

CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS 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 amplamente empregado na fabricação de aditivos técnicos, devido ao seu baixo custo e facilidade de processamento. Entretanto, suas poucas propriedades mecânicas limitam a sua aplicação na produção de componentes funcionais. Para contornar essa limitação, adicionam-se carcasas de material de reforço à matriz polimérica do PLA, de modo a obter um nanocompósito com propriedades mecânicas melhoradas. O reforço com grafeno tem impacto bastante positivo sobre as propriedades mecânicas do PLA. Entretanto, tal adição promove impacto também sobre as demais características do material, como no caso das propriedades térmicas. Neste sentido, este trabalho tem como objetivo realizar a caracterização térmica 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 pelas técnicas de análise térmica por calorímetro diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). Os resultados da caracterização pelo DSC mostram que a temperatura de transição vítrea para o filamento e amostra impressa de PLA com e sem grafeno estão dentro dos valores reportados na literatura. A temperatura de fusão para o PLA com grafeno está dentro do intervalo esperado, ao passo que o PLA sem grafeno mostra valores inferiores. Os dados de DSC também exibem evidências claras de cristalização a frio, associado à autonucleação exotérmica das fases cristalinas acima da temperatura de transição vítrea. Os resultados do TGA mostram que nenhum dos materiais foi seriamente decomposto e/ou danificado pelo ciclo térmico imposto pelo processo de deposição por FDM.

Palavras chave: Ácido polilático. Grafeno. Modelagem por Fusão e Deposição. TGA. DSC.

1. INTRODUÇÃO

A impressão 3D é uma tecnologia emergente que pode ser usada para construir estruturas complexas de forma barata e rápida. O processo FDM constitui um dos mais populares processos de impressão 3D. Este emprega extrusoras aquecidas acopladas a um sistema de posicionamento comandado numericamente, para depositar materiais poliméricos e compósitos. O processo de deposição se processa camada por camada, segundo trajetórias determinados por arquivos de projeto assistido por computador (Lipson *et al.*, 2013).

O ácido polilático (PLA) é um termoplástico de poliéster alifático derivado de amidos de milho e cana-de-açúcar. O PLA é imunologicamente inerte (Garlotta, 2002) pois se degrada gradualmente em ácido lático inócuo ao longo do tempo (em cerca de seis meses a dois anos) (Henton *et al.*, 2005) [5]. Tal característica torna-o atraente para uso no campo da medicina, como para produção de implantes médicos (Athanasίου *et al.*, 1996). Além disso, o PLA possui baixa temperatura de transição vítrea ($T_g = 60-65$ °C) e temperatura de fusão ($T_m = 173-178$ C),

características estas que o tornam um material atrativo para impressão 3D (Proiakakis *et al.*, 2006).

Não obstante às suas propriedades físicas atrativas à impressão 3D, suas propriedades mecânicas baixas limitam a sua aplicação em componentes estruturais (Kulkarni *et al.*, 1966). Neste sentido, ao longo dos anos diversos compósitos com matriz de PLA foram produzidos com o intuito de melhorar o desempenho mecânico do material, e espalhar o seu campo de aplicação. Dentre estes, destaca-se o nanocompósito de grafeno o qual apresenta uma excelente combinação entre propriedades mecânicas, térmica e elétricas (Timrak *et al.*, 2014).

Existe atualmente na literatura especializada vários trabalhos confrontando as características mecânicas do PLA com e sem adição de grafeno. Entretanto, no que se refere ao impacto da adição deste reforço e o efeito do ciclo de deposição sobre as propriedades térmicas do PLA, a literatura técnica ainda é incipiente. Neste cenário, este trabalho tem como propósito caracterizar as propriedades térmicas 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 extrusão 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, com volume de preenchimento de 100% e ângulo de 45°.

A caracterização térmica do PLA com e sem adição de grafeno foi realizada pelas técnicas de análise térmica por termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). A técnica DSC foi realizada usando equipamento da marca Shimadzu, modelo DSC 60 Plus. Os ensaios foram realizados sob uma atmosfera de nitrogênio alimentada a uma vazão de 20 mm/min. Todas as amostras foram pesadas antes do experimento. A elevação da temperatura a partir do ambiente, deu-se a uma taxa de 10 °C por minuto, até atingir a temperatura de 200 °C. Após, as amostras foram resfriadas até atingir a temperatura ambiente. As análises por TGA, por sua vez, foram realizadas utilizando equipamento da marca Shimadzu, modelo TGA 50. Neste caso, o aquecimento deu-se a uma taxa de 20 °C por minuto até a temperatura de 600 °C, também sob atmosfera de nitrogênio alimentada a uma vazão de 20 mm/min.

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 exibe os gráficos DSC (Calorímetro Diferencial de Varredura) para o PLA com e sem grafeno, em filamento e impresso. Estes gráficos demonstram três características comuns de termoplásticos semicristalinos: a transição vítrea (T_g), uma exotérmica associada à cristalização a frio, e uma endotérmica de fusão. A T_g do material impresso é ligeiramente inferior aos valores observados para o filamento, estando dentro do intervalo típico para o PLA (55 a 65 °C). A temperatura de fusão (T_f) do material impresso também se mantém na ordem dos valores do filamento, com o PLA com grafeno dentro do intervalo reportado para o PLA, enquanto o PLA sem grafeno apresenta valores significativamente mais baixos. As diferenças podem surgir devido a aditivos no material e ao processo de extrusão (para o material impresso). Os picos em ~96,4 °C e 155,6 °C são atribuídos à formação de múltiplos estados cristalinos.

O PLA com e sem grafeno tanto impresso quando filamento mostram evidências claras de cristalização a frio, um processo associado à autonucleação exotérmica das fases cristalinas acima da temperatura de transição vítrea. Embora trabalhos adicionais, incluindo difração para identificar estados cristalinos, ajudariam a esclarecer esses resultados, estudos já presentes na literatura mostraram que a temperatura de cristalização mais baixa está associada a transições de estado sólido entre estados cristalinos, enquanto a faixa de temperatura de cristalização mais alta se correlaciona com um processo de recristalização por fusão. Esses resultados pode indicar que o processo de impressão pode resultar em mudanças na natureza e distribuição das fases cristalinas que se formam, bem como na capacidade de mudança de fase nos materiais acima da temperatura de transição vítrea.

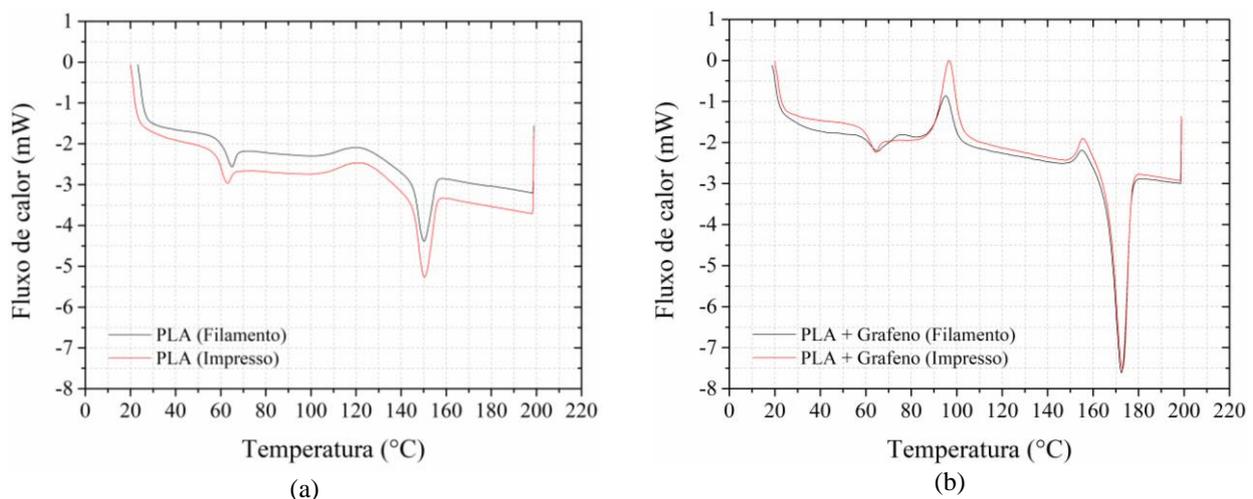


Figura 1. Comparação dos resultados de DSC para o PLA com (a) e sem (b) grafeno.

A Figura 2 mostra as curvas de Termogravimetria (TGA) e Termogravimetria Derivada (dTG) para filamentos e objetos impressos de PLA, com e sem grafeno. As curvas detalham a perda gradual de massa com o aumento da temperatura, onde as reações de

decomposição começam e terminam em temperaturas ligeiramente diferentes. O PLA sem grafeno demonstra início de degradação em torno de 285°C no filamento e cerca de 295°C no objeto impresso, concluindo-se em aproximadamente 382°C no filamento e 380°C no objeto

impresso. Esses valores se alinham com a faixa de degradação do PLA em atmosfera de nitrogênio, entre 245°C e 420°C, conforme Teixeira et al. (2021). Já o PLA com grafeno apresenta início de degradação em torno de 300°C para o filamento e aproximadamente 306°C para o objeto impresso, concluindo-se por volta de 385°C para o filamento e 387°C para o objeto impresso,

respectivamente. Estes valores estão dentro do intervalo de degradação do PLA com grafeno mencionado por Zamboazi et al. (2020), entre 300°C e 370°C. A análise termogravimétrica sugere que a adição de grafeno e o ciclo térmico do processo de impressão têm um impacto mínimo na resistência à degradação do PLA em atmosfera de nitrogênio.

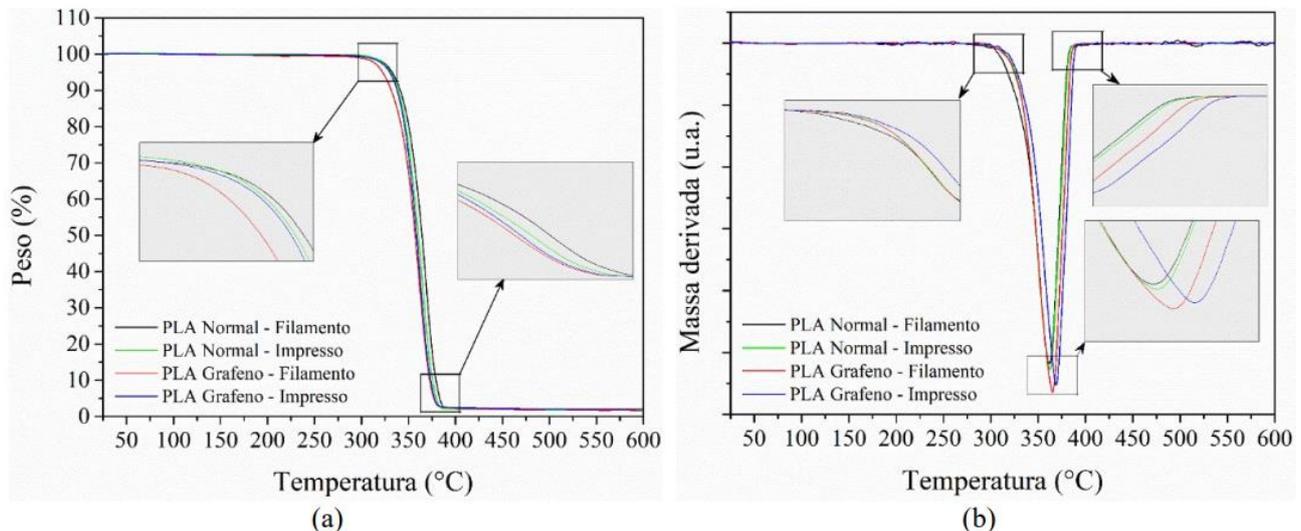


Figura 2. Comparação dos resultados de (a) TGA e (b) dTA para o PLA com e sem grafeno.

O T_p , representando a temperatura de máxima perda de massa, é uma propriedade essencial para polímeros. No estudo, o PLA sem grafeno, seja em filamento ou impresso, revela temperaturas de perda de massa praticamente idênticas, em torno de 361,8 °C e 362,4 °C, respectivamente. Já o PLA com grafeno mostra valores mais altos, cerca de 365 °C para o filamento e aproximadamente 369 °C para a forma impressa, superando os dados da literatura. Esses resultados sugerem que o grafeno e o processo de impressão elevam levemente a temperatura de degradação do PLA. Todos os materiais analisados apresentam um único pico de degradação, indicando uma etapa de degradação principal. A melhora na estabilidade térmica do PLA com grafeno é atribuída ao efeito de barreira das camadas de grafeno, enquanto o aumento da estabilidade no material impresso está relacionado ao aumento da cristalinidade devido ao ciclo térmico de impressão.

4. CONCLUSÕES

Os resultados da caracterização pelo DSC mostram que a temperatura de transição vítrea para o filamento e amostra impressa de PLA com e sem grafeno estão dentro dos valores reportados na literatura. A temperatura de fusão para o PLA com grafeno está dentro do intervalo esperado, ao passo que o PLA sem grafeno mostra valores inferiores. Os dados de DSC também exibem evidências de cristalização a frio, associado à autonucleação exotérmica das fases cristalinas acima da transição vítrea. Os resultados do TGA mostram que nenhum dos materiais foi seriamente decomposto e/ou danificado pelo ciclo térmico imposto pelo processo de deposição por FDM.

5. REFERÊNCIAS

- Athanasίου, K.A. *et al.* Sterilization, Toxicity, Biocompatibility and Clinical Applications of Poly(lactic Acid)/Poly(glycolic Acid) Copolymers. *Biomaterials* 17 (1996) 93–102.
- Garlotta, D. A. Literature Review of PLA. *Journal of Polymers and the Environment* 9 (2002) 36–84.
- Henton, D.E. *et al.* Poly(lactic Acid) Technology, Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites; Taylor & Francis: Boca Raton, FL, USA, 2005; pp. 527–578.
- Kulkarni, R.K. *et al.* PLA for Surgical Implants; Technical Report 6608. U.S. Army Medical Biomechanical Research Laboratory: Washington, DC, USA, 1966.
- Lipson, H. *et al.* Fabricated: the new world of 3D printing. John Wiley and Sons: Indianapolis/USA, 2013.
- Proiakakis, C.S. *et al.* The role of Polymer/Drug interactions on the Sustained Release from PLA Tablets. *European Polymer Journal*. 4 (2006) 3269–3276.
- Timrak, B.M. *et al.* Mechanical properties of components fabricated with open-source 3-D printers under realistic environmental conditions. *Materials & Design*. 58 (2014) 242–246.