

EFEITO DA ADIÇÃO DE GRAFENO SOBRE AS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO PLA

Janaina Liesenfeld

Juliana Rosemara Felisberto da Silva

Alexandre Aparecido Bueno

Cristiano José Scheuer

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

janaina.liesenfeld@acad.ufsm.br, juliana.silva@ufsm.br, alexandre.buenos@ufsm.br, cristiano.scheuer@ufsm.br

Jailton Jair Jablonski

Fozit Soluções em Tecnologia Ltda, Timbó, SC, Brasil

jailtonjairjablonski@gmail.com

Resumo: As técnicas de manufatura aditiva revolucionaram a forma de fabricar componentes com geometrias complexas, ou de difícil produção pelas rotas convencionais de fabricação. Existe uma gama de materiais que podem ser empregados como matérias-primas em tais processos. No caso da utilização de polímeros, foi demonstrado na literatura que as peças produzidas de forma aditiva apresentam, em média, 85% da resistência mecânica daquela apresentada pelo mesmo material quando processado através da técnica de moldagem por injeção. Buscando atender requisitos de projeto, a melhora nas propriedades mecânicas de componentes produzidos de forma aditiva a partir de polímeros pode ser alcançada através da adição de materiais de enchimento. Nesse contexto, neste trabalho foi avaliado o efeito da adição de 0,8% em peso de grafeno sobre as propriedades mecânicas (dureza, resistência à tração e ao impacto) de amostras manufaturadas aditivamente por meio do processo de modelagem por fusão e deposição, utilizando um filamento comercial de PLA enriquecido com grafeno. O comportamento mecânico destes foi comparado ao de corpos de prova produzidos utilizando filamento de PLA, empregando-se os mesmos parâmetros de deposição. Os resultados mostraram que a resistência mecânica do PLA melhora com a adição de grafeno, e sua plasticidade reduz. Foi observado um acréscimo de 33% na resistência à tração, 187% na rigidez, e de 20% na dureza. Em contrapartida, a tenacidade e a ductilidade reduzem em cerca de 20% e 32%, respectivamente.

Palavras-chave: Manufatura Aditiva. Moldagem por Fusão e Deposição. PLA. Grafeno. Propriedades Mecânicas.

1. INTRODUÇÃO

A manufatura aditiva permite a produção customizada de componentes de engenharia, no que diz respeito não só à sua forma externa mas também à sua estrutura porosa interna, possibilitando a fabricação de peças topologicamente otimizadas, reduzindo o consumo de material e o peso final do componente (Volpato, 2006). Dentre as técnicas de manufatura aditiva, o processo de Modelagem por Fusão e Deposição (*Fused Deposition Modeling* – FDM), permite a fabricação de peças tridimensionais por meio da fusão de um filamento de polímero termoplástico e sua ulterior extrusão através de um bocal, formando camadas sucessivamente depositadas sobre uma superfície (Bochnia *et al.*, 2021).

Dentre os materiais comumente utilizados como matéria-prima no processo FDM pode-se citar o Ácido Polilático (PLA) (Matos *et al.*, 2019). O PLA é um polímero termoplástico biocompatível e biodegradável, produzido a partir de matérias-primas renováveis e atóxicas; tendo emergido como um material vantajoso para uso biomédico (Lopes *et al.*, 2012). O PLA oferece uma alternativa possível aos polímeros tradicionais não biodegradáveis, como polietileno e polipropileno, especialmente quando a reciclagem destes é técnica ou economicamente inviável (Hafizur; Prakashbhai, 2021). No entanto, suas propriedades mecânicas deficitárias limitam sua aplicação em componentes submetidos a solicitações mecânicas severas (Matos *et al.*, 2019).

De modo a contornar essa limitação, a adição de cargas nanométricas de elementos de reforço têm sido empregadas para incrementar as propriedades mecânicas do PLA, a fim de conferir um melhor desempenho mecânico e estender o seu campo de aplicação (He *et al.*, 2019). Neste sentido, a literatura especializada descreve a adição de vários tipos de nanoreforços ao PLA, tais como a argila e sílica (Kontou *et al.*, 2011), nanotubos (Bortoli *et al.*, 2022) e fibras (Zahmi *et al.*, 2019) de carbono, fibra de vidro (Wang *et al.*, 2011), grafeno (Martinez *et al.*, 2021) e hidróxido duplo em camadas (Zhao *et al.*, 2008); sendo o impacto da incorporação destes elementos sobre as características e propriedades do PLA ainda não completamente compreendido.

Embora já existam trabalhos na literatura discutindo o efeito da adição de grafeno sobre as propriedades mecânicas do PLA, deve-se considerar que os filamentos comerciais apresentam uma grande variação no que se refere ao percentual de carga de grafeno adicionada. Em função disso, neste trabalho é realizando um estudo comparativo confrontando as

características mecânicas do PLA com e sem adição de grafeno, em corpos de prova impressos utilizando o processo FDM. O filamento comercial empregado foi enriquecido com 0,8% em peso de grafeno. As características mecânicas foram avaliadas em termos de resistência à tração, resistência ao impacto e dureza na escala Shore D.

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. Os corpos de prova foram previamente modelados empregando o software SolidWorks®. Este mesmo programa foi utilizado para gerar o arquivo de impressão no formato STL. Para executar o planejamento do processo de impressão e a comunicação com a impressora, o software de CAM adotado constitui o Simplify3D®.

A Tabela 1 sumariza os parâmetros adotados para realizar a impressão 3D dos corpos de prova. Estes parâmetros foram selecionados com base na indicação do fabricante do filamento, das recomendações do fabricante da impressora 3D e da bibliografia existente. Para cada ensaio de caracterização realizada nos corpos de prova, e para cada condição de tratamento térmico avaliada, foram produzidas cinco amostras.

Tabela 1. Parâmetros adotados para impressão dos corpos de prova.

Parâmetro de impressão	PLA Grafeno Premium	PLA Natural
Temperatura de extrusão:	200 °C	200 °C
Temperatura da mesa	60 °C	60 °C
Velocidade de impressão	60 mm/s	60 mm/s
Espessura da camada	0,25 mm	0,25 mm
Largura de <i>raster</i>	0,48 mm	0,48 mm
Ângulo de <i>raster</i>	45°/135°	45°/135°
Densidade de preenchimento	100%	100%
Diâmetro do bico	0,4 mm	0,4 mm
Orientação de construção	Plana	Plana

A geometria e dimensões dos corpos de prova impressos para a realização dos ensaios de resistência à tração e resistência ao impacto (configuração Charpy), são indicadas na Figura 1. Para cada teste, foram ensaiadas cinco amostras, com o propósito de avaliar a reprodutividade dos valores determinados.

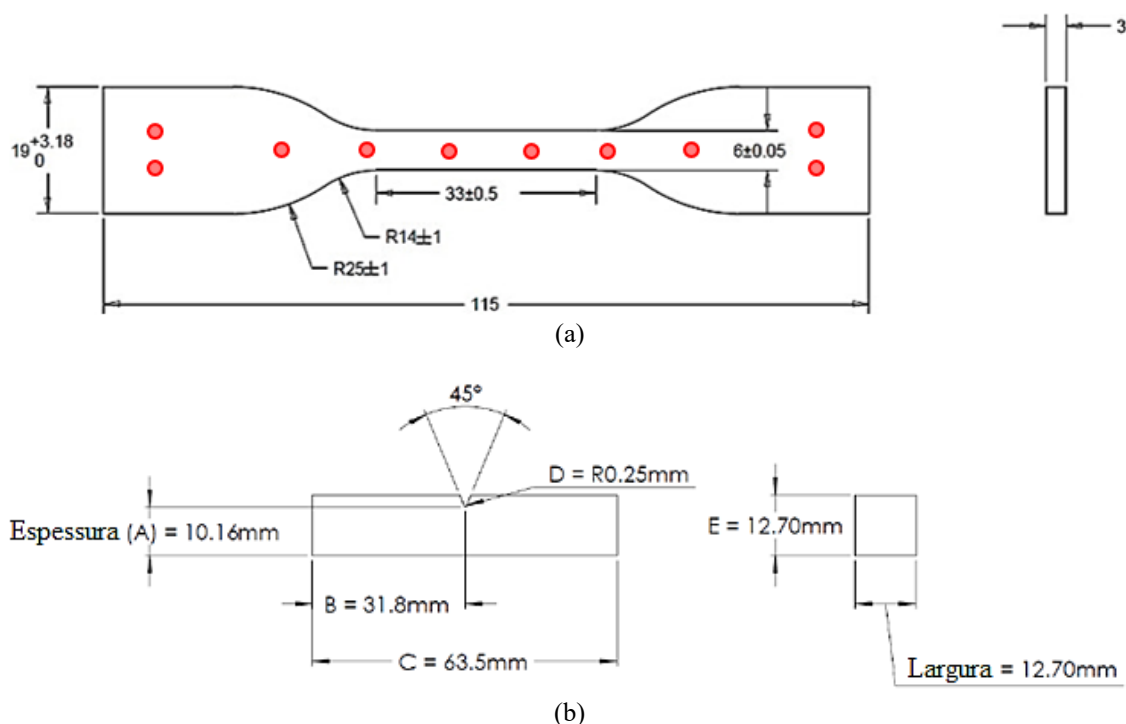


Figura 1. Geometria e dimensões dos corpos de prova para os ensaios de (a) tração (ASTM 638-14) e (b) impacto (ASTM D256-10).

Os ensaios de resistência à tração foram realizados seguindo a norma ASTM 638-14. Estes ensaios foram realizados utilizando uma máquina universal de ensaios marca EMIC® modelo DL2000. Os testes foram realizados na temperatura de 23 °C, umidade relativa de 55% e empregando uma velocidade de teste de 5 mm/min.

A resistência à tração (σ_t) foi calculada pelo quociente entre a força máxima e a área da seção transversal do corpo de prova. O módulo de Young (E_t) foi determinado dividindo a tensão pela deformação ao longo da linha CD (valores compreendidos entre 25 e 75% da força máxima (F_{max}) aplicada pelo equipamento) da Figura 2, enquanto a deformação de ruptura (ϵ_r) foi determinado diretamente pelo software, conforme recomendação da norma. A tenacidade, por sua vez, foi calculada integrando as curvas tensão-deformação.

Os ensaios de impacto foram conduzidos de acordo com a ASTM D256-10, empregando um martelo de impacto tipo Charpy da marca NZ-Philpolímero, modelo XJC 25D. A resposta avaliada neste teste foi a energia de impacto, a qual é determinada mecanicamente pelo equipamento.

As medições de dureza na escala Shore D foram realizadas nos corpos de prova impressos para realização do ensaio de tração, nos pontos indicados em vermelho na Figura 1a. Foram realizadas dez leituras em cada amostra, com o propósito de avaliar a reprodutividade dos valores medidos. Estas medidas foram realizadas utilizando um durômetro portátil analógico da marca MetroTokyo. As medições foram realizadas seguindo a norma ASTM D2240.

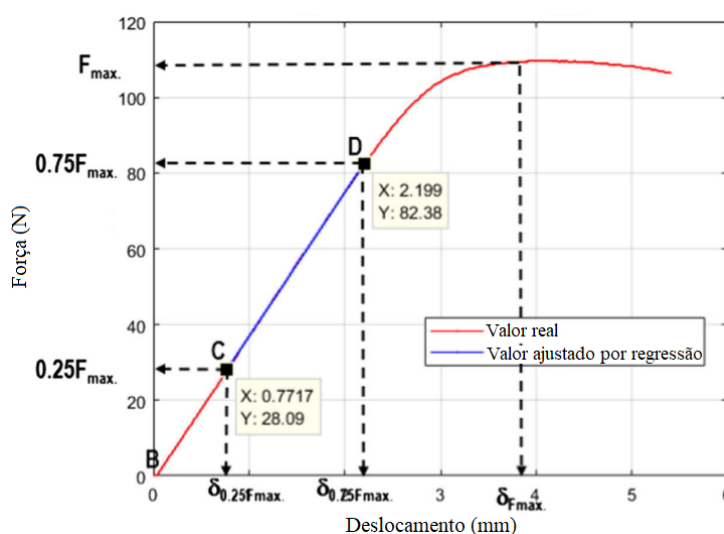


Figura 2. Determinação do módulo de elasticidade de acordo com ASTM 638-14 (Camargo *et al.*, 2019).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

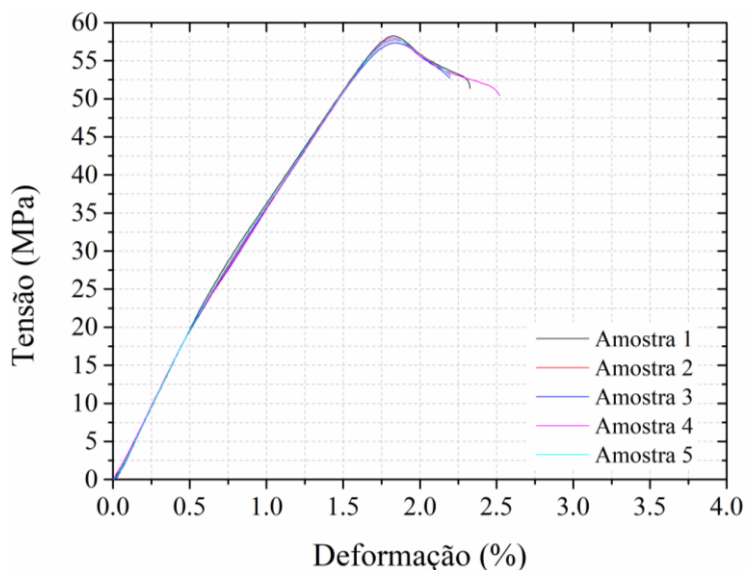
Na Figura 3 são mostradas as curva tensão-deformação para o PLA (a) com e (b) sem grafeno, obtidas no ensaio de tração uniaxial. Observa-se que ambos os corpos de prova apresentaram comportamento não linear no segmento de deformação elástica da curva. Embora seja um comportamento típico de alguns materiais poliméricos, conforme apontado por Garcia *et al.* (2012), é possível verificar um maior desvio da linearidade para os corpos de prova de PLA reforçado com grafeno. Esse comportamento é creditado à ruptura inicial da matriz polimérica seguida pela falha progressiva do reforço (He *et al.*, 2019).

Conforme pode ser observado pela análise da Figura 3a, as cinco amostras de PLA com grafeno ensaiadas apresentaram um comportamento praticamente equivalente. O PLA sem grafeno (Figura 3b), em contrapartida, mostrou uma pequena variação de comportamento. Tais variações situam-se abaixo de 5%, e podem estar associadas à anisotropia do material do filamento. Comparando-se as curvas para cada material, observa-se claramente que a adição de grafeno produz um acréscimo na resistência mecânica do PLA, e uma redução da sua plasticidade. Os valores das propriedades mecânicas determinadas a partir da curva tensão-deformação estão compiladas na Tabela 1.

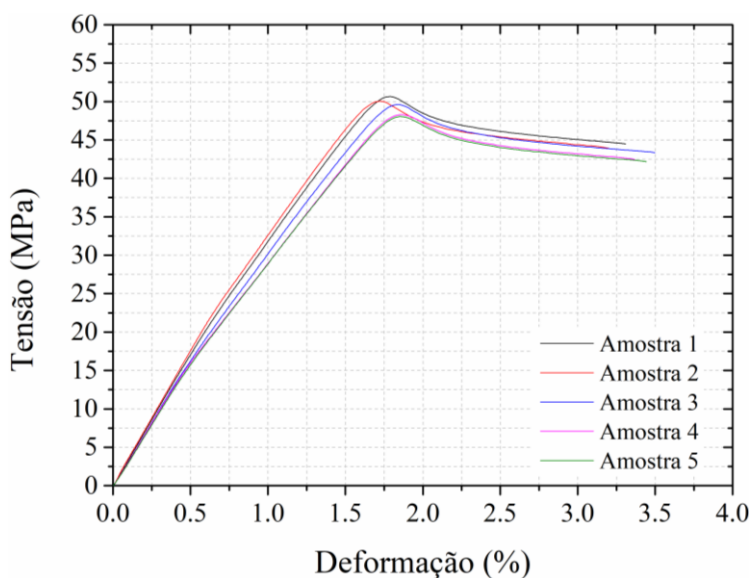
Confrontando-se os dados contidos na Tabela 1, é possível afirmar que a adição de 0,8% em peso de grafeno gera um aumento de cerca de 33,24% na resistência à tração (σ_t), aproximadamente 187% na rigidez (E_t), e uma redução da ordem de 20% na tenacidade do PLA. Esse comportamento pode ser atribuído à transferência de carga eficiente entre os nanoreforços de grafeno e a matriz de PLA, resultante de sua perfeita ligação interfacial. Em contrapartida, os nanoreforços de grafeno não foram eficientes no tocante à dificultar a propagação das fissuras formadas durante o carregamento. Tal afirmativa é corroborada pela menor energia de impacto experimentada pelo material, conforme dados também informados na Tabela 1. A redução da tenacidade pode ser explicada pela redução da mobilidade das moléculas da matriz de PLA devido ao reforço, conforme aventado por Jacob *et al.* (2005).

O comportamento elástico do PLA com e sem grafeno estende-se até uma deformação da ordem de 0,7% do comprimento do corpo de prova. Para além deste percentual, o processo de fissuramento tem início e progride até a

completa fratura do corpo de prova, a qual ocorre à uma deformação de ruptura (ε_t) da ordem 0,9% e 1,3% para o PLA com e sem grafeno, respectivamente. Acredita-se que a redução da plasticidade produzida pela adição dos nanoreforços de grafeno deva-se ao fato destes atuarem como concentradores de tensão, tornando pontos propensos à incubação e propagação das trincas que promovem a ruptura dos corpos de prova.



(a)



(b)

Figura 3. Curva tensão-deformação para o PLA (a) com e (b) sem grafeno.

Os valores de dureza na escala Shore D medidos nas amostras de PLA com e sem grafeno são igualmente informados na Tabela 2. Pode-se verificar que a adição de 0,8% em peso de nanoreforços de grafeno produz um aumento de 34% na dureza do PLA. Esse incremento da dureza, segundo Hamma *et al.* (2014) está relacionado à diminuição da plasticidade e ao aumento da rigidez produzidos pelo nanoreforço.

Tabela 2. Propriedades mecânicas do PLA com e sem grafeno.

Material	σ_t (MPa)	E_t (MPa)	ε_t (%)	F_{max} (N)	Tenacidade (J/cm ³)	Impacto (J/m)	Dureza (Shore D)
PLA com grafeno	57,79±0,33	4,99±0,23	2,29±0,139	1040,3±5,99	0,886±0,05	23,38±2,12	77,4±3,78
PLA sem grafeno	43,37±1,18	1,74±0,12	3,36±0,116	888,7±21,24	1,112±0,06	40,78±2,24	57,7±4,23

Nas Figura 4 e Figura 5 é ilustrado o aspecto dos corpos de prova após realização dos ensaios, nesta ordem, de tração e impacto. Considerando a categorização contida na norma ASTM 3039, relativa aos modos de falha de materiais poliméricos e compósitos de matriz polimérica submetidos ao ensaio de tração uniaxial, pode-se inferir a partir da análise da Figura 4 que os corpos de prova de PLA com (a) e sem (b) apresentaram fratura do tipo LGM e LGT, caracterizando falhas laterais, no meio e topo da parte útil, respectivamente. Considerando a categorização proposta por Thota (2019), relativa aos modos de falha de materiais poliméricos e compósitos de matriz polimérica submetidos ao ensaio de impacto por pêndulo, pode-se inferir a partir da análise da Figura 5 que os corpos de prova de PLA com (a) e sem (b) apresentaram fratura do tipo CF (ou seja, falha completa – *complete failure*).



Figura 4. Aspecto dos corpos de prova após realização do ensaio de tração no PLA (a) com e (b) sem grafeno.

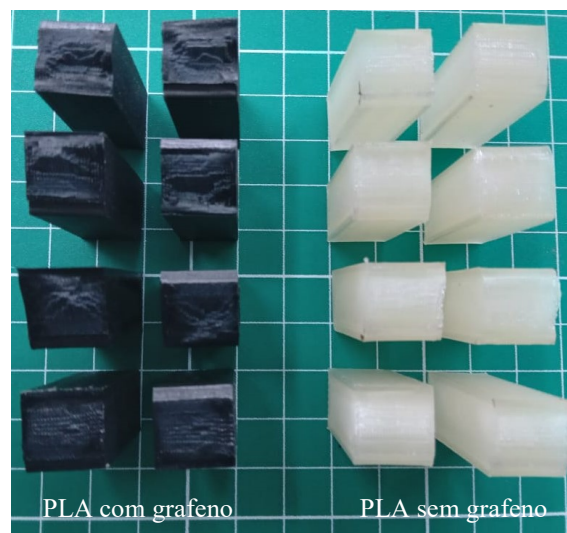


Figura 5. Aspecto dos corpos de prova fraturados após realização do ensaio de impacto no PLA com e sem grafeno.

4. CONCLUSÕES

Pelos resultados discutidos, pode-se concluir preliminarmente, que:

- A resistência mecânica do PLA aumenta e sua plasticidade reduz pela adição de 0,8% em peso de nanoreforço de grafeno;
- A resistência à tração do PLA sofre acréscimo de 33% pela adição de 0,8% em peso de nanoreforço de grafeno;
- A rigidez do PLA sofre acréscimo de 187% pela adição de 0,8% em peso de nanoreforço de grafeno;
- A dureza do PLA sofre acréscimo de 20% pela adição de 0,8% em peso de nanoreforço de grafeno;
- A tenacidade do PLA sofre decréscimo de 20% pela adição de 0,8% em peso de nanoreforço de grafeno;
- A ductilidade do PLA sofre decréscimo de 32% pela adição de 0,8% em peso de nanoreforço de grafeno;
- O modo de fratura dos corpos de prova de PLA com e sem grafeno ensaiados em sollicitação de tração uniaxial é categorizado como LGM e LGT; e,
- O modo de fratura dos corpos de prova de PLA com e sem grafeno ensaiados em sollicitação de impacto é categorizado como CF.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à empresa Fozit Soluções em Tecnologia Ltda pelo incentivo à realização deste trabalho, e por dispor a infraestrutura e os materiais necessários para a impressão dos corpos de prova. Os autores estendem os agradecimentos ao Laboratório de Apoio ao Desenvolvimento e a Inovação de Produtos e Processos (LADIPP) e ao Laboratório de Metalurgia Física, ambos da UFSM, por disponibilizar os equipamentos utilizados para realização dos ensaios de tração uniaxial, impacto e dureza.

6. REFERÊNCIAS

- American Society for Testing and Materials, West Conshohocken PA (2010) ASTM D256-10e1, Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics
- American Society for Testing and Materials, West Conshohocken PA (2014) ASTM D3039/D3039M-08, Standard Test Methods for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials
- American Society for Testing and Materials, West Conshohocken PA (2014) ASTM D638-14, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.
- American Society for Testing and Materials, West Conshohocken PA (2010) ASTM D2240-15, Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness.
- Bochnia, J., Blasiak, M., Kozior, T. 2021. A Comparative Study of the Mechanical Properties of FDM 3D Prints Made of PLA and Carbon Fiber-Reinforced PLA for Thin-Walled Applications. *Materials*. Vol. 14, p. 7062.
- Bortoli, L.S., de Farias, R., Mezalira, D.Z., Schabbach, L.M., Fredel, M.C. 2022. Functionalized carbon nanotubes for 3D-printed PLA-nanocomposites: Effects on thermal and mechanical properties. *Materials Today Communications*. Vol. 31, p. 103402.
- Camargo, J.C., Machado, A.R., Almeida E.R., Silva, E.F.M.S. 2019. Mechanical properties of PLA-graphene filament for FDM 3D printing. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. Vol. 103, p. 2423–2443.
- Garcia, A., Spim, J.A., Santos, C.A. 2012. *Ensaio dos Materiais*, 2ª ed. Rio de Janeiro: Editora LTC.
- Hafizur R.Md., Prakashbhai, R.B. 2021. An overview of non-biodegradable bioplastics. *Journal of Cleaner Production*. Vol. 294, p. 126218.
- Hamma, A., Kaci, M., Mohd Ishak, Z.A., Pegoretti, A. 2014. Starch-grafted-polypropylene/kenaf fibres composites. Part 1: Mechanical performances and viscoelastic behavior. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. Volume 56, p. 328–335.
- He, H., Tay, T.E., Wang, Z., Duan, Z. 2019. The strengthening of woven jute fiber/polylactide biocomposite without loss of ductility using rigid core–soft shell nanoparticles. *Journal of Materials Science*. Vol. 54, p. 4984–4996.
- Jacob, G.C., Starbuck, J.M., Fellers, J.F., Simunovic, S., Boeman, G.R. 2005. The effect of loading rate on the fracture toughness of fiber reinforced polymer composites. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 96, p. 899–904.
- Lopes, S.M., Jardini, A.L., Filho, R.M. 2012. Poly (lactic acid) production for tissue engineering applications. *Procedia Engineering*. Vol. 42, p. 1402–1413.
- Kontou, E. Niaounakis, M., Georgiopoulos, P. 2011. Comparative study of PLA nanocomposites reinforced with clay and silica nanofillers and their mixtures. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 122, p. 1519–1529.
- Madhavan, N.K., Nimisha, R.N., Rojan, P.J. 2010. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology*. Vol. 101, p. 8493–8501
- Martinez, V., Cicero, S., Arroyo, B. 2021. Effect of graphene on the fracture behaviour of 3D printed PLA SENB specimens. IGF26 - 26th International Conference on Fracture and Structural Integrity. *Procedia Structural Integrity*. Vol. 33, p. 89–96.
- Matos, B.D.M., Rocha, V., da Silva, E.J. et al. 2019. Evaluation of commercially available polylactic acid (PLA) filaments for 3D printing applications. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Vol. 137, p. 555–562.
- Volpato, N. 2006. *Prototipagem Rápida: tecnologias e aplicações*. 1ª ed. São Paulo: Blucher.
- Zahmi, S.Al., Alhammadi, S., El-Hassan, A., Ahmed, W. 2022. Carbon Fiber/PLA Recycled Composite. *Polymers*, Vol. 14, p. 2194.
- Zhao, N., Shi, S., Lu, G., Wei, M. 2008. Polylactide (PLA)/layered double hydroxides composite fibers by electrospinning method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. Vol. 69, p. 1564–1568
- Wang, G., Zhang, D., Wan, G., Li, B., Zhao, G. 2019. Glass fiber reinforced PLA composite with enhanced mechanical properties, thermal behavior, and foaming ability. *Polymer*. Vol 181, p. 121803.

7. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.

EFFECT OF GRAPHENE ADDITION ON THE PLA MECHANICAL PROPERTIES

Janaina Liesenfeld

Juliana Rosemara Felisberto da Silva

Alexandre Aparecido Bueno

Cristiano José Scheuer

Materials Technology and Mechanics Group. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, Brasil.

janaina.liesenfeld@acad.ufsm.br, juliana.silva@ufsm.br, alexandre.buenos@ufsm.br, cristiano.scheuer@ufsm.br

Jailton Jair Jablonski

Fozit Solutions in Technology Ltd., Timbó, SC, Brazil

jailtonjairjablonski@gmail.com

Abstract. Additive manufacturing techniques have revolutionized the mode of manufacturing components with complex geometries, or those that are difficult to produce through conventional manufacturing routes. There is a range of materials that can be used as raw materials in such processes. In the case of the use of polymers, it has been demonstrated in the literature that the parts produced in an additive mode have, on average, 85% of the mechanical resistance of that presented by the same material when processed through the injection molding technique. Seeking to meet design requirements, the improvement in the mechanical properties of additively produced components from polymers can be achieved through the addition of fillers. This work evaluated the effect of 0.8% graphene adding on the mechanical properties (hardness, tensile and impact strength) of samples manufactured additively through the process of modeling by fusion and deposition using a commercial PLA filament enriched with graphene. Its mechanical behavior was compared to that of specimens produced using PLA filament, using the same deposition parameters. The results showed that the mechanical strength of PLA improves with the graphene addition, and its plasticity reduces. An increase of 33% in tensile strength, 187% in stiffness, and 20% in hardness was observed. In contrast, toughness and ductility reduce by about 20% and 32%, respectively.

Keywords: Additive Manufacturing. Fused Deposition Modeling. PLA. Graphene. Mechanical properties.

RESPONSIBILITY NOTICE

The authors are the only responsible for the printed material included in this paper.