

CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS DO PLA COM E SEM ADIÇÃO DE GRAFENO

Janaina Liesenfeld, janaina.liesenfeld@acad.ufsm.br^{1,2}
Jailton Jair Jablonski, jailtonjairjablonski@gmail.com¹
Alexandre Aparecido Buenos, alexandre.buenos@ufsm.br^{1,2}
Cristiano José Scheuer, cristiano.scheuer@ufsm.br^{1,2}

¹ Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, Brasil.

² Grupo de Tecnologia e Mecânica dos Materiais. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, Brasil.

Resumo: O ácido polilático (PLA) é um polímero orgânico, biocompatível e imunologicamente inerte, comumente utilizado na impressão 3D para produção de modelos conceituais. Devido à sua baixa resistência mecânica, o seu emprego na produção de modelos funcionais é limitado. Essa limitação é contornada por meio da incorporação de grafeno junto ao filamento de PLA. A literatura ainda é carente no que tange o efeito de tal adição sobre as propriedades químicas do PLA e, também, a influência do ciclo térmico imposto pelo processo de deposição. Neste sentido, este trabalho tem como objetivo realizar a caracterização química do PLA com e sem adição de grafeno, antes e após a sua deposição pelo processo de Modelagem por Fusão e Deposição (FDM). Para tanto, o material foi caracterizado empregando as técnicas de espectroscopia Raman e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os resultados da caracterização química confirmam a presença de grafeno no material aditivado. Ambas as caracterizações evidenciam que o ciclo térmico imposto pelo processo FDM não modifica as características químicas do PLA com e sem adição de grafeno.

Palavras chave: Ácido polilático. Grafeno. Modelagem por Fusão e Deposição. Raman. FTIR.

1. INTRODUÇÃO

O PLA constitui um polímero amplamente utilizado como filamento nos processos de impressão 3D pela técnica FDM. Este corresponde à um poliéster alifático biodegradável, composto por moléculas de ácido láctico, advindas da fermentação de produtos ricos em amido (milho, mandioca, etc.). Por constituir um bioplástico sintetizado a partir de recursos renováveis, o PLA tem grande potencial para substituir o emprego dos polímeros convencionais derivados de produtos petroquímicos. Entretanto, a grande limitação para a sua consolidação como uma matéria prima para produção de componentes poliméricos corresponde sua baixa resistência mecânica e características térmicas inferiores (Madhavan *et al.*, 2010).

A produção de um nanocompósito pela dispersão de uma carga nanométrica de grafeno na matriz do PLA permite contornar essa limitação. A incorporação de percentuais residuais de grafeno (< 1%) à matriz de PLA, permite obter um composto com desempenho mecânico, propriedades térmicas e elétrica, e comportamento tribológico significativamente superiores àquele apresentado pelo polímero. Isso devido ao fato do grafeno apresentar elevada rigidez e resistência mecânica específica; além de excelentes propriedades térmicas e elétricas (Bustillos *et al.*, 2017).

Alguns estudos evidenciam que o ciclo térmico imposto pelo processo FDM modifica as propriedades mecânicas do PLA. Segundo Aliheidari *et al.* (2017) e Chacón *et al.* (2017), tais alterações estão vinculadas principalmente aos parâmetros de impressão e à natureza anisotrópica das amostras impressas. Entretanto, tal afirmação somente pode ser confirmada por meio da avaliação do efeito do ciclo térmico de deposição sobre as características químicas do material.

Com base no exposto, este trabalho tem como objetivo caracterizar as propriedades químicas do PLA com e sem adição de grafeno, antes e após a sua deposição pelo processo FDM.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os corpos de prova foram depositados utilizando uma impressora 3D da marca Fozit, modelo FZT235 PRO, utilizando filamentos poliméricos com grafeno (PLA Grafeno Premium) e sem grafeno (PLA Natural), ambos da fabricante Voolt3D e com dimensão de 1,75 mm de diâmetro. A deposição de ambos os materiais foi realizada adotando uma velocidade de 60 mm/s, e temperaturas da mesa e extrusão de 60 e 200 °C, respectivamente. A altura de camada de deposição empregada foi 0,25 mm, a largura de camada de 0,48 mm, com volume de preenchimento de 100% e ângulos de 45°/135°.

A caracterização química do PLA com e sem adição de grafeno foi realizada utilizando as técnicas de espectroscopia Raman e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A análise por Raman foi efetuada usando um microscópio Raman da marca Bruker modelo SENTERRA. As análises foram realizadas em oito pontos diferentes em cada amostra, efetuando-se sessenta e quatro varreduras cumulativas com potência de laser, tamanho de abertura e duração por exposição otimizadas para obter-se a melhor relação sinal-ruído. A análise por FTIR foi realizada empregando um espectrômetro da marca Shimadzu modelo IRPrestige-21. Foram efetuadas um total de duzentas e cinquenta e seis varreduras para uma melhor relação sinal-ruído.

Durante todas as fases de realização do trabalho os materiais foram manuseados com luvas, e seguindo as práticas laboratoriais padrão de análise de superfície; de modo a minimizar qualquer possível contaminação que venha a interferir nas análises realizadas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra a comparação dos espectros Raman do PLA com (a) e sem (b) adição de grafeno, considerando amostras do filamento (1) e impressas (2). Para cada material separadamente os espectros mostram-se muito semelhantes, evidenciando mudanças mínimas de intensidade. Picos semelhantes em todos os espectros incluem: vibrações CH_3 atribuídas ao alongamento

assimétrico em $2945\text{--}2496\text{ cm}^{-1}$, e alongamento simétrico em $2882\text{--}3002\text{ cm}^{-1}$. Alongamento CH / alongamento C=O em $1765\text{--}1770\text{ cm}^{-1}$, vibração de deformação simétrica CH_3 em 1452 cm^{-1} , vibração de balanço CH_3 atribuída a 1127 cm^{-1} , alongamento C-O-C atribuído a 1093 cm^{-1} , C-CH_3 alongamento em $1042\text{--}1044\text{ cm}^{-1}$, vibração C-COO atribuída a 873 cm^{-1} , (possivelmente devido à presença de CaCO_3), alongamento C=O atribuído a 739 cm^{-1} , vibração C-CO estados atribuídos a $399\text{--}410\text{ cm}^{-1}$ e vibração $\text{C-O-C} + \text{C-CH}_3$ atribuído a $302\text{--}315$ atribuído a $294\text{--}300\text{ cm}^{-1}$.

Cabe destacar que alguns novos picos são observados no PLA com adição de grafeno, incluindo neste caso uma vibração de deformação CH_3 em 1386 cm^{-1} e o pico de vibração de deformação CH em 1298 cm^{-1} . Observa-se após impressão na intensidade do pico de deformação C=O em $641\text{--}698\text{ cm}^{-1}$. Esse resultado sugere que a adição de grafeno aumenta a quantidade relativa do ligante C=O , considerado um sítio de ligação ativo primário no PLA. Acredita-se que o cálcio na forma de carbonato de cálcio seja responsável pelo pico atribuído a 1093 cm^{-1} , presente no PLA reforçado por grafeno antes e após a sua impressão. Diferentemente do espectro para o PLA sem grafeno, o PLA com grafeno mostra sinais Raman identificados como a banda D em 1354 cm^{-1} e banda G em 1770 cm^{-1} , associados a presença de camadas de grafeno.

Clarifica-se que as atribuições de compostos aos picos presentes na Figura 1 foram realizadas baseando-se nos trabalhos de Kister *et al.* (1998) e Sócrates (2001).

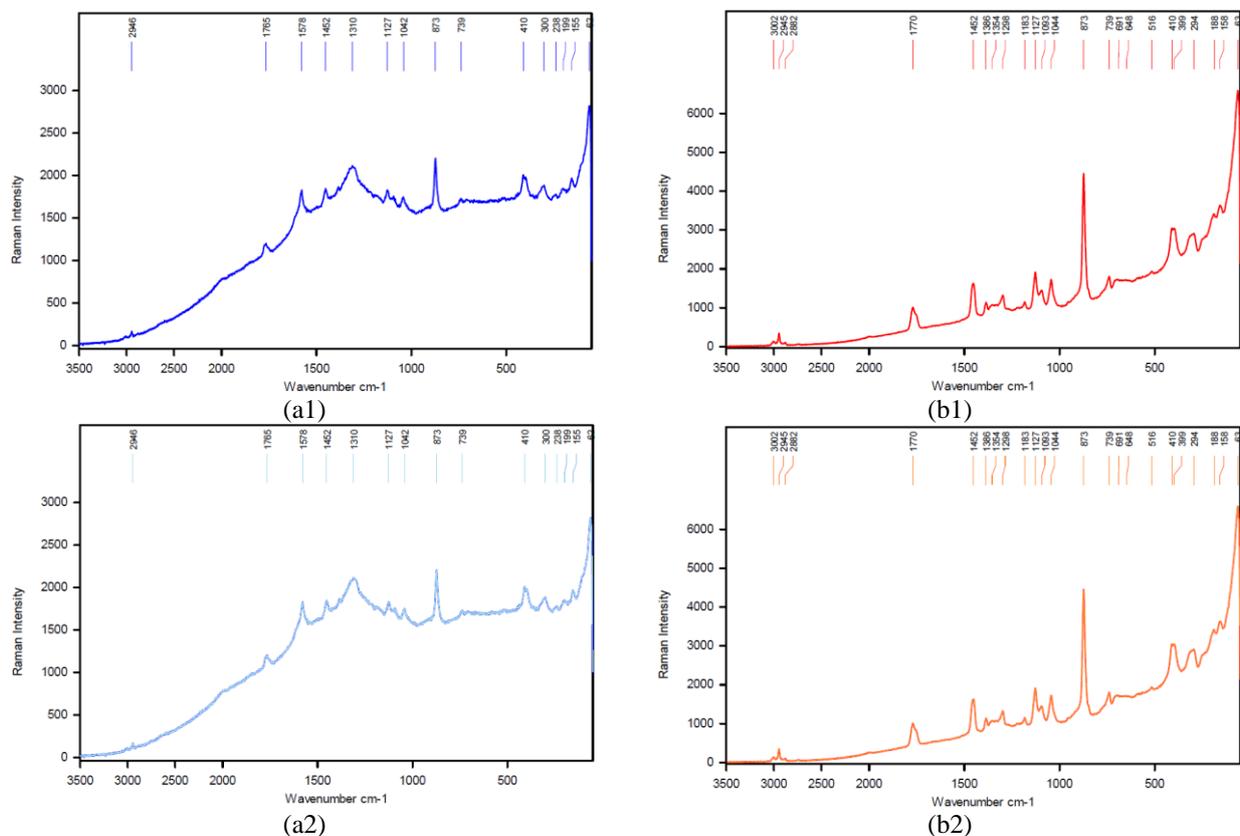


Figura 1. Comparação dos espectros Raman do PLA com (a) e sem (b) grafeno, na forma de filamento (1) e impressa (2).

A Figura 2 mostra a comparação dos espectros FTIR do PLA com (a) e sem (b) adição de grafeno, considerando amostras do filamento (1) e impressas (2). Ambos os materiais na forma de filamento e impresso, exibem frequências de alongamento características para C=O (1751–1753 cm^{-1}), $-\text{CH}_3$ assimétrico (2946–2497 cm^{-1}),

$-\text{CH}_3$ simétrico (2998–2999 cm^{-1}) e C–O (1081–1085 cm^{-1}). Destaca-se que não foi identificado no espectro FTIR a presença de picos referentes aos compostos a base de cálcio. Tal resultado sugere uma eventual contaminação do material submetido ao ensaio de caracterização pela espectroscopia Raman.

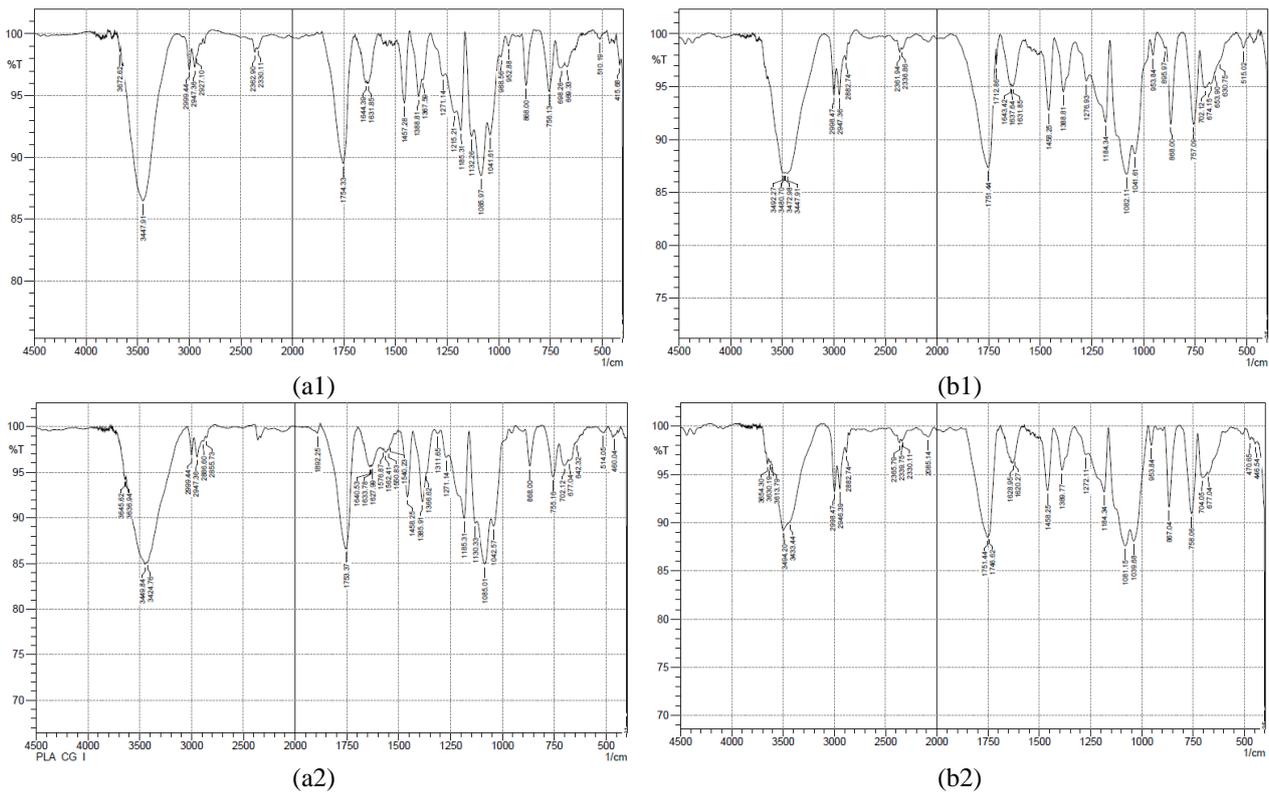


Figura 2. Comparação dos espectros FTIR do PLA com (a) e sem (b) grafeno, na forma de filamento (1) e impressa (2).

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos a partir das caracterizações químicas realizadas demonstram que o ciclo térmico imposto pelo processo de impressão não interfere sobre as características químicas dos materiais avaliados. Igualmente, confirmam a presença de grafeno no polímero aditivado.

5. REFERÊNCIAS

Aliheidari, N. et al. Fracture resistance measurement of fused deposition modeling 3D printed polymers. *Polymer Testing* 60 (2017) 94–101.
Bustillos, J. et al. Integration of graphene in poly(lactic) acid by 3D printing to develop creep and wear-resistant

hierarchical nanocomposites. *Polymer Composites* 24 (2017) 1–12.
Chabot, V. et al. A review of graphene and graphene oxide sponge: Material synthesis and applications to energy and the environment. *Energy and Environmental Science* 7 (2014) 1564–1596.
Kister, G. et al. Effects of Morphology, Conformation and Configuration on the IR and Raman Spectra of Various Poly(lactic acid)s. *Polymers* 39 (1998) 267–273.
Madhavan N.K. et al.. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology* 101 (2010) 8493–8501.
Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, Tables and Charts*, 3rd ed.; John Wiley and Sons: West Sussex, UK, 2001.