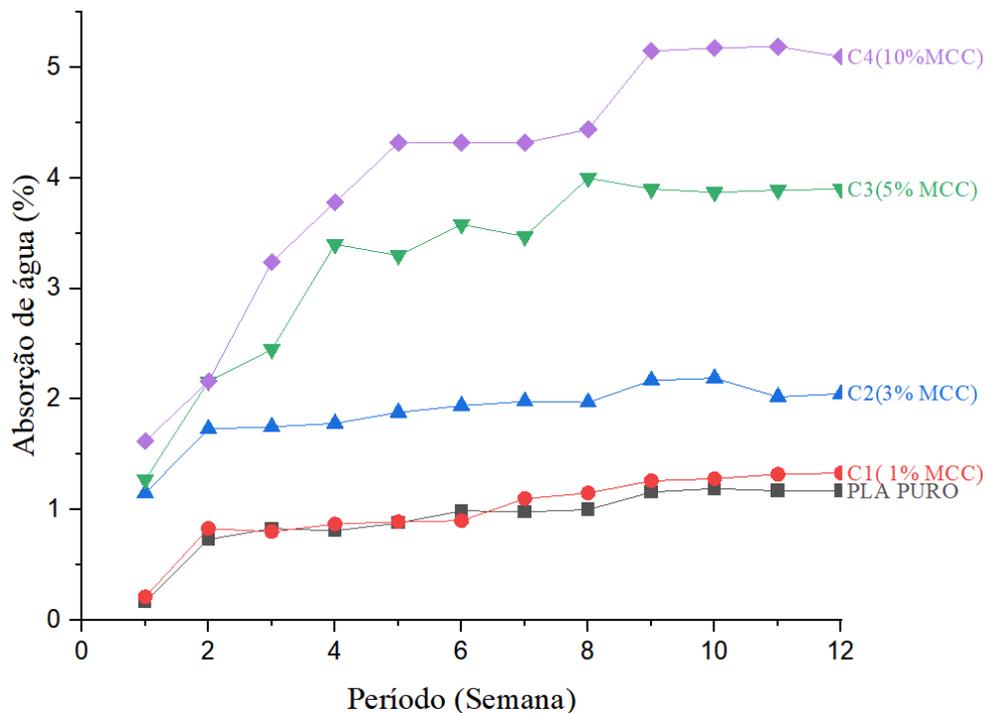


Figura 71 - Curva de absorção de água para o PLA puro e compósitos (PLA + MCC) em diferentes concentrações. Fonte: (Autoria Própria)

No entanto, os compósitos apresentaram valores maiores de absorção de água. O compósito C4 (10% de MCC) mostrou o maior índice, atingindo 5,10%, seguido do compósito com 5% de MCC, que apresentou aproximadamente 3,90%, a amostra C2 (3% MCC) apresentou 2,05% de absorção. A amostra C1 (1% de MCC), registrou uma absorção de 1,33%. Esse aumento progressivo na absorção de água com o aumento da concentração de MCC pode ser atribuído ao caráter hidrofílico da microcelulose. A MCC, por ser composta de fibras lignocelulósicas naturais, contém grupos funcionais hidroxila (-OH) em sua estrutura, os quais interagem com as moléculas de água por meio de ligações de hidrogênio (SILVA, 2019). Além disso, a presença da microcelulose provoca um desarranjo nas macromoléculas do PLA, criando áreas menos densas e aumentando a permeabilidade do material à água. Essas regiões desordenadas podem atuar como caminhos para a difusão de água no interior do compósito, contribuindo para os maiores índices de absorção observados (JESUS, 2019)

Esses resultados estão em concordância com os estudos de Santos (2020), que, ao comparar o PLA puro com biocompósitos contendo fibras naturais, observou que o PLA puro apresentou menores índices de absorção de água. Tal comportamento é esperado, pois as cargas naturais, como fibras lignocelulósicas, possuem afinidade com a água devido à presença dos grupos hidroxila mencionados. Esses grupos são os principais responsáveis pela interação das fibras com a água, formando ligações de hidrogênio que facilitam a absorção.

De maneira semelhante, Silva (2019) constatou que compósitos com maior teor de fibras apresentaram maior absorção de água. Esse comportamento foi explicado pelo caráter hidrofílico das fibras naturais utilizadas, que possuem maior capacidade de interação com a água em comparação ao PLA puro. Além disso, Silva destacou que o aumento no teor de fibras tende a provocar alterações na microestrutura da matriz polimérica, criando microcanais ou regiões desordenadas que facilitam a difusão de água no material.

Portanto, este estudo confirma que a incorporação de microcelulose em compósitos de PLA oferece uma oportunidade para desenvolver materiais mais sustentáveis, mas ressalta a necessidade de estratégias para reduzir os efeitos da absorção de água, como tratamentos superficiais ou modificações químicas, visando melhorar o desempenho em condições úmidas.

6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos evidenciaram que a adição de MCC ao PLA contribuiu positivamente para o desempenho mecânico dos compósitos, especialmente na concentração de 3,00% (amostra C2), que apresentou os melhores resultados em termos de resistência à tração e módulo de elasticidade. A análise de dureza Shore D também indicou incremento significativo com o aumento da concentração de MCC. A análise morfológica por MEV demonstrou uma boa dispersão da MCC na matriz de PLA nas concentrações mais baixas (1% e 3%), enquanto concentrações mais elevadas (5% e 10%) apresentaram heterogeneidades que podem influenciar negativamente no desempenho do material.

Do ponto de vista térmico, a MCC provocou alterações na estabilidade térmica e favoreceu, em alguns casos, a degradação térmica, como observado na amostra com 1% de MCC. Após o envelhecimento térmico, todas as amostras apresentaram redução nas propriedades mecânicas, evidenciando que o processo de degradação térmica compromete a integridade dos compósitos. A análise por DRX mostrou aumento da cristalinidade com a adição da MCC, enquanto a espectroscopia no infravermelho (FTIR) não indicou alterações significativas na estrutura química do PLA. O aumento da absorção de água com a maior concentração de MCC foi associado à sua natureza hidrofílica, ponto crítico para aplicações em ambientes úmidos.

A aplicação da tecnologia de impressão 3D por fotopolimerização demonstrou-se viável e inovadora para a fabricação de compósitos PLA/MCC, sendo uma alternativa promissora para a produção de materiais funcionais, sustentáveis e com potencial de aplicação em diversas áreas, como a indústria automotiva, biomédica e de produtos ecológicos.

Conclui-se, portanto, que a incorporação de microcelulose cristalina ao PLA é uma estratégia eficaz para aprimorar suas propriedades mecânicas, especialmente em concentrações moderadas como 3%, e que a combinação com a manufatura aditiva pode ampliar significativamente o escopo de aplicações desse biopolímero, promovendo avanços no desenvolvimento de materiais mais sustentáveis, leves e de alto desempenho.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados e conclusões do presente trabalho, algumas sugestões para trabalhos futuros, afim da continuação do projeto de pesquisa, são resumidas a seguir:

- Modificar a MCC por tratamentos químicos ou físicos (como silanização ou acetilação) para melhorar sua dispersão no PLA e reduzir sua absorção de água;
- Realizar testes de biodegradação dos compósitos PLA/MCC em diferentes ambientes (solo, água doce, salgada e condições anaeróbicas) para avaliar seu comportamento ambiental;
- Investigar as propriedades reológicas das resinas PLA/MCC em estado líquido, visando entender os efeitos da carga na fotopolimerização e na impressão 3D;
- Projetar e imprimir protótipos funcionais, como peças biomédicas ou embalagens sustentáveis, para validar o desempenho dos compósitos em aplicações reais.

8 REFERÊNCIAS

3D Printing industry analysis. Grand View Research, São Francisco. Mai. 2021. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/3d-printing-industry-analysis>. Acesso em: 01 nov. 2023.

ABDUL KHALIL, H. P. S. et al. Cellulose reinforced biodegradable polymer composite film for packaging applications. Em: *Bionanocomposites for Packaging Applications*. [s.l.] Springer International Publishing, p. 49–69, 2017.

ABUSHAMMALA, H.; MAO, J. A review of the surface modification of cellulose and nanocellulose using aliphatic and aromatic mono- and di-isocyanates. *Molecules*, [s.l.], v. 24, 2019.

ADEL, A. M.; Wahab, Z. H.; Ibrahim, A. A.; Shemy, M. T. Caracterização da celulose microcristalina preparada a partir de materiais lignocelulósicos. Parte I. Hidrólise catalisada por ácido. *Bioresource technology*, v. 101, n. 12, p. 4446-4455, 2010.

AGARWAL, Bhagwan; BROUTMAN, Lawrence; CHANDRASHEKHARA, K. *Analysis and performance of fiber composites*. 3ª Edição. Nova Deli: Wiley, 2015.

AHMAD, F.; Park, MK Uma revisão: Seleção de compósitos de fibras naturais em vista de propriedades mecânicas, leves e econômicas. *Macromol. Matéria. Eng.* 2015, 300, 10–24.

AHMAD, Khalid W. H.; ZURINA, Mohamad; NORHAYANI, Othman; HAJJAR, Che Man Siti; MAZURA, Jusoh. The Mechanical Properties of Photopolymer Prepared Via 3D Stereolithography Printing: the effect of uv curing time and anisotropy. *Chemical Engineering Transactions*, [S.L.], v. 78, p. 565-570, fev. 2020. AIDIC: Italian Association of Chemical Engineering. DOI <http://dx.doi.org/10.3303/CET2078095>. Disponível em: <https://www.aidic.it/cet/20/78/095.pdf>. Acesso em: 15 out. 2023.

ALAVI, M. Modifications of microcrystalline cellulose (MCC), nanofibrillated cellulose (NFC) and nanocrystalline cellulose (NCC) for antimicrobial and wound healing applications. *E-Polymers*, [s.l.], v. 19, p. 103-119, 2019.

ALIZADEH-SANI, M. et al. pH-sensitive (halochromic) smart packaging films based on natural food colorants for the monitoring of food quality and safety. *Trends in Food Science & Technology*, v. 105, p. 93–144, 1 nov. 2020.

ALVES, D. A. C. *Tecnologia e Aplicação da Manufatura Aditiva: A viabilidade funcional, vantagens e desvantagens do processo (Trabalho de Conclusão de Curso)*. Faculdade Pitágoras, Uberlândia, MG, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D3878-95: Standard terminology of high-modulus reinforcing fibers and their composites. EUA, 1995.

ARNOLD, Christin; MONSEES, Delf; HEY, Jeremias; SCHWEYEN, Ramona. Surface Quality of 3D-Printed Models as a Function of Various Printing Parameters. *Materials*, [S.L.], v. 12, n. 12, p. 1970, 19 jun. 2019. DOI <http://dx.doi.org/10.3390/ma12121970>. Disponível em: https://www.mdpi.com/1996-1944/12/12/1970?type=check_update&version=1. Acesso em: 25 out 2023.

ARRÁEZ, Francisco J.; ARNAL, María Luisa; MÜLLER, Alejandro J. Thermal degradation of high-impact polystyrene with pro-oxidant additives. *Polymer Bulletin*, v. 76, n. 3, p. 1489-1515, 24 mar. 2019.

ASTM INTERNATIONAL. The Global Leader in Additive Manufacturing Standards. ASTM International, West Conshohocken, Pa., ago. 2017. Disponível em: <https://www.astm.org/ABOUT/OverviewsforWeb2014/Additive-Manufacturing.pdf>. Acesso em: 8 ago. 2023.

ASTM, A. S. F. T. A. M. ASTM - D3878-20B: Standard Terminology for Composite Materials. 2020.

BAJPAI, P. K.; SINGH, I.; MADAAN, J. Development and characterization of PLA-based green composites: A review. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, v. 27, n. 1, p. 52–81, 2014.

BAKKARI, N. E.; BINDIGANAVILE, V.; GONÇALVES, J.; BOLUK, Y. Preparation of cellulose nanofibers by TEMPO-oxidation of bleached chemi-thermomechanical pulp for cement applications. *Carbohydrate Polymers*, [s.l.], v. 203, p. 238-245, 2019.

BALEA, A.; FUENTE, E; BLANCO, A.; NEGRO, C. Nanocelluloses: Natural-Based Materials for Fiber-Reinforced Cement Composites. A critical Review. *Polymers*, [s.l.], v. 11, 2019.

BANJOURN, Adedotun D.; AGRAWAL, Vinamra; AUAD, Maria L.; CELESTINE, Asha-Dee N. Alterações induzidas pela umidade no comportamento mecânico de polímeros impressos em 3D. *Compósitos Parte C: Acesso Aberto*, v. 7, p. 100243, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2022.100243>. Acesso em: 13 de mar.2024.

BARDELICK, Alexander; YANG, Steven; ALDERSON, Faraz; GADSDEN, Andrew. The effect of wash treatment on the mechanical properties and energy absorption potential of a 3D printed polymethyl methacrylate (PMMA). *Materials Today Communications*, Ontario, Canada, ano 2021, v. 26, n. 101728, p. 2352-4928, 22 mar. 2021. DOI <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101728>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352492820327392>. Acesso em: 1 fev. 2024.

BARTOLOMEI, S. S. Estudo de nanocompósitos formados por pla e nanopartículas de celulose. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2016.

BASTIOLI, C.E. Handbook of biodegradable Polymers. 3 Edição. Berlin: De Gruyter, 2020.

BASUMALLICK, C. What is CAD (Computer Aided Design)? Definition, Types, and Applications. Escritor Técnico, Spiceworks. Set. 2022. Disponível em: <https://www.spiceworks.com/tech/devops/articles/what-is-cad/>. Acesso em: 02 fevereiro. 2023.

BERNARDO, M. P. Produção e purificação de L(+) ácido lático por *Lactobacillus rhamnosus* utilizando processo de batelada alimentada. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências de Rio Claro. Rio Claro, p. 74. 2014. (547.29).

BERTOLLA, L.; DLOUHÝ, I.; BOCCACCINI, A.r.. Preparation and characterization of Bioglass®-based scaffolds reinforced by poly-vinyl alcohol/microfibrillated cellulose composite coating. *Journal Of The European Ceramic Society*, [s.l.], v. 34, n. 14, p.3379-3387, nov. 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.04.003>.

BOISSARD, C. I. R. et al. Cellular biocomposites from polylactide and microfibrillated cellulose. *Journal of Cellular Plastics*, v. 48, n. 5, p. 445–458, 2012.

BRENES, R. G. R. análise do sinergismo enzimático na desconstrução da parede celular da polpa kraft para a obtenção de nanocelulose. [s.l.] universidade federal fluminense, 2021.

BRITO, A. C. Cinética de cristalização isotérmica e não isotérmica a frio do PET e das blendas PET/PHB em diferentes concentrações. [s.l.] Universidade Federal de Pernambuco, 2010.

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

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

CAMPBELL, F. C. *Manufacturing process for advanced composites*. Oxford: Elsevier, 2004. 533 p.

CAMPOS, I. D. Estudo de compósitos de poli (ácido láctico) com celulose extraída da coroa do abacaxi. 2022. 72 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>>. Acesso em: 11 dez. 2024.

CAPELLARI, J. B. Biossíntese de ácido láctico por *Lactobacillus amylovorus* a partir de resíduos agroindustriais. universidade da região de joinville - UNIVILLE. Joinville, p. 1-67. 2010.

CASTELO BRANCO, R. R. et al. Caracterização da performance do material Poliacido Láctico (PLA) manufaturado pela tecnologia de Modelagem de Fusão e Deposição (FDM). *Research, Society and Development*, v. 10, n. 8, e44210817348, 2021. DOI: 10.33448/rsd-v10i8.17348. Acesso em: 18 Jan. 2025.

CASTRO, Priscila Machado de et al. Preparation and characterization of steam and CO₂ activated carbon from Brazil nut shell. *Bioscience Journal*, v. 39, p. e39054, 31 mar. 2023.

CECH, V.; PALESCH, E.; LUKES, J. The glass fiber–polymer matrix interface/interphase characterized by nanoscale imaging techniques. *Composites Science and Technology*, v. 83, p. 22–26, June 2013.

CHAERUNISAA, A.Y.; SRIWIDODO, S.; ABDASSAH, M. Microcrystalline cellulose pharmaceutical excipiente. In: AHMAD, U.; AKHTAR, J. *Pharmaceutical Formulation Design: recent practices*. London: IntechOpen, 2019.

CHARREAU, H.; L. FORESTI, M.; VAZQUEZ, A. Nanocelulose Patents Trends: A Comprehensive Review on Patents on Cellulose Nanocrystals, Microfibrillated and Bacterial Cellulose. *Recent Patents on Nanotechnology*, v. 7, n. 1, p. 56–80, 1 jan. 2013.

CORCIONE, C. E. et al. Highly loaded hydroxyapatite microsphere/PLA porous scaffolds obtained by fused deposition modelling. *Ceramics International*, 45 (2), 2803-2810, 2019.

CORREIA, Carla Almeida. Obtenção e caracterização de PLA reforçado com nanocelulose. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

CORTÉS, E. et al. Enfoque sobre o desenvolvimento de um robô com arquitetura paralela 5R para manufatura aditiva. 9º Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, Joinville, 2017. Disponível em: <https://www.researchgate.net/profile/Efrain_Rodriguez7/publication/318440099_approach_on_development_of_the_5r_parallel_robot_for_additive_manufacturing/links/5969920c458515e9afa7ae94/approach-ondevelopment-of-the-5r-parallel-robot-for-additivemanufacturing.pdf> acesso em: 30 de out. 2023.

COSTA GESSI, Loara. Desenvolvimento de Biocompósitos Poliméricos de PLA e Lignina Obtida a partir da Serragem e do Bagaço da Cana-de-Açúcar. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2022.

DA SILVA, A. L. Obtenção e caracterização de compósitos de PLA e fibras de taquara-lixia (*Merostachys skvortzovii*). p. 97, 2019.

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

DIVYATHEJ, M V; VARUN, M.; RAJEEV, P. Analysis of mechanical behavior of 3D printed ABS parts by experiments. In: *INTERNATIONAL JOURNAL OF SCIENTIFIC & Engineering Research*, Volume 7, Issue 3, March-2016. ISSN 2229-5518.

DOMENEK, S., Courgneau, C., Ducruet, V., Characteristics and Applications of Poly(lactide), *Biopolymers*, 183-223, 2011.

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

ESUN BRASIL. eResin PLA Pro Grey. 2024. Disponível em: <https://esunbrasil.com.br/produto/eresin-pla-pro-grey/>. Acesso em: 19 Dez. 2024.

FARAH, S.; ANDERSON, D. G.; LANGER, R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 107, p. 367-392, 2016/12/15/ 2016. ISSN 0169- 409X.

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

FOOD INGREDIENTS BRASIL. A celulose microcristalina na indústria alimentícia. Editora Insumos Ltda, vol. 15, n. 27, 2013.

FREIRE, C. S. R.; Silvestre, A. J. D.; Pascoal Neto, C.; Gandini, A.; Martin, L. & Mondragon, I. - *Comp. sci. and Technol.*, 68, p.3358, 2008.

GENDVILIEN, I., SIMOLIUNAS, E., REKSTYTE, S, et al. 2020, "Assessment of the morphology and dimensional accuracy of 3D printed PLA and PLA/HAp scaffolds. *J Mech Behav Biomed Mater*, <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/31929097/>.

GHOSH, S. B., Bandyopadhyay-Ghosh, S., & Sain, M. (2010). *Composites. Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*, 293–310. <https://doi.org/10.1002/9780470649848.ch18>

GRAEFF, C. *Nanotecnologia, ciência e engenharia*. 1 ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2012.

GRASSI, V. G, *Estrutura vs propriedades em HIPS Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 11, nº 3, p. 158-168, 2001.

GRIGORIADI, Kalouda et al. *Physical Ageing of Polystyrene: Does Tacticity Play a Role?* *Macromolecules*, v. 52, n. 15, p. 5948–5954, 13 ago. 2019

GROOVER, MIKELL P. *Fundamentos da moderna manufatura*. Tradução Givanildo Alves dos Santos, Luiz Claudio de Queiroz. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2017. 2 v.

GUPTA, A. P.; KUMAR, V. *New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique*. *EUROPEAN POLYMER JOURNAL*, v. 43, p. 4053–4074, Julho 2007. ISSN doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.06.045.

GUPTA, B.; REVAGADEA, N.; HILBORN, J. *Poly(lactic acid) fiber: An overview*. *Prog. Polym. Sci.*, v. 32, p. 455-482, Janeiro 2007. ISSN doi:10.1016/j.progpolymsci.2007.01.005.

HABIBI, Y. *Key advances in the chemical modification of nanocelluloses*. 106 *Chem. Soc. Rev.*, v. 43, n. 5, p. 1519–1542, 2014.

HAYES, M.; EDWARDS, D.; SHAH, A. *Fractography in failure of polymers*. Oxford: Elsevier, 2015. 245 p.

HOTZA, D. *Prototipagem rápida de pilhas a combustível de óxido sólido*. *Matéria* (Rio de Janeiro), n.4, 2009. <https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S151770762009000400003&lang=pt> Acesso em: 06 de nov. 2023.

HOYOS, C., CRISTIA, E., VÁZQUEZ, A. "Effect of cellulose microcrystalline particles on properties of cement based composites", *Materials and Design*, v. 51, pp. 810–818, Apr. 2013.

HOYOS, et al. "Influence of microcrystalline cellulose on the properties of cementitious materials." *Materials & Design*, vol. 51, 2013, pp. 810-818.

HUSSIN, F. N. N. M.; Attan, N.; Wahab, R. A. *Extração e caracterização de nanocelulose de folhas de dendê (Elaeis guineensis)*. *Arabian Journal for Science and Engineering*, v. 45, n. 1, p. 175-186, 2020.

ISO 868:2003. *Plastics and ebonite – Determination of indentation hardness by means of a durometer (Shore hardness)*. Geneva: International Organization for Standardization, 2003.

JAHNO, V. D. Síntese e Caracterização do Poli (L-ácido láctico) para uso como biomaterial. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

JASEK, Vojtech et al. Study of the thermomechanical properties of photocured resins based on curable monomers from PLA and PHB for SLA 3D printing. *ACS Applied Polymer Materials*, 2023, v. 5, p. 9909-9917. DOI: 10.1021/acsapm.3c01752.

JESUS, Luiz Carlos Correia. Obtenção de compósitos de Poliácido Láctico (PLA) reforçados com celulose microfibrilada de curauá: Propriedades mecânicas, térmicas, biodegradação e absorção de água. Tese de Doutorado Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia. Brasília, 2019.

JESUS, Rodolfo C. Processamento e Caracterização de Biocompósitos de PHB com Fibras Naturais de Coco e Sisal Acetiladas e Não Acetiladas. 2008. 86f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas/SP.

KATALINIC, Branko; PARK, Hong Seok; SMITH, Mark. Influence of layer height, build orientation and post curing on tensile mechanical properties of SLA 3D printed material. *DAAAM International*, Vienna, Austria, 32. ed. p. 200-208, 2021. DAAAM International Symposium on Intelligent Manufacturing and Automation.

KHOSHNOUD, Parisa; ABU-ZAHRA, Nidal. Properties of rigid polyvinyl chloride foam composites reinforced with different shape fillers. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, v. 30, n. 11, p. 1541–1559, 9 nov. 2017.

KRAPEŽ Tomec, D.; schöflinger, M.; Leßlumer, J.; Gradišar Centa, U.; Žigon, J.; Kariž, M. The Effects of Microcrystalline Cellulose Addition on the Properties of Wood–PLA Filaments for 3D Printing. *Polymers* 2024, 16, 836. <https://doi.org/10.3390/polym16060836>.

KUMAR, M. et al. Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 21, p. 8406–8415, 2010.

LEE, J. H.; PARK, S. H. e KIM, S. H. Surface modification of cellulose nanowhiskers and their reinforcing effect in polylactide. *Macromolecular Research*, m. 22, n. 4, p. 424-430, doi: 10.1007/s13233-014-2064-3, 2014.

LEE, J.H.; KIM, S.H.; K.W. Bio – Based Polyurethane Foams with Castor Oil Based Multifunctional Polyols for Improved Compressive Properties. *Polymers* v. 13, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym13040776>. Acesso em 05 de fev. 2024.

LEITE, Josiane dos Santos. Casca de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) como estabilizante térmico para poliestireno cristal: uma investigação experimental. 2024. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2024.

LENGOWSKI, E. C.; BONFATTI, E. A. J.; KUMODE, M. M. N.; CARNEIRO, M. E.; SATYANARAYANA, K. G. Nanocellulose-reinforced adhesives for wood-based panels. *Sustainable Polymer Composites and Nanocomposites*, [s.l.], p. 1001- 1026, 2019.

LI, N. et al. 3D printing to innovate biopolymer materials for demanding applications: A review. *Materials Today Chemistry*, v. 20, p. 100459, 2021.

LIMA, Lais R. et al. Nanocristais de celulose a partir de celulose bacteriana. *Química Nova*, v. 38, p. 1140-1147, 2015.

LIU, H.; SONG, W.; CHEN, F.; GUO, L.; ZHANG, J. Interaction of microstructure and interfacial adhesion on impact performance of polylactide (PLA) ternary blends. *Macromolecules*, v. 44, n.6, 2011.

MAIA, J.; MAURICIO, G. A influencia do tempo de pós-cura nas propriedades térmicas e mecânicas de peças impressas por fotopolimerização em cuba. Instituto de Educação Ciência e Tecnologia de Santa Catarina, Engenharia Mecânica, Joinville, 2022.

MANSOUR, Sh. A. Study of thermal stabilization for polystyrene/carbon nanocomposites via TG/DSC techniques. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 112, n. 2, p. 579–583, 3 maio 2013.

MARQUES, K. Manufatura aditiva: o futuro do mercado industrial de fabricação e inovação. EESC- Escola de Engenharia de São Carlos, USP-Universidade de São Paulo, 2014.

MATHEW, A. P.; OKSMAN, K.; SAIN, M. Mechanical properties of 106 biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). *Journal of Applied Polymer Science*, v. 97, n. 5, p. 2014–2025, 2005.

MATOS DE ARAUJO, A. O. Caracterização de placas de materiais compósitos de polietileno reforçado com fibras de coco de babaçu, casca de castanha e piaçava. 2023. 58 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://respositorio.ipen.br/>>. Acesso em: 05 jan. 2023.

MATOS, M.S. Desenvolvimento de compósitos poliméricos de PLA/MFC (Poliácido Láctico/Celulose microfibrilada) para aplicação em fibras sintéticas. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2022.

MAZZINI, Fernando P.; CALVÃO, Patrícia S. Obtenção e caracterização do compósito de poli(ácido láctico) (PLA) com fibra de bagaço de cana-de-açúcar. 12º Congresso Brasileiro de Polímeros (12ºCBPol), 2013. Centro Universitário da FEI.

MENDES, A. R.; VANDERELI, R. D.; BASSO, M. A. Análise do processo de dispersão da nanocelulose cristalina para a produção de compósitos cimentícios. *Ambiente Construído*, Porto Alegre, v. 23, n. 1, p. 183-196, jan./mar. 2023. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/s1678-86212023000100657>. Acesso em: 02 fev. 2024.

MERIÇER, Ç. et al. Atmospheric plasma assisted PLA/microfibrillated cellulose (MFC) multilayer biocomposite for sustainable barrier application. *Industrial Crops and Products*, v. 93, p. 235–243, 2016.

MESQUITA, J. P. Nanocristais de celulose para preparação de Bionanocompósitos com Quitosana e Carbonos Nanoestruturados para Aplicações Tecnológicas e Ambientais. Universidade Federal de Minas Gerais., 2012.

MIKULA, K.; SKRZYPCZAK, D.; IZYDORCZYK, G.; WARCHOŁ, J.; MOUSTAKAS, K.; CHOJNACKA, K.; WITEK-KROWIAK, A. 3D printing filament as a second life of waste plastics—a review. *Environmental Science and Pollution Research*, Wrocław, v. 28, n. 10, p. 12321–12333, 2021. Disponível em: <https://link.springer.com/10.1007/s11356-020-10657-8>. Acesso em: 21 out. 2023.

MILÉO, Patricia. C. Estudo do uso de ligninas como agente compatibilizante em compósitos de polipropileno reforçados com celulose de bagaço e palha de cana-de açúcar. 2015, 201 p. Tese (Doutorado) – Curso de Ciências, Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

MOHAN, R. G., et al. Análise comparativa de propriedades mecânicas de peças impressas FDM com base em ângulo de varredura. *Materiais hoje: Procedimentos*, 2021.

MOON, Myoung-Woon; CHO, Hyesung; LEE, Cho-Hee; KIM, Taegeun; LEE, Haeshin; WANG, Younseon; LEE, Yunhan. Cellulose composite material, 3D printing material and 3D printing structure including the same, and method of manufacturing the 3D printing structure using the same. Patente US20230011081, 17 jan. 2023.

MR, S.; SIENGCHIN, S.; PARAMESWARANPILLAI, J.; JAWAID, M.; PRUNCU, C. I.; KHAN, A. A Comprehensive Review of Techniques for Natural Fibers as Reinforcement in Composites: Preparation, Processing and Characterization. *Carbohydrate Polymers*. v. 207, p. 108-121, 2019

NIJSSEN, R. P. L. *Composite Materials: an introduction*. 1 ed. Rotterdam. Inholland University of Applied Sciences, 2015.

OH, S. Y. et al. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, v.340, n.15, p. 2376-2391, 2005.

OMRANI, E.; MENEZES, P. L.; ROHATGI, P. K. State of the art on tribological behavior of polymer matrix composites reinforced with natural fibers in the green materials world. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, Milwaukee, v. 19, n. 2, p. 717–736, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jestch.2015.10.007>. Acesso em: 25 out. 2023.

OROZCO. V. H, et al. Preparation and Characterization of Poly (Lactic Acid)-g-Maleic Anhydride + Starch Blends. *Macromolecular Symposia*, [s.l.], v. 277, n. 1, p.69-80, fev. 2009. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/masy.200950309>.

PARIZE, D. D. DA S. estudo de filmes de poli (ácido láctico) obtidos por fiação por sopro em solução reforçados com nanocristais de celulose. [s.l.] Universidade Federal de São Carlos, 2016.

PARK, C.-W. et al. Effect of Lignin Plasticization on Physico-Mechanical Properties of Lignin/Poly (Lactic Acid) Composites. *Polymers*, v. 11, n. 12, p. 2089, 13 dez. 2019.

PAVAN, Natália Silva; SILVA, Paula D’Afonseca e. Utilização de biopolímeros na impressão tridimensional: revisão sobre fundamentos e aplicações. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas, Universidade Federal de São Paulo, Diadema, 2022.

PEREIRA, Bárbara Luísa Corradi et al. Estudo da degradação térmica da madeira de Eucalyptus através de termogravimetria e calorimetria. *Revista Árvore*, [s.l.], v. 37, n. 3, p.567-576, jun. 2013. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s010067622013000300020>.

PEREIRA, F. V. et al. Bionanocompósitos preparados por incorporação de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis por meio de evaporação de solvente, automontagem ou eletrofição. *Química Nova*, v. 37, n. 7, p. 1209–1219, 2014.

PEREIRA, J. C., & Silva, A. M. Effect of cellulose fiber addition on mechanical properties of PLA-based biocomposites. *Composites Science and Technology*, 191, 108076, 2020.

PESCAROLO, Aline. Desempenho de argamassas com fibras de celulose. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

PIVSA-ART, W.; PIVSA-ART, S. Multifilament yarns of polyoxymethylene/poly(lactic acid) blends produced by a melt-spinning method. *107 Textile Research Journal*, v. 90, n. 3–4, p. 294–301, 27 fev. 2020.

POPESCU MC, POPESCU CM, Lisa G e Sakata Z Sou. J. *Analyt. Chem.* Evaluation of morphological and chemical aspects of different wood species by spectroscopy and thermal methods. *Métodos Térmicos*. 98865-72, 2011.

PORSANI, N. R. et al. Use of CAD and CAM technologies in the design, modeling and production process of a mechanical and bionics prosthesis of the upper limb extremity. IV World Congress on Systems Engineering and Information Technology, Portugal, 2017.

QIAN, Shaoping et al. Poly (lactic acid) biocompósitos reinforced with ultrafinebamboo char: Morphology, mechanical, thermal, and water absorption properties. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 133, n. 20, 2016.

RAMBO, Magale et al. Sustainability of Biorefinery Processes Based on Baru Biomass Waste. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2020.

RAMESH, Manickam et al. Influence of filler material on properties of fiber-reinforced polymer composites: A review. *e-Polymers*, v. 22, n. 1, p. 898–916, 9 nov. 2022.

RAMESH, Manickam et al. Influence of filler material on properties of fiber-reinforced polymer composites: A review. *e-Polymers*, v. 22, n. 1, p. 898–916, 9 nov. 2022

RANI, K.; GOMATHI, T.; VIJAYALAKSHMI, M.; SARANYA, P. N. S. Banana fiber cellulose nano crystals grafted with butyl acrylate for heavy metal lead (II) removal. *International Journal of Biological Macromolecules*, [s.l.], v. 131, p. 461-472, 2019.

RASAL, R. M.; JANORKAR, A. V.; HIRT, D. E. Poly(lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science*, v. 35, p. 338-356, 2010. ISSN doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003.

RAULINO, B. R. Manufatura Aditiva: Desenvolvimento de uma máquina de prototipagem rápida baseada na tecnologia FDM (modelagem por fusão e deposição). Trabalho de Graduação em Engenharia de Controle e Automação, Publicação FT.TG-nº, Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 105p. 2011.

REGAZZI, A., Corn, S., Ienny, P., Bénézet, J.-C., & Bergeret, A. (2018). Reversible and irreversible changes in physical and mechanical properties of biocomposites during hydrothermal aging. *Arxiv*. <https://arxiv.org/abs/1805.05430>.

REGUBALAN, B., PANDIT, P., MAITI, S., NADATHUR, G. T., & MALLICK, A. Potential bio-based edible films, foams, and hydrogels for food packaging. In S. Ahmed (Ed.), *Biobased materials for food packaging: Green and sustainable advanced packaging materials*, p. 105–123, 2018.

RELVAS, Carlos. *O Mundo da Impressão 3D e o Fabrico Digital*. Engebook, 2018.

RICCIO, Carmela; CIVERA, Marco; RUIZ, Oliver Grimaldo; PEDULLÀ, Perla; REINOSO, Mariana Rodriguez; TOMMASI, Giulia; VOLLARO, Martina; BURGIO, Vito; SURACE, Cecilia. Effects of Curing on Photosensitive Resins in SLA Additive Manufacturing. *Applied Mechanics*, [S.L.], v. 2, n. 4, p. 942-955, 22 nov. 2021. MDPI AG. DOI <http://dx.doi.org/10.3390/applmech2040055>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2673-3161/2/4/55>. Acesso em: 19 mai. 2024.

RODRIGUES, Carlos A.; OCTAVIANO, Daniel; ROSA, Derval S. O efeito do envelhecimento térmico em um sistema ternário PLA, TPS e MMT. In: Congresso brasileiro de polímeros (CBPOL), 12., 2013, Vitória, ES. São Paulo: Associação Brasileira de Polímeros, 2013. Disponível em: <https://www.abpol.org.br>. Acesso em: 08 nov. 2024.

RUDNIK, E. Compostable Polymer materials – definitions, structures and methods of preparation. *Compostable Polymer materials*. [S.I]: Oxford: Elsevier, 2008, p. 10-36.

RUDNIK, E. *Compostable polymer materials*. 2a ed. ed. [s.l.] Elsevier, 2019.

SAKLANI, P. et al. A Review of Edible Packaging for Foods. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, v. 8, n. 07, p. 2885–2895, 20 jul. 2019.

SAMIR, My Ahmed Said Azizi; ALLOIN, Fannie; DUFRESNE, Alain. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. *Biomacromolecules*, [s.l.], v. 6, n. 2, p.612-626, mar. 2005. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/bm0493685>.

SANTANA, L., Alves, J. L., Netto, A. C. S, Merlini, C., “A comparative study between PETG and PLA for 3D Printing through thermal, chemical and mechanical characterization”, *Revista Matéria*, V.23. N.04, ISSN 1517-7076 artigo e-12267, 2018.

SANTOS Jr., A. R.; WADA, M. L. F. Polímeros biorreabsorvíveis como substrato para cultura de células e engenharia tecidual. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, nº.4, p. 308-317, 2007.

SANTOS, Erika Bomfim dos; PASSADOR, Fábio Roberto; MONTAGNA, Larissa Stieven. Influência de fatores ambientais nas propriedades mecânicas de biocompósitos de PLA reforçado com fibra de coco e borra de café. Trabalho apresentado no Laboratório de Tecnologia de Polímeros e Biopolímeros (TecPBio), Universidade Federal de São Paulo, São José dos Campos, SP, Brasil, 2020.

SANTOS, F.A. dos; TAVARES, M.I.B. Preparo e caracterização de filmes obtidos a partir de Poli(ácido Lático) e celulose microcristalina. *Polímeros*, Rio de Janeiro, 2012.

SANTOS, Fernanda A. dos; TAVARES, Maria Inês B. Preparo e caracterização de filmes obtidos a partir de poli (ácido láctico) e celulose microcristalina. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, v. 49, n. 4, p. 643-654, 2013. DOI: 10.4322/S0104-14282013005000021, 2015.

SCHWANNINGER, M. et al. Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. *Vibrational Spectroscopy*, v. 36, n. 1, p. 23–40, out. 2004.

SHARIF, A.; MONDAL, S.; HOQUE, M. E. Polylactic acid (PLA)-based nanocomposites: Processing and properties. *Bio-based Polymers and Nanocomposites: Preparation, Processing, Properties & Performance*, p. 233– 254, 2019.

SHAVANDI, Amin et al. 3D Bioprinting of Lignocellulosic Biomaterials. *Adv. Healthcare Mater*, v.9, p. 1-26, 2020.

SHI, Q. et al. Mechanical properties and in vitro degradation of electrospun bio-nanocomposite mats from PLA and cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*, v. 90, n. 1, p. 301–308, set. 2012.

SILVA, Amanda Leite da. Obtenção e caracterização de compósitos de PLA e fibras de taquarilha (*Merostachys skvortzovii*) [recurso eletrônico]. 2019. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Curitiba, 2019. Disponível em: <World Wide Web>. Acesso em: 28 nov. 2024.

SILVA, Amanda Vieira da. Desenvolvimento de Blendas de PLA e polímeros do glicerol e nanocompósitos com nanowhiskers de celulose. Dissertação (Mestrado) da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2018.

SILVA, Jefferson Renan Santos da et al. Polymer composite produced with Brazil nut residues and high impact polystyrene. *Polímeros*, v. 32, n. 4, 2022.

SILVA, R.; Haraguchi, S. K.; Muniz, E. C.; Rubira, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova*, v.32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SILVA, Rafael et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova*, [s.l.], v. 32, n. 3, p.661-671, 2009. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422009000300010>.

SKREIBERG, A. et al. TGA and macro-TGA characterization of biomass fuels and fuel mixtures. *Fuel*, v. 90, n.6, p.2182-2197, 2011.

SOUZA, L. O.; CORDAZZO, M.; SOUZA, L. M. S.; TONOLI, G.; SILVA, F. A.; MECHTCHERINE, V. Investigation of dispersion methodologies of microcrystalline and nano-fibrillated cellulose on cement pastes. *Cement and Concrete Composites*, [s.l.], v. 126, 2022.

SPOHR, D. L., Sánchez, F. A. L., & Marques, A. C. (s.d.). Desenvolvimento de um filamento compósito sustentável para impressão 3D baseado em matriz PLA reforçada com resíduos de fibras de madeira. Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS), 2021.

STAFFOVÁ, Martina; ONDREÁL, František; SVATÍK, Juraj; ZBONĚÁK, Marek; JANĚÁŘ, Josef; LEPCIO, Petr. 3D printing and post-curing optimization of photopolymerized structures:

basic concepts and effective tools for improved thermomechanical properties. *Polymer Testing*, [S.L.], v. 108, p. 107499, abr. 2022. Elsevier BV. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107499>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941822000277?via%3Dihub>. Acesso em: 09 de jan. 2024.

SUN, Zhihui; ZHANG, Li; LIANG, Duoping; XIAO, Wei; LIN, Jing. Propriedades mecânicas e térmicas de biocompósitos de PLA reforçados por fibras de coco. *Journal of Materials Science*, v. 52, n. 13, p. 7896-7906, jul. 2017. DOI: 10.1007/s10853-017-0999-x.

SURYANEGARA, L.; KUSUMANINGRUM, W. B.; ZALESTI, J. Microfibrillated cellulose from sweet sorghum (*Shorghum Bicolor* (L.) Moench) fiber by twin screw extruder and its characteristics on polylactic acid biocomposites. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 935, n. 1, 2020.

TAHERIMEHR, M. et al. Trends and challenges of biopolymer-based nanocomposites in food packaging. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, v. 20, n. 6, p. 5321–5344, 5 nov. 2021.

TEYMOORZADEH, Hedieh; RODRIGUE, Denis. Biocomposites of Wood Flour and Polylactic Acid: Processing and Properties. Department of Chemical Engineering and CERMA, Université Laval. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/280287142_Biocomposites_of_Wood_Flour_and_Polylactic_Acid_Processing_and_Properties. Acesso em: 25 jan. 2024.

TRACHE, D.; HUSSIN, M. H.; CHUIN, C. T. H.; SABAR, S.; FAZITA, M. R. N.; TAIWO, O. F. A.; HASSAN, T. M.; HAAFIZ, M. K. M. Microcrystalline cellulose: Isolation, characterization and bio-composites application—A review, *Int. J. Biol. Macromol.*, V.93, Part A, 2016, Pg 789-804.

ULTIMAKER THINGVERSE. Validation Matrix. Julho, 2021. Disponível em: <https://www.thingiverse.com/thing:4910573>. Acesso em: 15 fev. 2024.

VIDAKIS, Nectários; PETOUSIS, Markos; MICHAILEDIS, Nikolaos; KECHAGIAS, John D.; MOUNTAKIS, Nikolaos; ARGYROS, Apóstolos; BOURA, Orsa; GRAMMATIKOS, Sotirios. Resina de grau médico de alto desempenho radicalmente reforçada com nanofibras de celulose para impressão 3D. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 134, p. 105408, out. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2022.105408>. Acesso em: 18 Jan. 2025.

VLADIC, Gojko; BANJANIN, Bojan; KASIKOVIC, Nemanja; PAVLOVIC Zivko. Vat photopolymerization. In: *IZDEBSKA-PODSIADLY*, Joanna. *Polymers for 3D printing*. Poland. 2022. p. 65-74.

VOLPATO, Neri. *Manufatura aditiva : tecnologias e aplicações da impressão 3D*. São Paulo: Blucher, 2017. 400 p.

WANG, Quan et al. High-dielectric 3D printing composite resin enhanced with cellulose nanocrystal for energy applications. *Composites Science and Technology*, [s.l.], v. 266, p. 109506, 2022.

WANG, X., Jiang, M., Zhou, Z., Gou, J., & Hui, D. (2017). 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective. *Composites Part B: Engineering*, 110, 442–458.

WEI, Y.; ZHOU, M.; ANROUNG, Y.; ZU, P. Preparation of microfibrillated cellulose from wood pulp through carbamate modification and colloid milling. *Applied Sciences*, [s.l.], v. 10, 2020.

WEISENG, N.G.; LEE, C.S.; CHUAH, C.H.; CHENG, S.F. Preparation and modification of waterblown porous biodegradable polyurethane foams with palm oil-based polyester polyol. *Industrial Crops and Products*, v.97, p. 65-78, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.06.090>. Acesso em: 05 de jan. 2024.

WU, T.Z; Wu, C. Y. Biodegradable poly(lactic acid)/chitosan-modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91, 2198 – 2204.

XU, F. et al. Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review. *Applied Energy*, v. 104, p. 801–809, abr. 2013.

YANG, HS; Gardner, DJ; Nader, JW Análise do modelo de resistência ao impacto característico de compósitos de polipropileno preenchidos com nanofibrilas de celulose. *Compos. Parte A Appl. Sci. Manuf.* 2011,42, 2028–2035.

YETIŞ, F. et al. Acetylation of lignin containing microfibrillated cellulose and its reinforcing effect for polylactic acid. *European Polymer Journal*, v. 134, n. April, 2020.

YOUSIF, Emad; HADDAD, Raghad. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. *SpringerPlus*, v. 2, n. 1, p. 398, 23 dez. 2013.

YU, S.; Sun, J.; Shi, Y.; Wang, Q.; Wu, J.; Liu, J. Nanocelulose de diversos resíduos de biomassa: sua preparação e utilizações potenciais para produtos de alto valor agregado. *Ciência Ambiental e Ecotecnologia*, n. 100077, 2020.

ZENI, M.; FAVERO, D.; PACHECO, K.; GRISA, A. Preparation of microcelulose (Mcc) and nanocelulose (Ncc) from Eucalyptus Kraft Ssp pulp. *Polymers Science*, [s.l.], p. 1-17, 2016.

ZHONG, Y. et al. Biodegradable polymers and green-based antimicrobial packaging materials: A mini-review. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research KeAi Communications Co.*, 1 jan. 2020.

ZHU, Y.; ROMAIN, C.; WILLIAMS, C. K. Sustainable polymers from renewable resources. *Nature*, v. 540, n. 7633, p. 354–362, 2016.

ZIMMERMANN, Matheus V. G. et al. Observations of the effects of different chemical blowing agents on the degradation of poly(lactic acid) foams in simulated soil. *Materials Research*, [s.l.], v. 16, n. 6, p.1266-1273, 13 ago. 2013. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1516-14392013005000133>.