

**Desenvolvimento de filamentos de PLA e óxido de grafeno para melhoria termomecânica de peças produzidos por impressão 3D****Development of PLA and graphene oxide filaments for thermo-mechanical improvement of parts produced by 3D printing**

DOI:10.34117/bjdv6n9-419

Recebimento dos originais:08/08/2020

Aceitação para publicação:17/09/2020

**Luciana Vasconcelos Cambraia**

Mestre em Física pela Universidade Federal de Minas Gerais

Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno – CTNano/UFMG

Endereço:Rua Professor José Vieira de Mendonça, nº 520 - Engenho Nogueira, Belo Horizonte - MG, 31310-260

E-mail:luv cambraia@gmail.com

**Felipe Luiz Queiroz Ferreira**

Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Minas Gerais

Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno – CTNano/UFMG

Endereço:Rua Professor José Vieira de Mendonça, nº 520 - Engenho Nogueira, Belo Horizonte - MG, 31310-260

E-mail:felipe.ferreira@ctnano.org

**Matheus Regino Faria Bernardes**

Graduando em Química Bacharelado pela Universidade Federal de Minas Gerais

Departamento de Química, ICEX, UFMG

Endereço:Av. Pres. Antônio Carlos, 6627 - Pampulha, Belo Horizonte - MG, 31270-901

E-mail:matheusr Bernardes@hotmail.com

**Glaura Goulart Silva**

Pós-Doutora em Química pela Queensland University of Technology, QUT, Austrália

Departamento de Química, ICEX, UFMG

Endereço:Av. Pres. Antônio Carlos, 6627 - Pampulha, Belo Horizonte - MG, 31270-901

E-mail:glaura.goulart@gmail.com

**RESUMO**

Filamentos de nanocompósitos de PLA com óxido de grafeno foram produzidos para aplicação em impressão 3D do tipo modelagem por fusão e deposição. As peças impressas com os nanocompósitos apresentaram melhores propriedades mecânicas se comparadas às peças impressas com PLA puro. As propriedades térmicas dos nanocompósitos não apresentaram alteração frente ao PLA. Foram avaliados também corpos de prova produzidos por injeção a fim de compará-los com aqueles obtidos por impressão 3D.

**Palavras-chave:** Grafeno, impressão 3D, PLA, nanocompósito.

**ABSTRACT**

PLA nanocomposite filaments with graphene oxide have been produced for application in 3D modeling by fusion and deposition. The pieces printed with the nanocomposites presented better mechanical properties if compared to the pieces printed with pure PLA. The thermal properties of the nanocomposites did not present alteration in front of the PLA. Proof bodies produced by injection were also evaluated in order to compare them with those obtained by 3D printing.

**Keywords:** Graphene, 3D printing, PLA, nanocomposite.

**1 INTRODUÇÃO**

A impressão 3D tem sido tema de diversos estudos nos últimos anos e vem ganhando cada vez mais espaço na indústria (Menezes et al., 2020; Moreira et al., 2020; Pavan et al., 2020). Este grande impulso se deve à sua flexibilidade de processo, resposta rápida a alterações de projeto e sua capacidade de criar estruturas complexas (Espalin et al., 2014). A impressão 3D, também conhecida como manufatura aditiva, possui vários métodos de fabricação de produtos, como estereolitografia (SLA e DLP), sinterização seletiva a laser (SLS), sinterização direta de metal a laser (DMLS) e modelagem por fusão e deposição (FDM) (Rocha et al., 2014).

A FDM é a técnica mais comumente utilizada para polímeros. Nesse processo, a estrutura 3D escolhida é formada camada por camada através da extrusão de um material selecionado. O material muda de um estado sólido para um estado fluido devido ao aquecimento do bico e segue um caminho de deposição controlado por um computador. Alguns materiais usados no processo de FDM podem ser citados: poli(ácido láctico) (PLA), acrilonitrila butadieno estireno (ABS), policarbonato (PC), álcool polivinílico (PVA), poli(tereftalato de etileno glicol) (PETG) e poliamida. (Prashantha e Roger, 2017)

O PLA é um material muito usado em impressões 3D do tipo FDM por sua alta rigidez, alta resistência mecânica e facilidade de uso (Madhavan et al., 2010). O PLA é um poliéster alifático biodegradável, derivado principalmente de recursos renováveis e pode substituir efetivamente os polímeros convencionais provenientes de petroquímicos. Porém, para algumas aplicações específicas, o uso de PLA pode se tornar restrito devido a sua baixa resistência ao impacto e baixa temperatura de transição vítrea (55 e 60 °C) (Camargo et al., 2019).

Resultados de estudos experimentais anteriores com PLA avaliaram propriedades mecânicas, como resistência à tração, compressão e flexão. Foi demonstrado que há variações nessas propriedades devido aos parâmetros de impressão e à natureza anisotrópica das amostras de PLA fabricadas com FDM (Aliheidari et al., 2017; Chacón et al., 2017). Além dos parâmetros do processo, os materiais usados para fabricar as peças por FDM também afetam significativamente as

propriedades mecânicas (Camargo et al., 2019). Trabalhos recentes mostraram que a elaboração de nanocompósitos a base de PLA e grafeno são promissores para se obter melhores propriedades mecânicas de peças produzidas pelo método FDM (Prashantha e Roger, 2017; Vidakis et al., 2019).

A utilização de nanocompósitos tem por objetivo a tentativa de estender ao material de matriz polimérica as excelentes propriedades térmicas e mecânicas dos nanomateriais. Em especial, o grafeno possui um módulo de Young que pode atingir 1100 GPa (~5 vezes mais forte que o aço), resistência a fratura de cerca de 125 GPa e baixa densidade, além disso, o grafeno é também um excelente condutor de eletricidade. (Camargo et al., 2019)

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de um filamento de nanocompósito de PLA e óxido de grafeno (GO) liofilizado para aplicações em impressão 3D. Sendo assim, a expectativa é que a introdução do óxido de grafeno possa trazer ganhos em resistência mecânica e melhoria de propriedades térmicas como temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e temperatura de amolecimento Vicat (TVicat).

O nanomaterial escolhido foi o óxido de grafeno que, por apresentar grupos oxigenados em sua estrutura, tende a interagir melhor com a matriz polimérica e assim resultar em uma melhor dispersão (Wan e Chen, 2012). O GO foi liofilizado para conservar ao máximo o espaçamento entre as suas camadas e assim garantir uma alta área superficial específica (Bi et al., 2012; Chabot et al., 2014; Kostoglou et al., 2015).

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

O GO foi obtido pelo método *Hummers* modificado pela equipe do CTNano/UFMG (Castro et al., 2016) e em seguida passou pelo processo de liofilização em um equipamento da marca *Liobras*, modelo *Liotop*. O óxido de grafeno liofilizado pode ser visualizado na Figura 1. O GO foi caracterizado por espectroscopia Raman em um microscópio Raman *Confocal Alpha 300 R WITec* com energia de excitação 457 nm e potência ~2,3 mW. O GO também foi caracterizado por análise termogravimétrica (TG) em um equipamento da TA modelo Q5000, em atmosfera de ar sintético com razão de aquecimento de 5oC/min.

Figura 1. Fotografia do óxido de grafeno liofilizado.



O PLA utilizado foi adquirido da empresa *3DLab*, tanto na forma de pellet como na forma de filamento comercial *Nature Works*. O GO foi misturado ao PLA para a obtenção de um *masterbatch* com concentração de 5% em massa utilizando um misturador Haake da *Thermo Scientific*. O PLA foi inserido no Haake e após a sua fusão foi acrescentado o GO, o procedimento ocorreu a 190°C durante 10 minutos e uma agitação de 100 rpm.

O *masterbatch* foi diluído em PLA e misturado em uma extrusora dupla rosca da AX Plásticos com matriz de filamento na saída do equipamento. As zonas de aquecimento da extrusora, da entrada para a saída, foram 180°C; 190°C; 200°C; 200°C; 190°C; 180°C; 40°C. Foi usada uma calha para resfriamento do filamento com duas zonas de temperatura, uma quente (40°C) e uma fria (temperatura ambiente) e também um tracionador para recolher o filamento. Filamentos de compósitos PLA/GO, com aproximadamente 1,75mm de diâmetro foram produzidos na extrusora com concentrações de 0,1%, 0,25% e 0,5% em massa, ver Figura 2.

Figura 2. Fotografia do filamento produzido de PLA com 0,5% em massa de GO.

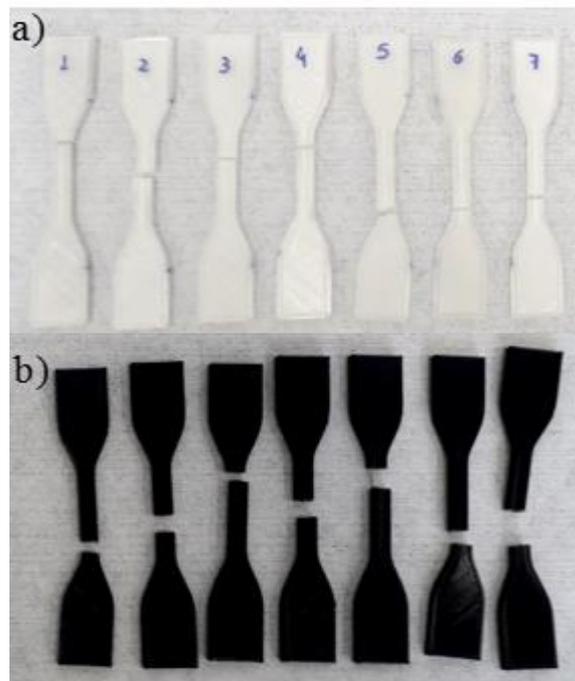


Foi utilizada uma impressora 3D *Creality*, modelo *Ender 3*, para a impressão dos corpos de prova. Arquivos com o formato de corpos de prova foram fatiados usando o software *Ultimaker Cura 4.3* e os parâmetros de impressão utilizados estão apresentados na Tabela 1. Na Figura 3 pode-se observar corpos de prova para ensaios de tração obtidos por FDM.

Temperatura do bico	220°C
Temperatura da mesa	65°C
Altura de camada	3mm
Largura de camada	4mm
Números de camadas no perímetro	3
Preenchimento	99%
Velocidade	30mm/s

Corpos de prova para ensaio de tração também foram obtidos através do método de molde por injeção. Para isso, os filamentos de compósitos PLA/GO foram cortados e os pellets obtidos foram inseridos em uma injetora da *AX Plásticos*. Os corpos de prova de PLA puro usados como referência para a injeção foram moldados apenas utilizando-se os pellets de PLA e não foi usado o filamento comercial.

Figura 3. Fotografia dos corpos de prova obtidos por impressão 3D (FDM) após sofrerem ruptura no ensaio de tração. (a) PLA referência e (b) nanocompósito de PLA e GO 0,5% em massa.



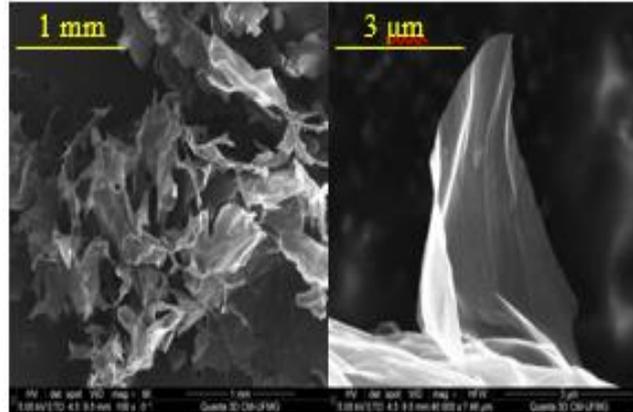
A caracterização dos compósitos foi realizada por ensaios de resistência à tração em uma máquina de ensaios universal *Emic DL10.000* com célula de carga de 20kN, seguindo a norma ASTM D638, com 5 corpos de prova do tipo IV. Também foram realizados ensaios de resistência ao impacto *IZOD* marca *Time Group, XJ50Z*, seguindo a norma ISO 179-1 com um martelo de 1J de energia. Foram realizadas análises termomecânicas (TMA) em um analisador dinâmico-mecânico da marca *Netzsch*, modelo 242E, no modo de penetração. Foram realizados ensaios para se obter a temperatura de amolecimento Vicat (TVicat) e temperatura de transição vítrea (Tg) dos compósitos no equipamento. No ensaio, amostras com aproximadamente 10mm x 10mm x 4mm foram aquecidas a 2°C/min de temperatura ambiente até 110°C, sob atmosfera controlada de nitrogênio com uma força de 10N sendo aplicada com uma sonda de penetração de ponta reta e diâmetro de 1mm. A Tg das amostras foi determinada a partir de curvas de deslocamento do probe (dL) por temperatura. Observa-se uma grande variação em dL quando o polímero amolece, nesta temperatura obtém-se a Tg da amostra. Já a TVicat foi registrada quando a sonda penetrou 1mm na amostra, seguindo as condições da norma ASTM D1525. Por se tratar de um equipamento de DMA, algumas condições foram diferentes da norma, por exemplo, uma força dinâmica precisou ser aplicada, porém esta foi reduzida para 0,1N a fim de simular um ensaio estático e interferir o mínimo possível. Da mesma forma, a norma solicita o uso de uma sonda com 1mm<sup>2</sup> de área em contato com a amostra, porém a sonda disponível para o DMA apresenta uma área de 0,7mm<sup>2</sup>.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um equipamento Quanta 3D FEG, para caracterizar o GO e avaliar a morfologia dos nanocompósitos. Regiões da fratura dos corpos de prova de tração foram avaliadas para observar a dispersão e interface entre o GO e o polímero.

### **3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Imagens de microscopia eletrônica de varredura do GO liofilizado podem ser visualizadas na Figura 4, na qual se observa as folhas de óxido de grafeno formando uma estrutura tridimensional bastante porosa. Essa morfologia é essencial para se obter uma boa dispersão no PLA.

Figura 4. Imagens de MEV do óxido de grafeno liofilizado.



Na Figura 5 estão mostradas as curvas de TG e sua derivada (DTG) do grafite, que é o material de partida para obtenção do GO e do próprio óxido de grafeno. Na curva referente ao grafite, observa-se uma estabilidade térmica conservada até aproximadamente 800°C. Já o óxido de grafeno é menos estável, apresentando a sua perda de massa principal próximo a 450°C. O GO também apresenta uma perda de massa anterior, selecionando-se a faixa entre 120°C e 400°C, percebe-se uma perda de 45% da massa. Se atribui então, esta porcentagem à quantidade de grupos oxigenados presentes neste GO.

Pelos espectros Raman mostrados na Figura 6 do óxido de grafeno e do grafite, observa-se que o GO foi adequadamente obtido através do método *Hummers* modificado pela equipe do CTNano/UFGM. Ao se comparar o espectro do GO com o do grafite, observa-se um aumento significativo da banda D (~1350 cm<sup>-1</sup>) e uma diminuição da relação G/D, estando a banda G localizada a ~1585 cm<sup>-1</sup>. A banda G' (~2900 cm<sup>-1</sup>) aparece nos dois espectros como esperado, porém mais bem definida no espectro do grafite. (López-Díaz et al., 2017)

Figura 5. Curvas de TGA e DTG de amostras de grafite e óxido de grafeno.

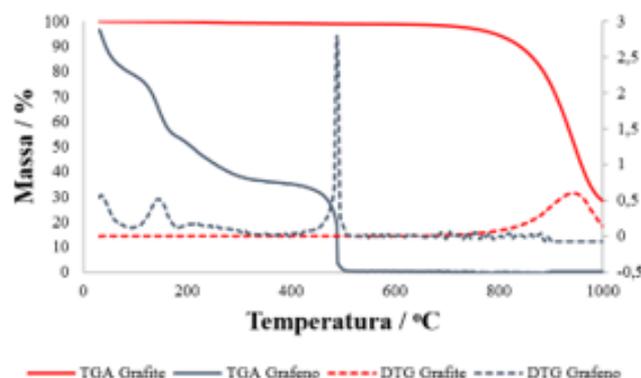
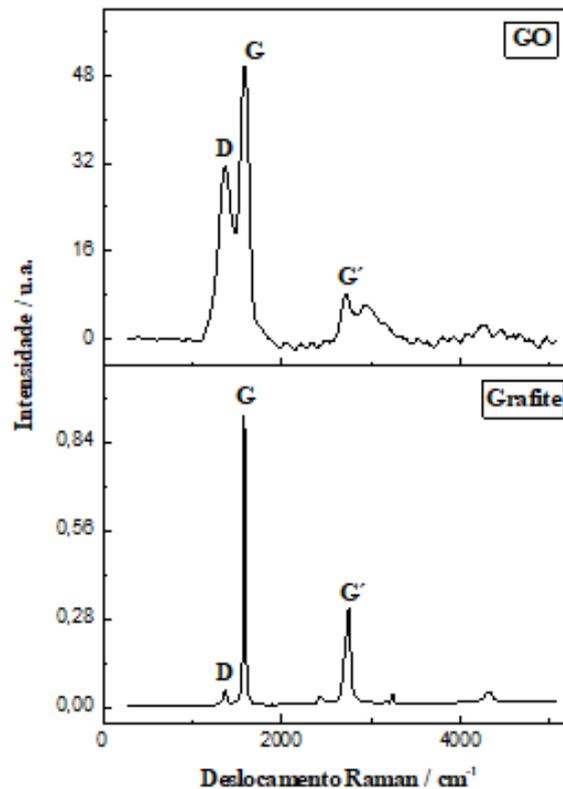


Figura 6. Espectros Raman do grafite e do GO obtido pelo método *Hummers* modificado.

Observou-se através do ensaio de tração que a adição do óxido de grafeno em PLA, mesmo que em pequenas concentrações, aumentou o módulo de elasticidade dos corpos de prova tanto para amostras de FDM, quanto para as amostras injetadas (Figura 7). Em geral, observa-se um aumento do módulo com o aumento de concentração de GO. O compósito com 0,5% de GO por FDM foi o que apresentou maior valor, cerca de 27% de ganho em relação a amostra referência produzida na extrusora a partir de pellets de PLA puro. Se comparado ao filamento de PLA comercial o ganho chega a 38% de aumento. É interessante notar que não há diferença significativa para os módulos de elasticidade correspondentes entre os corpos de prova obtidos por impressão 3D e aqueles obtidos por injeção. Dessa forma, a impressão 3D se torna uma forte candidata para substituir o tradicional método de injeção. Aumentos em torno de 30% são altamente significativos e desejados pela indústria.

Para a resistência à ruptura observa-se um comportamento um pouco diferente. Na Figura 8 pode-se notar que esse parâmetro aumenta com a inserção de GO apenas para as amostras de FDM. Atingindo um aumento máximo de 31% para o nanocompósito com 0,25% de GO. Já entre os corpos de prova de injeção, não houve variação significativa na resistência à ruptura. Porém, todos eles apresentaram valores maiores que aqueles exibidos pelas amostras de FDM.

Para a deformação específica, observa-se uma leve tendência de queda para os corpos de prova de FDM com a adição de GO (Figura 9). Mas essa queda se torna mais acentuada para os corpos de prova injetados. Há uma tendência de diminuição da deformação específica com o aumento da concentração de GO para ambos os casos. O ideal seria obter uma deformação específica maior, pois assim a peça de deformaria mais antes de romper. Porém, se observa frequentemente, que ao se adicionar uma nanocarga, a deformação específica da amostra tende a diminuir. No entanto, o resultado mostrado Figura 9 para as amostras de FDM é positivo, pois a queda neste valor não foi tão abrupta, conservando, assim, essa propriedade das peças.

Figura 7. Módulo de elasticidade em MPa para corpos de prova obtidos por impressão 3D do tipo FDM e por injeção.

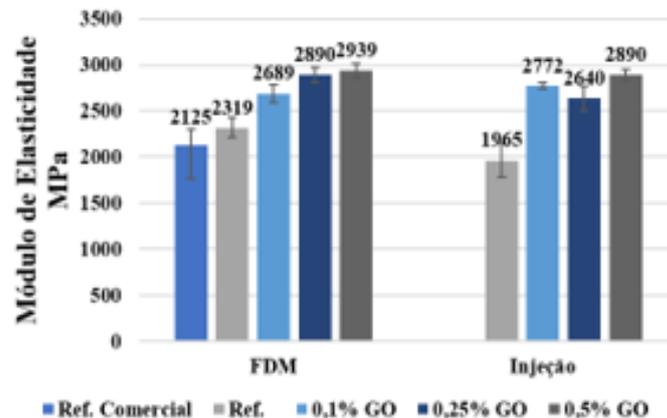


Figura 8. Resistência à ruptura em MPa para corpos de prova obtidos por impressão 3D do tipo FDM e por injeção.

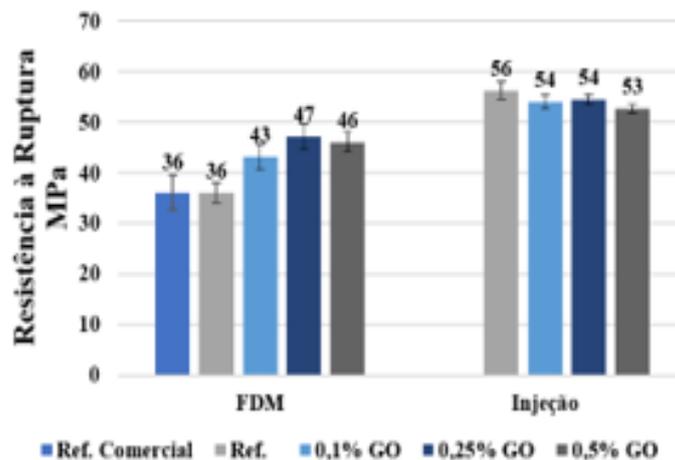
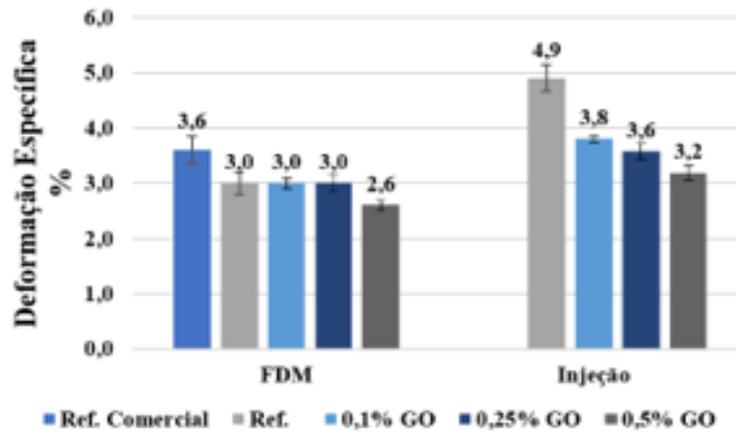
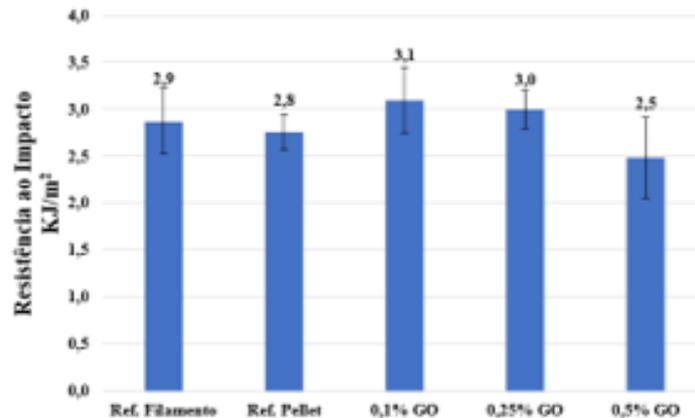


Figura 9. Deformação específica em % para corpos de prova obtidos por impressão 3D do tipo FDM e por injeção.



Os testes de resistência ao impacto indicam um discreto aumento de 12% na resistência ao impacto para o compósito com 0,1% GO em relação a referência. Porém, considerando-se as barras de erro mostradas na Figura 10, pode-se dizer que não houve variação significativa.

Figura 10. Resistência ao impacto em KJ/m<sup>2</sup> para corpos de prova obtidos por impressão 3D do tipo FDM.



A partir das curvas de análises térmicas geradas por TMA, pôde-se determinar a T<sub>g</sub> dos nanocompósitos e das amostras de referência. Os valores observados não mostraram variações significativas, com exceção da amostra com 0,5% de GO em massa que apresentou um comportamento atípico e deverá ser reanalisado. Observando as curvas da Figura 11, pode-se perceber também que foi possível identificar a temperatura de amolecimento Vicat do PLA pela técnica desenvolvida. A literatura apresenta valores de T<sub>Vicat</sub> para o PLA variando entre 54 °C e 62°C, com valor médio encontrado de 58 ± 3°C (Pereira e Morales, 2014). O valor determinado para as amostras de PLA puro através da TMA foi de 59 °C. Porém não houve variações desta

temperatura com a adição do GO, mostrando que não ocorreu uma melhoria em resistência térmica com a adição do nanomaterial escolhido.

Imagens de MEV de regiões das fraturas de tração dos corpos de prova obtidos por FDM podem ser observados na Figura 12. Estas imagens foram usadas para avaliação da dispersão e da interface entre o GO e o polímero.

Figura 11. Curvas obtidas através de ensaios de TMA dos corpos de prova obtidos por impressão 3D do tipo FDM.

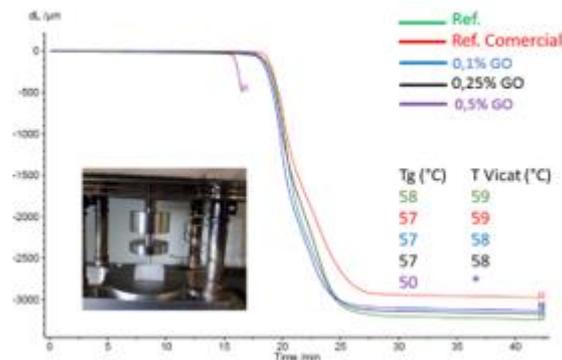
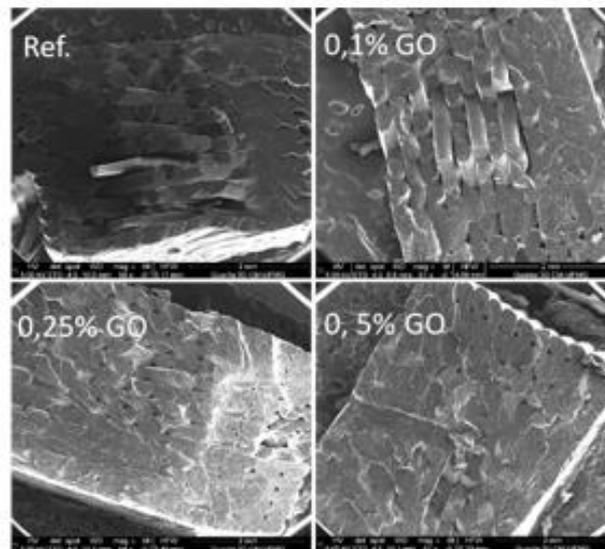


Figura 12. Imagens de MEV em regiões de fratura dos corpos de prova obtidos por impressão 3D do tipo FDM.



Observa-se que à medida que a concentração de GO aumenta, as camadas de impressão se tornam cada vez mais conectadas. Com esse aumento de concentração, torna-se, inclusive, difícil de fazer a distinção entre uma camada e outra. Desta forma, percebe-se que o GO possibilitou uma maior adesão entre as camadas impressas. Este, portanto, pode ser um dos fatores que contribuíram

para os ganhos obtidos na resistência à ruptura das peças impressas por FDM, fazendo com que o material tenha propriedades mais próximas de uma peça injetada.

#### **4 CONCLUSÃO**

Foi possível produzir com êxito filamentos de PLA com óxido de grafeno liofilizado em diversas concentrações. O GO utilizado foi preparado com sucesso, obtendo-se as características esperadas para este nanomaterial, como caracterizado por TG e MEV. Os filamentos obtidos foram utilizados em uma impressora 3D simples e obtiveram-se corpos de prova para ensaios de tração, impacto e análise termomecânica através do método de modelagem por fusão e deposição. Além da impressão 3D, também foram confeccionados corpos de prova de tração por injeção em um molde. Para alguns parâmetros mecânicos houve melhora significativa com a inserção do GO na matriz polimérica de PLA, como um aumento de 38% no módulo de elasticidade e um aumento de 31% na resistência à ruptura das peças de FDM.

O GO possibilitou uma melhor adesão entre as camadas impressas, como observado através das imagens de MEV, possível justificativa para a melhoria encontrada em certas características mecânicas. Não houve mudança nos parâmetros térmicos com a adição do GO no PLA. As temperaturas de transição vítrea e temperaturas de Vicat não mostraram alteração.

#### **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem ao CT Nano/UFMG e ao Centro de Microscopia da UFMG pelo apoio e realização dos testes.

**REFERÊNCIAS**

- ALIHEIDARI, N. et al. Fracture resistance measurement of fused deposition modeling 3D printed polymers. *Polymer Testing*, v. 60, p. 94–101, 2017.
- BI, H. et al. Spongy graphene as a highly efficient and recyclable sorbent for oils and organic solvents. *Advanced Functional Materials*, v. 22, n. 21, p. 4421–4425, 2012.
- CAMARGO, J. C. et al. Mechanical properties of PLA-graphene filament for FDM 3D printing. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, v. 103, n. 5–8, p. 2423–2443, 2019.
- 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*, v. 7, n. 5, p. 1564–1596, 2014.
- CHACÓN, J. M. et al. Additive manufacturing of PLA structures using fused deposition modelling: Effect of process parameters on mechanical properties and their optimal selection. *Materials and Design*, v. 124, p. 143–157, 2017.
- ESPALIN, D. et al. 3D Printing multifunctionality: Structures with electronics. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, v. 72, n. 5–8, p. 963–978, 2014.
- KOSTOGLU, N. et al. Synthesis of nanoporous graphene oxide adsorbents by freeze-drying or microwave radiation: Characterization and hydrogen storage properties. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n. 21, p. 6844–6852, 2015.
- LÓPEZ-DÍAZ, D. et al. Evolution of the Raman Spectrum with the Chemical Composition of Graphene Oxide. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 121, n. 37, p. 20489–20497, 2017.
- MADHAVAN NAMPOOTHIRI, K.; NAIR, N. R.; JOHN, R. P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 22, p. 8493–8501, 2010.
- MENEZES, V. N. et al. Desenvolvimento de tecnologia assistiva para escrita e digitação através da impressão 3D. *Brazilian Journal of Development*, v. 6, n. 7, p. 49748–49764, 2020.
- MOREIRA, G. R.; PERIOTTO, T. C.; TENÓRIO, N. Criação e compartilhamento do conhecimento usando tecnologia de impressão 3d em obras de arte para o aluno deficiente visual. *Brazilian Journal of Development*, v. 6, n. 6, p. 40204–40219, 2020.
- PAVAN, G. F. et al. Impressão 3d: ferramenta de prototipagem rápida para elaboração de metodologias e kits didáticos relacionados à educação. *Brazilian Journal of Development*, v. 6, n. 3, p. 13013–13021, 2020.
- PEREIRA, R. B.; MORALES, A. R. Estudo do comportamento térmico e mecânico do PLA modificado com aditivo nucleante e modificador de impacto. *Polimeros*, v. 24, n. 2, p. 198–202, 2014.

PRASHANTHA, K.; ROGER, F. Multifunctional properties of 3D printed poly(lactic acid)/graphene nanocomposites by fused deposition modeling. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, v. 54, n. 1, p. 24–29, 2017.

ROCHA, C. R. et al. Novel ABS-based binary and ternary polymer blends for material extrusion 3D printing. *Journal of Materials Research*, v. 29, n. 17, p. 1859–1866, 2014.

VIDAKIS, N. et al. A comprehensive investigation of the mechanical behavior and the dielectrics of pure polylactic acid (PLA) and PLA with graphene (GnP) in fused deposition modeling (FDM). *International Journal of Plastics Technology*, v. 23, n. 2, p. 195–206, 2019.

WAN, C.; CHEN, B. Reinforcement and interphase of polymer/graphene oxide nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, n. 8, p. 3637–3646, 2012.