



**REDEMAT**  
REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS  
UFOP – – UEMG



**Dissertação de Mestrado**

**"FILAMENTOS ANTICHAMA POLI(ÁCIDO LÁCTICO) / GRAFITE EXPANSÍVEL (PLA / EG) PARA IMPRESSÃO 3D"**



**Autor: João Miguel Ayres Melillo**  
**Orientador: Prof. Dr. Fernando Gabriel da Silva Araújo**  
**Coorientador: Prof. Dr. Artur Caron Mottin**

**Agosto de 2021**



**REDEMAT**  
REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS  
UFOP – – UEMG

João Miguel Ayres Melillo

"FILAMENTOS ANTICHAMA POLI(ÁCIDO LÁCTICO) / GRAFITE  
EXPANSÍVEL (PLA / EG) PARA IMPRESSÃO 3D"

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Análise e Seleção de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Fernando Gabriel da Silva Araújo

Coorientador: Prof. Dr. Artur Caron Mottin

Ouro Preto, agosto de 2021

## SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

M522f Melillo, Joao Miguel Ayres .  
Filamentos antichama poli(ácido láctico) / grafite expansível (PLA/EG)  
para impressão 3D. [manuscrito] / Joao Miguel Ayres Melillo. - 2021.  
56 f.: il.: color., gráf., tab..

Orientador: Prof. Dr. Fernando Gabriel da Silva Araujo.  
Coorientador: Prof. Dr. Artur Caron Mottin.  
Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade Federal de Ouro  
Preto. Rede Temática em Engenharia de Materiais. Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia de Materiais.  
Área de Concentração: Análise e Seleção de Materiais.

1. Polímeros - Plástico PLA. 2. Polímeros - Filamento. 3. Polímeros -  
Antichama. 4. Polímeros - Grafite expansível. 5. Impressão - 3D. I. Araujo,  
Fernando Gabriel da Silva. II. Mottin, Artur Caron. III. Universidade  
Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU 620

Bibliotecário(a) Responsável: Maristela Sanches Lima Mesquita - CRB-1716



## FOLHA DE APROVAÇÃO

**João Miguel Ayres Melillo**

### **Filamentos antichama poli(ácido láctico) / grafite expansível (PLA/EG) para impressão 3D**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais

Aprovada em 15 de julho de 2021.

#### Membros da banca

Prof. Dr. Fernando Gabriel da Silva Araújo - Orientador(a) - Universidade Federal de Ouro Preto  
Profª Drª Caroline Salvan Pagnan - Universidade do Estado de Minas Gerais  
Prof. Dr. Artur Caron Mottin - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

O Prof. Fernando Gabriel da Silva Araújo, orientador do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito no Repositório Institucional da UFOP em 17/11/2021.



Documento assinado eletronicamente por **Fernando Gabriel da Silva Araujo, COORDENADOR(A) DE CURSO DE PÓS-GRADUACÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS**, em 17/11/2021, às 19:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [http://sei.ufop.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0245968** e o código CRC **C6475369**.

Dedico essa pesquisa aos meus pais,  
Eliane e Giovanni. Sem eles, nada disso seria possível.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha mãe pelo apoio constante e por ter sempre colocado a educação como prioridade na minha trajetória.

Agradeço ao meu pai por toda dedicação e à toda família por se fazer presente sempre que necessário.

Ao meu orientador Fernando Gabriel e ao meu coorientador Artur Mottin, pela contribuição fundamental para que este trabalho pudesse ser realizado.

À Ana, que sempre atendeu todas as solicitações com muita presteza e tranquilidade.

A todos os meus amigos e companheiros de classe que compartilharam conhecimentos e horas de estudo na Escola de Minas, local tão importante para a história da UFOP e de Ouro Preto.

Aos colegas do Centro Design Empresa (CDE-UEMG), pela paciência e colaboração.

À FDG e todos os funcionários desta empresa que presa tanto pela evolução contínua dos seus colaboradores.

Agradeço também aos parceiros do Centro Tecnológico do Exército, Nacional de Grafite e UNIFEI (Campus Itabira) que muito contribuíram com a pesquisa.

À UFOP, REDEMAT pela confiança e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento.

E por fim a Deus, pela presença constante na minha vida.

## RESUMO

Os filamentos de PLA (poli(ácido láctico)) são muito populares para impressão 3D. Suas propriedades incluem, por exemplo, boa biocompatibilidade e facilidade de processamento. No entanto, a alta ignitabilidade do PLA é um inconveniente, pois contraria a tendência de valorização de procedimentos e instrumentos mais seguros seguida pelas grandes organizações mundiais. Esta pesquisa visa estudar o efeito da modificação do filamento de PLA com grafite expansível (EG) comercial para acrescentar propriedades antichama ao filamento. Em imagens de MEV foi possível perceber que a EG, quando submetida à temperatura de 900 °C, apresentou camadas volumosas que atuam como isolantes. Foram preparados *masterbatches* (MB) com diferentes razões PEG: EG (1:1, 1:3 e 1:5), os quais foram incorporados ao PLA. Os resultados obtidos por meio de TG (termogravimetria) indicaram aumento da estabilidade térmica na presença de 1% e 3% de EG. Outro aspecto importante desta pesquisa foi a produção de protótipos com os materiais desenvolvidos, comprovando a viabilidade de aplicação dos mesmos.

**Palavras-chave:** PLA, Filamento, Antichama, Grafite expansível, Impressão 3D.

## **Poli(lactic acid) / expandable graphite (PLA / EG) flame retardant filaments for 3D printing**

### ABSTRACT

PLA (Poli(lactic acid)) filaments are very popular for 3D printing. Their properties include, for example, good biocompatibility and processing facility. However, the high ignitability of the PLA is an inconvenience, as it runs counter to the trend of valuing safer procedures and instruments followed by large global organizations. This research aims to study the effect of the modification of PLA filaments with commercial expandable graphite (EG) to add anti-flame properties to the filament. In SEM images it is also possible to observe that EG, when submitted to a temperature of 900 ° C, presented voluminous layers that act as insulators. Masterbatches (MB) with different PEG: EG ratios (1: 1, 1: 3 and 1: 5) were obtained and each was incorporated into the PLA. The results obtained by TG indicated an increase in thermal stability in the presence of 1% and 3% EG. Another important aspect of the work was the production of a piece with the developed material, proving the possibility of using it.

**Keywords:** PLA, Filament, Flame retardant, Expandable graphite, 3D printing.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> A distribuição de AM ao longo de 2015 a 2019 na fabricação de protótipos, produção, setor de pesquisa e fabricação de peças mecânicas.....	02
<b>Figura 2:</b> Rota de polimerização por abertura de anel para produção de PLA.....	05
<b>Figura 3:</b> Estimativa do mercado futuro e aplicação do PLA em vários setores.....	06
<b>Figura 4:</b> Diagrama esquemático de um ciclo de queima.....	07
<b>Figura 5:</b> Aparelhagem simplificada para o ensaio de queima vertical (UL 94).....	09
<b>Figura 6:</b> Aparelhagem simplificada para o ensaio de índice limite de oxigênio – LOI.....	10
<b>Figura 7:</b> Processo de combustão e mecanismos de retardamento de chama.....	13
<b>Figura 8:</b> Esquema geral para manufatura aditiva (MA).....	15
<b>Figura 9:</b> Mecanismo de impressão 3D FDM.....	17
<b>Figura 10:</b> Tipos e porcentagem de preenchimento na 3DP com tecnologia FDM.....	18
<b>Figura 11:</b> Imagem esquemática da preparação da amostra.....	19
<b>Figura 12:</b> Ilustração da pesquisa desenvolvida.....	21
<b>Figura 13:</b> Esquema do dispositivo usado para o ensaio de queima vertical (UL 94).....	24
<b>Figura 14:</b> Imagens de MEV da grafite: (a) antes de expandir (EG), (b) EG expandida após o tratamento térmico a 900 °C.....	26
<b>Figura 15:</b> Obtenção dos <i>masterbatches</i> (MB).....	27
<b>Figura 16:</b> Máquina picotadora.....	27
<b>Figura 17:</b> PLA com <i>masterbatches</i> .....	27
<b>Figura 18:</b> Extrusão dos filamentos.....	28
<b>Figura 19:</b> Filamentos com diferentes teores de EG (de baixo para cima: PLA / PEG, PLA / EG1%, PLA / EG 3% e PLA / EG5%).....	28
<b>Figura 20:</b> Esquema do ângulo de contato.....	29
<b>Figura 21:</b> Comportamento da molhabilidade para PLA + PEG (controle) e seus compósitos.....	30
<b>Figura 22:</b> Curvas de TG referentes ao PLA + PEG (controle) e seus compósitos.....	32



<b>Figura 23:</b> Curvas de DSC (2° aquecimento) de: (a) PLA + PEG, (b) PLA / EG1%, (c) PLA / EG3% e (d) PLA / EG5%.....	35
<b>Figura 24:</b> Comportamento da resistência à tração.....	38
<b>Figura 25:</b> Comportamento do alongamento na ruptura.....	39
<b>Figura 26:</b> Comportamento do módulo de Young.....	40
<b>Figura 27:</b> O espaço CIELAB.....	44
<b>Figura 28:</b> Modelo da peça a ser impressa.....	46
<b>Figura 29:</b> Print da tela para definir configuração de impressão 3D (altura da camada).....	47
<b>Figura 30:</b> Print da tela para definir configuração de impressão 3D (velocidade da impressora).....	47
<b>Figura 31:</b> Print da tela para definir configuração de impressão 3D (diâmetro do filamento)..	48
<b>Figura 32:</b> Impressão de peças com os filamentos produzidos.....	48
<b>Figura 33:</b> Protótipos de peças produzidas por impressão 3D usando os filamentos obtidos: PLA + PEG (esquerda) e PLA / EG1% (direita).....	49

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1:</b> Normas recentes no Brasil.....	08
<b>Tabela 2:</b> Classificação dos materiais.....	25
<b>Tabela 3:</b> Resultados dos experimentos de TG obtidos a partir das curvas DTG.....	33
<b>Tabela 4:</b> Propriedades térmicas do 2º aquecimento.....	35
<b>Tabela 5:</b> Valores obtidos por meio do ensaio mecânico em tração.....	40
<b>Tabela 6:</b> Classificação no teste UL-94.....	42
<b>Tabela 7:</b> Valores dos parâmetros CIELAB, da variação total de cor ( $\Delta E^*$ ) e da absorvância (A).....	45
<b>Tabela 8:</b> Critérios para avaliação da mudança de cor em relação a um padrão.....	45

## LISTA DE ABREVIATURAS

- 3DP – processos a partir de impressão 3D
- ABS – acrilonitrila – butadieno - estireno
- AM – manufatura aditiva
- APP – polifosfato de amônio
- CA – ângulo de contato
- CCT – calorímetro de cone
- CEPPA – 3-hidroxifenil fosfinil propanóico
- DMA – análise mecânica dinâmica em tração
- DRX – difração de raios X
- DSC – calorimetria exploratória diferencial
- EG – grafite expansível
- EM – ensaio mecânico
- FDM – modelagem por fusão e deposição
- GEG – grafite expansível enxertado
- GIC – composto de grafite intercalado
- HIPS – poliestireno de alto impacto
- HRR – taxa de liberação de calor
- IFR – retardante de chama intumescente
- IPTS – 3(trimetoxisilil)propil isocianato
- LDPE – polietileno de baixa densidade
- LOI – índice limite de oxigênio
- MA – customização em massa
- MEK – metil etil cetona
- MEV – microscopia eletrônica de varredura
- OMMT – organo montmorilonita

OWF – pó de madeira oxidada

PEG – Poli(etileno glicol)

PHRR – pico da taxa de liberação de calor

PLA – poli(ácido láctico)

PUI – poli(uretano-imida)

SEA – área de extinção específica

Tg – temperatura de transição vítrea

TG – termogravimetria

TGA – análise termogravimétrica

THR – liberação total de calor

Tm – temperatura de fusão

TPU – poliuretano termoplástico

TSP – produção total de fumaça

<b>Resumo</b>	i
<b>Abstract</b>	i
<b>Lista de figuras</b>	ii
<b>Lista de tabelas</b>	iv
<b>Lista de abreviaturas</b>	v

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	01
<b>2. OBJETIVOS</b>	04
<b>2.1. Objetivo geral</b>	04
<b>2.2. Objetivos específicos</b>	04
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	05
<b>3.1. Poli(ácido láctico) (PLA) no contexto dos biopolímeros</b>	05
<b>3.2. PLA com retardantes de chama</b>	07
<b>3.3. Grafite expansível (EG) como retardante de chama</b>	12
<b>3.4. Impressão 3D</b>	14
<b>3.5. Compósitos PLA / EG</b>	20
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL</b>	21
<b>4.1. Materiais</b>	21
<b>4.2. Métodos</b>	21
4.2.1. Misturas de EG com PEG	21
4.2.1. Obtenção dos compósitos PLA / EG	22
4.2.3. Extrusão dos compósitos PLA / EG	22
4.2.4. Obtenção das placas	22
<b>4.3. Caracterizações</b>	22
4.3.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	22
4.3.2. Análise do ângulo de contato (CA)	22
4.3.3. Termogravimetria (TG)	23
4.3.4. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	23
4.3.5. Ensaio mecânico de tração (EM)	23
4.3.6. Teste de queima vertical (UL-94)	24
4.3.7. Colorimetria	25
<b>4.4. Impressão 3D</b>	25
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	26
<b>5.1. Morfologia de EG e obtenção dos filamentos PLA / EG%</b>	26
<b>5.2. Análise do ângulo de contato</b>	29
<b>5.3. Termogravimetria (TG)</b>	32
<b>5.4. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</b>	33
<b>5.5. Ensaio mecânico em tração</b>	38
<b>5.6. Teste de queima vertical (UL-94)</b>	41
<b>5.7. Calorimetria</b>	44
<b>6. FABRICAÇÃO DO PROTÓTIPO POR IMPRESSÃO 3D</b>	46
<b>7. CONCLUSÕES</b>	50
<b>8. PESQUISAS FUTURAS</b>	51
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	52

## 1. INTRODUÇÃO

Polímeros são onipresentes na sociedade moderna. Eles podem ser aplicados das mais variadas formas: na eletrônica, substituem cada vez mais os metais na aviação, visando redução do peso e outros requisitos de desempenho; possuem papel importante na indústria têxtil, por exemplo, em tapetes e revestimentos; são utilizados também em veículos de transporte terrestre e na construção civil. Entretanto, o risco de incêndio associado a eles nem sempre é conhecido pelo público ou mesmo por cientistas de materiais (MORGAN, 2018).

Segundo Gallo e Agnelli (1998), o crescente uso de materiais poliméricos, aliado às diversas tragédias que se sucedem a cada ano envolvendo incêndios em ambientes domésticos ou coletivos, têm colocado em discussão a necessidade urgente de se estabelecer códigos, leis e normas que permitam cobrir as carências de orientação, fiscalização e controle quanto ao uso de polímeros.

De acordo com Araby *et al.* (2018), o consumo mundial de retardantes de chama está crescendo em ritmo acelerado (US\$ 5,0 bilhões em 2014, previsto para atingir US\$ 6,8 bilhões em 2019).

Candi e Beltagui (2018) destacam que a impressão tridimensional, embora possua benefícios convincentes e seja apontada como elemento central de uma nova revolução industrial, na qual a digitalização, a informação e a conectividade transformam a inovação dos produtos, ainda não está presente no cotidiano de forma a fazer com que as vantagens esperadas das tecnologias avançadas de manufatura sejam observadas na prática.

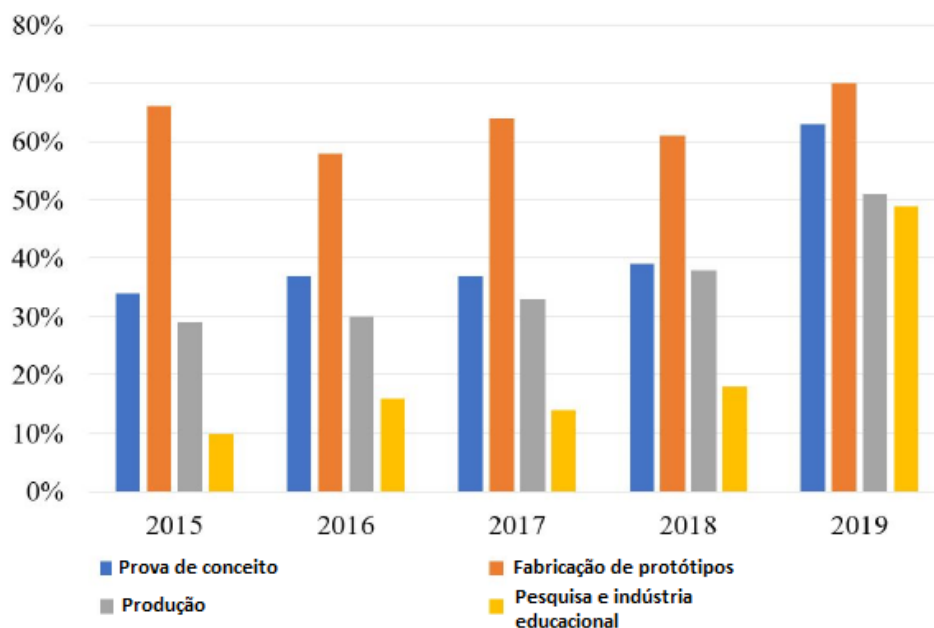
Os mesmos autores acrescentam que tal tecnologia terá forte impacto no mercado competitivo das empresas inovadoras, uma vez ela viabiliza criação de produtos diferentes a partir de insumos iguais. A flexibilidade do método de impressão 3D permite que um fornecedor reaja rapidamente à demanda do cliente, independentemente do local e do momento, ou seja, é altamente capaz de reagir à incerteza do ambiente externo. Em virtude disso, processos a partir de impressão 3D são considerados por diversos analistas como importantes peças de uma nova revolução industrial.

Para Gao *et al.* (2015), o desenvolvimento da impressão 3D promoveu um maior acesso à manufatura de objetos e sua rápida proliferação se deve ao aumento da variedade de

matérias disponíveis, equipamentos de custos cada vez mais baixos para impressão e o potencial de aplicação em novas áreas.

De acordo com Haryńska *et al.* (2019), há um crescente interesse global pela tecnologia de impressão 3D visando todas as diversas aplicações que vão desde a criação de dispositivos gerais até mesmo órgãos artificiais, o que reforça a necessidade de novas soluções de materiais.

Para Wickramasinghe, Do e Tran (2020), a impressão 3D é uma tecnologia de manufatura aditiva (AM) em evolução contínua e uma de suas principais características de destaque é permitir a impressão de estruturas tanto leves quanto complexas, que dificilmente seriam alcançáveis por outros métodos. Os mesmos autores completam que a distribuição de AM ao longo de 2015 a 2019 na fabricação de protótipos, produção, setor de pesquisa e fabricação de peças mecânicas é mostrado graficamente na Figura 1. Segundo eles, é claramente visível que a impressão 3D tem sido usada principalmente na produção de protótipos ao longo dos últimos anos e o crescimento dessa tecnologia na fabricação de produtos finais ainda está em um patamar inferior.



**Figura 1** - A distribuição de AM ao longo de 2015 a 2019 na fabricação de protótipos, produção, setor de pesquisa e fabricação de peças mecânicas (WICKRAMASINGHE, DO e TRAN, 2020).

Khosravani e Reinicke (2020) enfatizam o fato de que a manufatura aditiva é um processo que está revolucionando a tecnologia de manufatura. Além disso, a lista de materiais empregados na técnica está aumentando consideravelmente em concomitância com a demanda mundial por sistemas de impressão 3D.

Na última década, os filamentos de poli(ácido láctico) (PLA) vêm ganhando popularidade como filamento termoplástico para ser usado na impressão 3D pela técnica FDM (modelagem por fusão e deposição). Suas características peculiares, como facilidade de impressão, brilho e aparência multicolor, fazem do PLA uma das escolhas mais assertivas para este propósito. Além disso, sendo este um ponto de fundamental importância, é que o PLA é um biopolímero considerado “ecológico”, pois é reciclável e sendo compostável é biodegradável (BARAN e ERBIL, 2019).

Dentro deste contexto, este trabalho objetiva estudar o efeito da modificação do filamento de PLA com grafite expansível comercial para acrescentar propriedades antichama ao filamento e, conseqüentemente, ampliar ainda mais a gama de aplicação de objetos obtidos através de impressão 3D.



## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo geral**

Desenvolver e caracterizar filamentos antichama incorporando grafite expansível ao PLA e produzir protótipos com os filamentos compósitos por meio de impressão 3D.

### **2.2. Objetivos específicos**

Para o alcance do objetivo geral foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Identificar na literatura conceitos, dados e pesquisas realizadas que evidenciem a relevância do tema proposto;
- Analisar o impacto do aquecimento na morfologia da grafite expansível (EG) por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Estudar a incorporação de diferentes teores (1, 3 e 5%) de EG ao poli(ácido láctico) (PLA);
- Produzir filamentos dos compósitos obtidos por meio de extrusão;
- Caracterizar as propriedades térmicas dos filamentos usando termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC);
- Avaliar a molhabilidade superficial dos compósitos usando medidas de ângulo de contato;
- Fazer uma avaliação preliminar do efeito da incorporação de EG na propriedade de retardamento de chama do PLA por meio do teste vertical UL-94;
- Medir os parâmetros de cor dos compósitos no sistema CIELAB com auxílio de um espectrofotômetro e determinar a variação total de cor em relação ao PLA sem EG;
- Utilizar os filamentos obtidos em impressora 3D (FDM) para produzir protótipos.

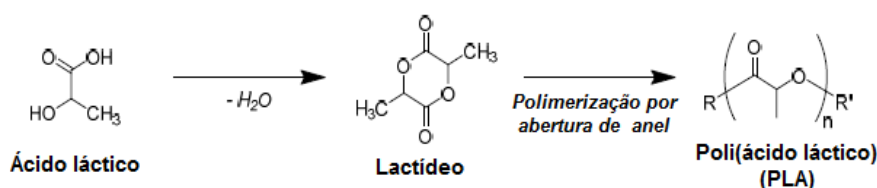
### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Poli(ácido láctico) (PLA) no contexto dos biopolímeros

O poli(ácido láctico) (PLA) é um polímero biobaseado, isto é, a matéria-prima do PLA é obtida de recursos naturais e sustentáveis, como amido de milho. Além disso, ele pode ser degradado no solo por microrganismos sob certas condições de temperatura e umidade (MAQSOOD & SEIDE, 2020). Além desses benefícios ecológicos, o PLA também oferece um desempenho razoável em aplicações técnicas relacionadas às suas propriedades mecânicas (MAQSOOD & SEIDE, 2020).

PLA é poliéster alifático sintetizado a partir de blocos de construção de ácido láctico. Em 1932, o PLA de baixa massa molar foi desenvolvido por Carothers *et al.* (LIU *et al.*, 2009). Tradicionalmente, o PLA era conhecido por aplicações biomédicas devido à sua biocompatibilidade; no entanto, no passado recente a inovação de algumas novas técnicas de polimerização levou à fabricação de PLA de alta massa molar que ampliou o escopo das aplicações de PLA, variando de embalagens a aplicações de alta tecnologia (MAQSOOD & SEIDE, 2018). O processamento de fusão é considerado a opção economicamente mais viável para a produção de filamentos (CHENG *et al.*, 2009). Nesta técnica, o polímero é aquecido acima de seu ponto de fusão e os filamentos são formados, seguido por trefilação a quente para obter as propriedades mecânicas desejadas (GUPTA & REVAGADE, 2007).

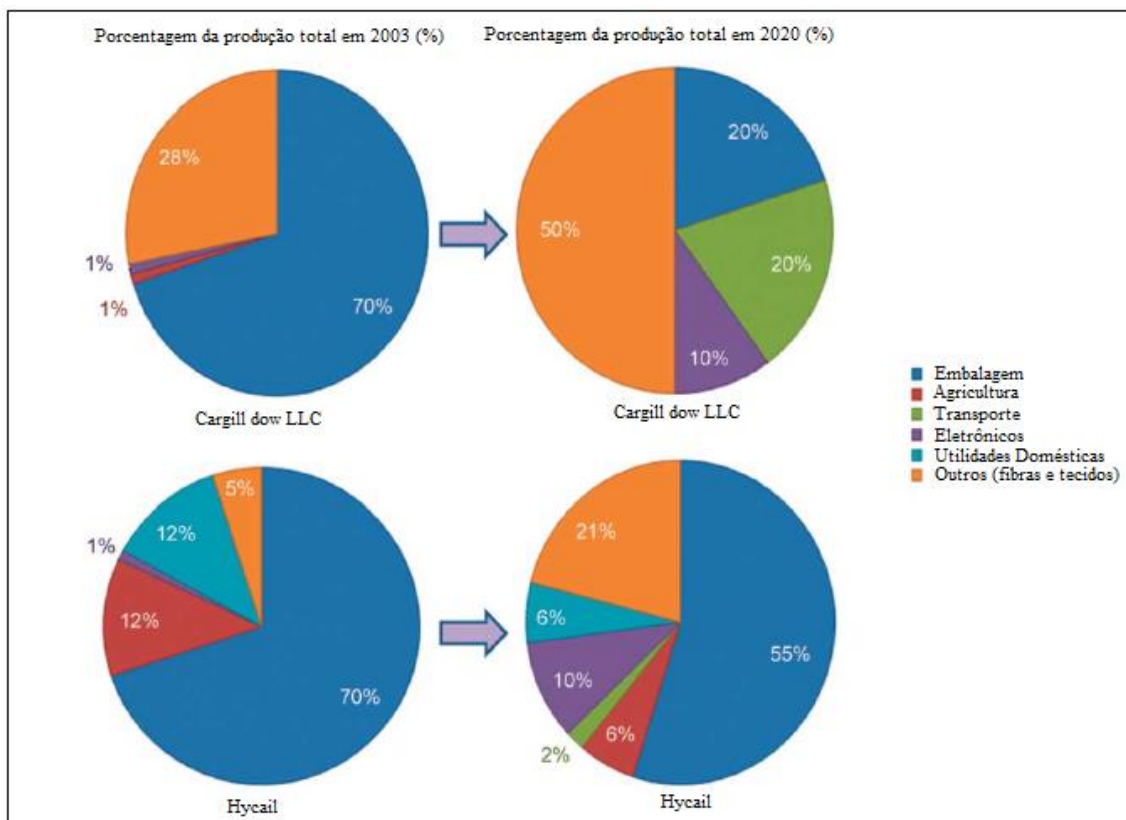
O ácido láctico, matéria prima PLA, é fabricado pela transformação do amido ou açúcar por fermentação bacteriana ou pela rota petroquímica. Pela reação de policondensação o ácido láctico pode ser transformado diretamente em poliésteres devido à presença de grupos carboxila e hidroxila. No entanto, a reação de policondensação convencional resulta em polímero com baixa massa molar. Pela técnica de polimerização de abertura de anel um PLA de alta massa molar pode ser alcançado (WISCHKE & SCHWENDEMAN, 2008). A rota de produção do PLA por polimerização por abertura de anel é mostrada na Figura 2.



**Figura 2** - Rota de polimerização por abertura de anel para produção de PLA.

Chow, Teoh e Karger-Kocsis (2018) destacaram que o PLA poli(ácido láctico) é um dos polímeros mais utilizados e que desperta interesse de setores como o das indústrias de embalagem, transporte, construção civil e eletrônicos. Esta estima ocorre pelo fato de que as suas propriedades incluem, por exemplo, boa biocompatibilidade e versatilidade de processamento, além de sua produção envolver menos energia de combustíveis fósseis e emissões de gases de efeito estufa em relação a outros materiais convencionais. Os mesmos autores citam, no entanto, que a alta ignitabilidade do PLA representa um obstáculo que reduz seu potencial de aplicação.

A Figura 3 evidencia que o PLA, antes usado quase que exclusivamente para embalagens, deverá ter seu uso cada vez mais diversificado e explorado das mais variadas formas, em virtude tanto da sua biodegradabilidade quanto do seu excelente desempenho.



**Figura 3** - Estimativa do mercado futuro e aplicação do PLA em vários setores. Fonte: Chow, Teoh e Karger-Kocsis (2018)

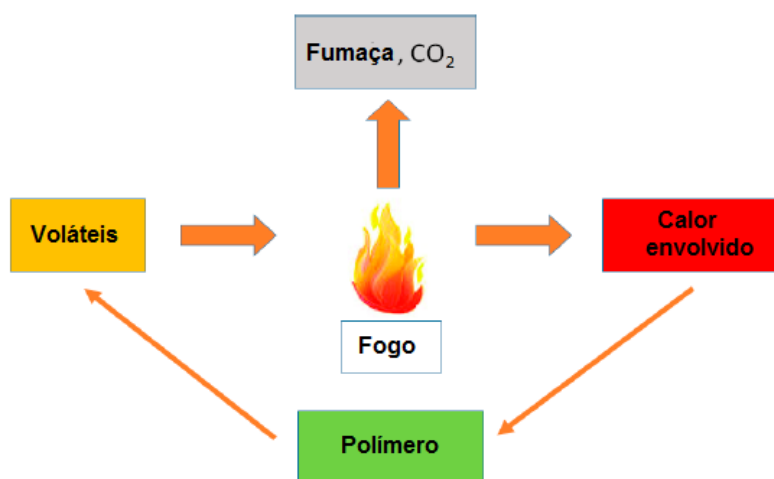
Segundo Lim, Auras e Rubino (2008), por ser derivado de fontes renováveis, o PLA tem sido considerado uma das soluções para amenizar os problemas de descarte de resíduos sólidos e diminuir a dependência de plásticos a base de petróleo para materiais de embalagem.

O alto custo, a baixa disponibilidade e a massa molar limitada eram responsáveis pelo uso restrito do PLA no início do século atual. Novas técnicas vêm, no entanto, tornando possível uma mudança deste cenário. Os mesmos autores acrescentam que os principais métodos de processamento do PLA são baseados na sua fusão. Esta abordagem envolve o aquecimento do polímero acima de seu ponto de fusão, moldando-o à forma desejada e, posteriormente, resfriando-o para estabilizar suas dimensões.

### 3.2 PLA com retardantes de chama

Os riscos de incêndio tornaram-se bastante graves devido à invasão de polímeros em nossa vida diária. Inegavelmente, a maioria dos polímeros usados com frequência não apenas queima rapidamente e libera grandes quantidades de fumaça e calor, mas também fundem vigorosamente, o que promove a propagação do fogo (MAQSOOD & SEIDE, 2020).

Devido à queima de compostos voláteis no polímero, o calor é gerado e, se o calor for suficiente para fluir de volta para o polímero, sua decomposição térmica continua devido à autossustentabilidade do ciclo de queima (MAQSOOD & SEIDE, 2020). O diagrama esquemático do ciclo de queima está mostrado na Figura 4.



**Figura 4** - Diagrama esquemático de um ciclo de queima. Fonte: MAQSOOD & SEIDE (2020).

Para Santomauro (2018), as regulamentações para controle de incêndio interferem para uma crescente busca por retardantes de chama, uma vez que é necessário que as empresas atendam uma grande quantidade de requisitos de eficácia, custos e sustentabilidade. A Tabela 1 expõe algumas normas recentes que impactam no mercado brasileiro.

Tabela 1 – Normas recentes no Brasil

<b>Publicadas nos últimos anos pela ABNT</b>
• NBR 16626:2017 - Classificação da reação ao fogo de produtos de construção (publicada em 2017).
• NBR 16625:2017 - Método de ensaio e de classificação da reação ao fogo de cortinas- Avaliação das características de ignitabilidade (publicada em 2017).
• NBR 16405:2015 - Sofás, poltronas e assentos estofados - Avaliação das características de ignitabilidade - Classificação e métodos de ensaio (publicada em 2015).
• NBR 15545:2016 - Revestimentos de alta espessura com sistemas de poliureia e híbridos de poliureia/poliuretano - Requisitos de desempenho (publicada em 2016).
<b>Em discussão na ABNT</b>
• Norma para comportamento ao fogo de telhados e revestimentos de cobertura submetidos a uma fonte de ignição externa.
• Avaliação das características de ignitabilidade de colchões.
• Painéis metálicos para fachada - Parte 1: Perfis e componentes para revestimento da fachada - Requisitos e Métodos de ensaio.
• NBR 13579-1 - Colchão e colchonete de espuma flexível e de poliuretano e bases - Requisitos e métodos de ensaio (em vigor, atualmente em revisão).
<b>INMETRO</b>
• Em julho de 2018 foi publicada uma nova Portaria de Consulta Pública sobre proposta de ajustes e esclarecimentos ao Regulamento Técnico da Qualidade e aos Requisitos de Avaliação da Conformidade para Berços Infantis.
• Regulamentação de Produtos para Tratamento Acústico ou Isolamento Térmico para uso na Construção Civil (em elaboração).
• Projetos legislativos em tramitação.
• PL 4923/2013 - Dispõe sobre as obrigações de proprietários, administradores e responsáveis por boates, casas de show, bares, restaurantes e congêneres que funcionem em locais fechados.
• PLS 121/2014 - Institui normas gerais sobre segurança contra incêndio e pânico.
• PLC 31/2014 - Estabelece a Política Nacional de Manutenção Predial e cria o Plano de Manutenção Predial.

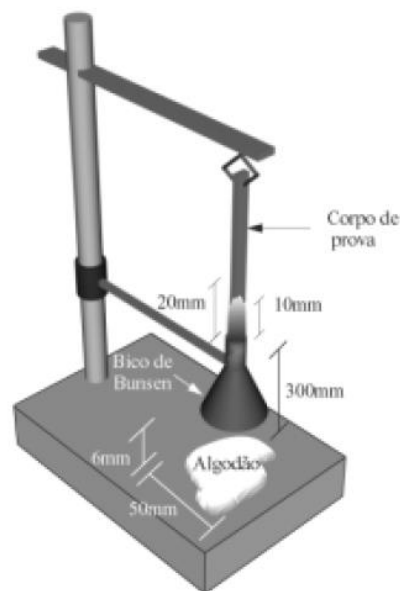
Fonte: Santomauro (2018)

De acordo com Gallo e Agnelli (1998), embora a avaliação da inflamabilidade dos materiais poliméricos pudesse ser feita através de ensaios em larga escala, nos quais seria verificado o desempenho dos materiais em situação real de incêndio, estes, por serem

muito dispendiosos, além de demandarem um tempo grande para a sua execução, são voltados especificamente para homologação de produtos acabados.

Para fins de seleção de materiais que objetivam o desenvolvimento de novos produtos resistentes à chama foram definidos testes em escala laboratorial. Estes, apesar de não fornecerem informações fidedignas a respeito do comportamento dos materiais em condições reais de incêndio, possuem confiabilidade razoável para efeito de comparação do desempenho de diferentes materiais ou formulações do mesmo polímero principal.

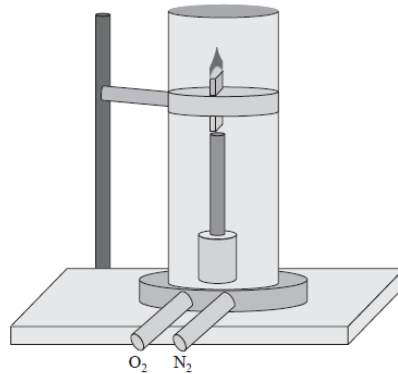
Dois dos testes mais utilizados para avaliar a inflamabilidade de um material foram explicados por Siqueira *et al.* (2001). A Figura 5 mostra o ensaio de queima vertical (UL 94).



**Figura 5** - Aparelhagem simplificada para o ensaio de queima vertical (UL 94) (SIQUEIRA *et al.*, 2001)

Esse teste avalia a capacidade do material de propagar a chama na mesma direção em que se propagam os produtos de pirólise, a direção vertical. Trata-se, portanto, de um teste bastante rigoroso, uma vez que as condições de queima são propositadamente favoráveis. O material é tipificado através de três classificações:  $V_0$ ,  $V_1$  e  $V_2$ , sendo a  $V_0$  mais rigorosa, exigindo que a chama seja extinta em tempo igual ou inferior a 50 segundos (SIQUEIRA *et al.*, 2001).

Siqueira *et al.* (2001) destacam que outro ensaio muito comum é realizado por meio da determinação do índice limite de oxigênio (LOI), que mede a facilidade com a qual os materiais poliméricos sofrem ignição. Sua representação pode ser observada na Figura 6.



**Figura 6** - Aparelhagem simplificada para o ensaio de índice limite de oxigênio – LOI (SIQUEIRA *et al.*, 2001)

Como o processo da queima envolve várias etapas, o LOI é uma medida parcial da inflamabilidade dos polímeros, pois mede, na verdade, a capacidade do material sofrer ignição na condição limite de escassez de oxigênio. Por esse motivo, é muitas vezes chamado de Índice Limite de Oxigênio e, quanto menor seu volume, maior a facilidade com que os materiais sofrem ignição (SIQUEIRA *et al.*, 2001).

Um terceiro ensaio de alto grau de relevância, usado para determinar as propriedades de reação ao fogo de um determinado material, é a calorimetria de cone. O nome “calorimetria de cone” deve-se ao aquecedor em forma de cone utilizado para aquecer a amostra durante o teste. A popularidade deste instrumento é grande pelo fato de ser possível determinar um grande número de propriedades de reação ao fogo em um único teste (SILVA, 2010).

De acordo com Silva (2010) algumas das propriedades que podem ser obtidas são as seguintes:

- O tempo de ignição, que é o tempo mínimo requerido para promover a ignição e a chama contínua do material combustível, quando o mesmo é exposto a um fluxo de calor externo;
- Taxa de liberação de calor (HRR-*heat release rate*), que é o calor liberado por unidade de tempo e área;

- Perda de massa: está relacionada à quantidade e à taxa de decomposição dos constituintes orgânicos. Pode ser determinada ao longo do incêndio, por meio da variação da massa da amostra, isto é, determinando-se a quantidade de carvão formada.

Li *et al.* (2018) produziram PLA antichama através da combinação de duas estratégias: utilização da organo montmorilonita (OMMT) concomitantemente com aditivos para fabricação do PLA com retardante de chama intumescente (IFR). Os autores citaram que o IFR geralmente contém três ingredientes principais (fonte de ácido, agente de carbonização e agente de expansão) e a interação entre eles cria uma camada de carvão carbonado inchado. Os efeitos sinérgicos da OMMT e do IFR na estabilidade térmica e nas propriedades retardantes de chama do PLA foram investigados por meio de análise termogravimétrica (TGA), índice de oxigênio limitante (LOI), teste de queima vertical e calorímetro de cone (CCTs).

Os resultados da TGA mostraram que as temperaturas iniciais e máximas de degradação das amostras de PLA / IFR foram menores do que as do PLA puro. Em ambos os casos, no entanto, aumentaram em aproximadamente 10 °C ao adicionar 1% em massa de OMMT. Além disso, verificou-se que essa pequena quantidade de OMMT pode melhorar significativamente o retardamento de chama do compósito PLA / IFR. Com a carga total de aditivos mantida constante em 20%, o valor de LOI do nanocompósito PLA/IFR/OMMT subiu de 37,5% para 41,5%. Enquanto isso, a taxa de liberação de calor (HRR) diminuiu consideravelmente, o que indicou que OMMT teve um bom efeito sinérgico com IFR em PLA com propriedade retardante de chama. Apesar dos resultados dos testes de queima vertical não terem sido aprimorados após a introdução da OMMT, o gotejamento foi suprimido. O MEV mostrou que a presença de OMMT poderia fazer o resíduo carbonizado formar uma estrutura dobrável, que resulta em um melhor retardamento de chama.

Yang *et al.* (2019) incorporaram ao PLA pó de madeira oxidada (OWF) como agente carbonizante. OWF foi preparado usando peróxido de hidrogênio como agente oxidante e sulfato de cobre como catalisador. PEG (Poli(etileno glicol)) 6000 foi usado para aumentar a tenacidade dos biocompósitos, Tais sistemas foram preparados com e sem adição de um segundo agente antichama, a saber, o polifosfato de amônio (APP). As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) evidenciaram que o pó de



madeira, quando oxidado, proporciona maior adesão entre as fases. Por outro lado, o APP atua tanto como fonte de ácido como agente de sopro, o que classifica a formulação como sistema intumescente.

O teste LOI indicou que a incorporação do OWF tem maior efeito no retardamento das chamas quando utilizado em combinação com o APP. O ensaio UL-94 permitiu observar também que a oxidação do pó de madeira aumenta a capacidade de formação de carvão. A redução máxima da THR (liberação total de calor) foi alcançada na amostra contendo OWF e APP. Tal fato foi explicado pela combustão incompleta do compósito decorrente do processo de formação do carvão.

### **3.3 Grafite expansível (EG) como retardante de chama**

Grafite expansível (EG) foi relatado pela primeira vez na literatura em 1841 por Schafhautl enquanto analisava flocos de cristal de grafite em uma solução de ácido sulfúrico. EG é um aditivo intumescente que atua tanto como agente de expansão como agente de carbonização, e é conhecido por melhorar as propriedades de retardamento de fogo em vários materiais (MAZELA, BATISTA E GRZEŚKOWIAK, 2020).

Oulmou *et al.* (2018) analisaram o efeito da grafite expansível e da grafite expandida, nomeados por eles como NEG e EG, respectivamente, nas propriedades termomecânicas da poliamida 11. Os dois tipos diferentes de nanopartículas de grafite (EG e NEG) em várias concentrações foram incorporados ao polímero fundido e as misturas foram posteriormente caracterizadas. A partir da DRX (difração de raios X), MEV e BET (método de Brunauer, Emmett e Teller), foi possível concluir que a expansão da grafite foi obtida com sucesso. Além disso, testes de DRX nos compósitos PA11 / grafite indicaram que a estrutura cristalina original da matriz do PA11 foi conservada mesmo após a adição de carga, enquanto a presença de picos de difração associada ao grafite indicou a presença de lamelas empilhadas no interior dos compósitos. Uma ligeira melhoria na estabilidade térmica do material foi detectada para os compósitos EG em concentrações elevadas, enquanto ensaios de análise mecânica dinâmica em tração (DMA) e o ensaio mecânico estático em tração (EM) destacaram que o efeito estabilizador devido à adição de grafite também foi associado à fragilização progressiva das amostras.

Araby *et al.* (2018) utilizaram um composto de grafite intercalado (GIC), como também é conhecido a grafite expansível, como aditivo multifuncional para melhorar o retardamento de chama e a resistência mecânica de um elastômero. O GIC foi misturado com o elastômero via fusão em diferentes teores.

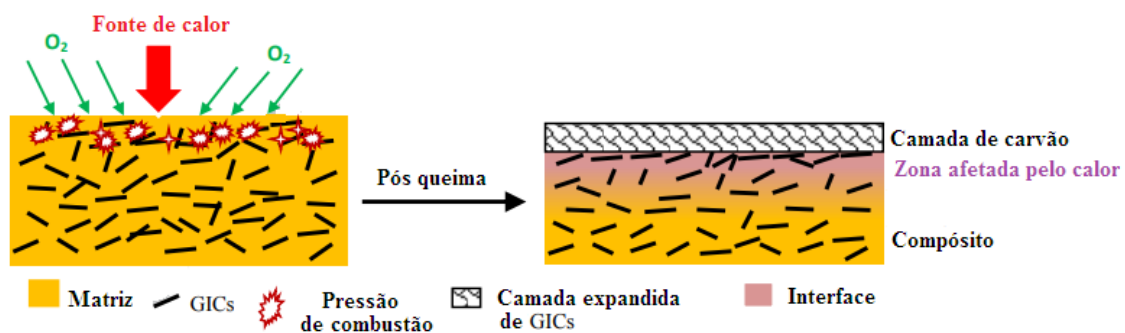
A análise calorimétrica de cone revelou que o GIC trabalhou como um agente intumescente por expansão, inchou, e, de fato, construiu uma camada protetora na superfície do elastômero.

Um ciclo de queima consiste em três elementos principais - fonte de calor, oxigênio e combustível. Aditivos retardadores de chamas funcionam em um ou mais dos três elementos, sendo a interrupção dos ciclos de queima essencial para impedir um incêndio. Em geral, o GIC reduz a inflamabilidade do elastômero em dois estágios: expansão e pós-expansão.

Durante a expansão da grafite, duas ações ocorrem:

- I) grafite endotérmica e seus intercalantes podem efetivamente reduzir o calor da fonte;
- II) os gases originados da decomposição dos intercalantes diluiriam e/ou substituiriam o oxigênio na frente da chama (ARABY *et al.*, 2018).

Na pós-expansão, a estrutura do tipo bicho da seda das GICs expandidas na superfície do compósito executa três funções, conforme ilustrado na Figura 7.



**Figura 7** - Processo de combustão e mecanismos de retardamento de chama. Fonte: ARABY *et al.*, 2018.

- (i) preencher e cobrir os buracos ou fissuras resultantes da queima da matriz;

- (ii) (ii) impedir o fluxo de massa de gases de pirólise para a chama e oxigênio para o dissipador de combustível (material de combustão), ambos sufocam a chama; e
- (iii) proteger o compósito de decomposição adicional.

A taxa média de pico de liberação de calor e a taxa de perda de massa do compósito de 12,0 vol% caíram 55% e 51%, respectivamente. O índice de desempenho combate ao fogo foi aumentado em 60%. Ao contrário dos retardantes de chama tradicionais, que em muitos casos reduzem as propriedades mecânicas do compósito, o GIC a 12 vol% melhorou a resistência à tração, o módulo de Young e a resistência ao rasgo em 230%, 100% e 200%, respectivamente.

Chun, Kim e Rie (2020) conduziram um estudo envolvendo um compósito (não especificado) com partículas de madeira e grafite expansível. De acordo com os autores, a de expansão e teve efeito direto na diminuição da condutividade térmica, devido à distribuição da grafite expandida e sua estrutura de rede fina. Por outro lado, o compósito desenvolvido satisfaz os padrões de classificação como material retardante de chama apenas para teores de grafite expansível acima de 30% em massa. Apesar disso, os resultados deste estudo devem servir como uma base para o desenvolvimento inicial e a comercialização de compósitos de partículas de madeira/grafite expansível, que podem contribuir para minimizar o número de vítimas civis e danos materiais causados por incêndios em edificações.

### **3.4 Impressão 3D**

A quarta revolução industrial, ou seja, a Indústria 4.0, é um movimento recente na tecnologia de automação inteligente. Nesta nova era a utilização de técnicas modernas de produção dentro do contexto da integração de novas tecnologias de informação desempenha um papel importante na competitividade econômica (DILBEROGLU *et al.*, 2017). Seus conceitos fundamentais associados ao ambiente virtual englobam a Internet das Coisas (IoT), *Big Data*, Computação em Nuvem (*Cloud Computing*) etc., enquanto sua área física inclui Robôs Autônomos e Manufatura Aditiva (MA), mais comumente conhecida como “impressão 3D”. Quanto à parte física das fábricas inteligentes, novas tecnologias capazes de produzir produtos individuais, com lotes de até uma unidade, de modo tão eficientemente quanto a produção em massa, estão previstas para substituir os

processos convencionais de produção como parte da quarta revolução industrial (MEIER *et al.*, 2018).

Assim, uma das demandas da indústria 4.0 é a customização em massa. A Customização em Massa (MA) é definida como a produção em massa de bens e serviços que atendam aos anseios específicos de cada cliente, individualmente, a custos semelhantes aos dos produtos não customizados (ELMARAGHY & ELMARAGHY, 2014).

Conforme descrito na Figura 8, a MA começa com o projeto de um modelo tridimensional CAD, que é depois transferido para a impressora (arquivo STL). Então, o modelo é digitalizado e cortado em várias camadas. Os parâmetros de configuração são introduzidos incluindo a energia da fonte (temperatura, intensidade do laser, etc.) ou resolução z (fornecida pela espessura da camada). Uma vez que as condições experimentais são selecionadas, o sistema de MA imprime as camadas em uma construção, adicionando cada nova camada em cima da anterior. A etapa final envolve a remoção da peça do suporte.



**Figura 8:** Esquema geral para manufatura aditiva (MA) (ELMARAGHY & ELMARAGHY, 2014)

Outra vantagem crucial está relacionada ao projeto de peças impressas por MA. Os projetos podem ser facilmente criados e modificados de acordo com a demanda, e podem ser compartilhados de modo que a fabricação pode ser facilmente realizada em muitos lugares diferentes simultaneamente. De fato, MA permite a fabricação rápida de protótipos com diferentes versões para testes de laboratório, sem a necessidade de reformulações dispendiosas. Além disso, peças de reposição podem ser produzidas por fornecedores terceirizados utilizando os projetos originais fornecidos pelo fabricante (GONZÁLEZ-HENRÍQUEZ, SARABIA-VALLEJOS e RODRÍGUEZ HERNANDEZ, 2019).

Como resultado, não é necessário um estoque que possa acrescentar custos adicionais se os produtos acabados não forem vendidos. Por exemplo, a Shapetizer, um mercado de impressão 3D (3DP), faz as peças de fabricação, expedição e marketing e dá parte da receita da venda para o designer.

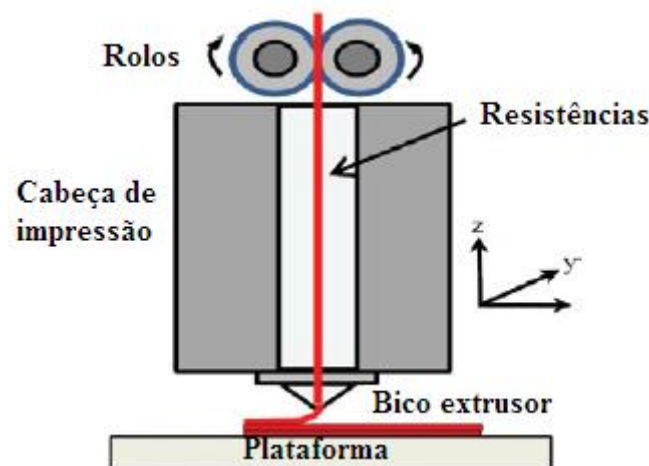
Também em termos de implicações ambientais a MA oferece melhorias importantes, visto que resulta em um uso eficiente dos materiais.

Candi e Beltagui (2018) observaram a relação entre o uso dos processos a partir de impressão 3D (3DP) e a inovação de uma maneira geral. Eles concluíram que as tecnologias digitais (como é o caso da 3DP) podem contribuir para o desempenho da inovação de pelo menos duas formas relevantes. Em primeiro lugar, a condução digital de processos de negócios pode melhorar a eficiência e ajudar a lidar com a incerteza. Além disso, ajuda a coordenar e sincronizar funções de negócios, como inovação e fabricação de produtos.

Os autores em questão relataram que os processos 3DP diferem da manufatura tradicional de diversas maneiras. Em primeiro lugar, ele é aditivo, isto é, cria objetos sólidos adicionando material em camadas. Esta característica oferece o potencial de reduzir o desperdício de matéria-prima. Em segundo lugar, o processo de 3DP vai diretamente do modelo digital para o objeto físico, sem a necessidade de ferramentas. Isso permite a produção sob demanda com prazos curtos e também facilita a distribuição da produção, uma vez que os recursos podem ser compartilhados através da transferência digital de projetos. Em terceiro lugar, a fabricação usando 3DP não está sujeita a economias de escala a qual a fabricação tradicional se prende, já que não há penalidade de custo associado à produção de baixo volume.

A tecnologia de impressão 3D utilizando polímeros tem sido amplamente estudada e já existem muitas impressoras e materiais no mercado. Uma das tecnologias mais comuns é a FDM (*Fused Deposition Modeling*), especialmente popular devido à sua configuração simples do sistema e eficiência. Isso permite regular a transferência de calor da base para a camada superior do produto impresso, o que resultará em melhores propriedades mecânicas (SINGH et al., 2019).

Na tecnologia FDM um filamento de polímero termoplástico é conduzido até uma extrusora que contém um aquecedor para fundir o filamento. O filamento é puxado para dentro com auxílio de um mecanismo de rolo no alimentador e extruda o polímero fundido através de um bico circular. A cabeça móvel da impressora vai, através do bico, depositando o material extrudado camada por camada. O aquecimento do material é feito usando o bloco de aquecimento colocado acima do bocal, e o filamento é aquecido em torno de  $1^{\circ}\text{C}$  acima do seu ponto de fusão para que ele possa resfriar rapidamente após ser depositado em camadas, o que possibilita boa adesão entre as camadas. O material extrudado vai sendo depositado em uma mesa aquecida e a temperatura da mesa é definida de acordo com o tipo de material utilizado. Após completar um ciclo, a cabeça da impressora sobe e repete o ciclo de deposição de nova camada (SUBRAMANIAM *et al.* 2019). A Figura 9 ilustra o mecanismo de impressão 3D FDM.

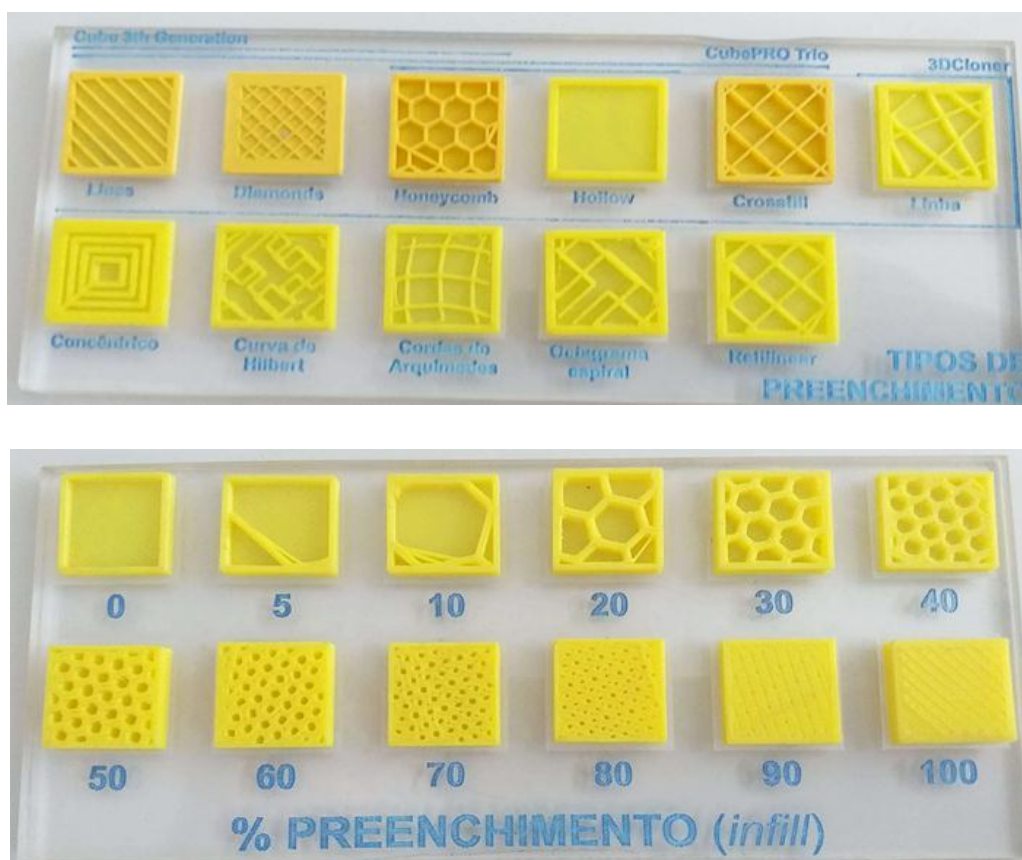


**Figura 9** - Mecanismo de impressão 3D FDM. Fonte: SUBRAMANIAM *et al.*, 2019.

A resistência da peça impressa por FDM depende principalmente de alguns poucos parâmetros de impressão tais como altura da camada, ângulo de rasterização e densidade de preenchimento (SUBRAMANIAM *et al.*, 2019). Praticamente o processamento pode ser afetado por cinco variáveis principais: temperatura; velocidade; espessura da camada; ângulo entre os filamentos e padrões de preenchimento.

- 1) Temperatura: a temperatura de impressão é amplamente determinada pelas temperaturas intrínsecas de processamento do material, mais especificamente, sua temperatura de fusão e temperatura de transição vítrea para polímeros amorfos;

- 2) Velocidade: a velocidade de impressão determina o quão preciso será o processo, tanto em precisão dimensional quanto em qualidade final da peça. Processos mais rápidos são mais produtivos em quantidade de peças, mas nem sempre permitem um produto final de qualidade;
- 3) Espessura da camada: a espessura da camada está diretamente relacionada com a resolução da peça impressa e com o tempo necessário para impressão. Quanto menor a espessura, maior a resolução e menos evidentes ficam as camadas no produto final (melhor o aspecto visual), mas, maior será o tempo de impressão;
- 4) Ângulo entre os filamentos: o ângulo entre os filamentos de cada camada pode variar para diminuir a anisotropia e aumentar a resistência mecânica do material. Geralmente usam-se camadas com ângulos (45°/-45°);
- 5) Padrões de preenchimento: o preenchimento da peça pode ser feito com vários padrões diferentes e também com várias porcentagens, de acordo com as propriedades que se deseja obter (cubos, linha reta, triangular, favos etc.). A Figura 10 ilustra os padrões e porcentagem de preenchimento.

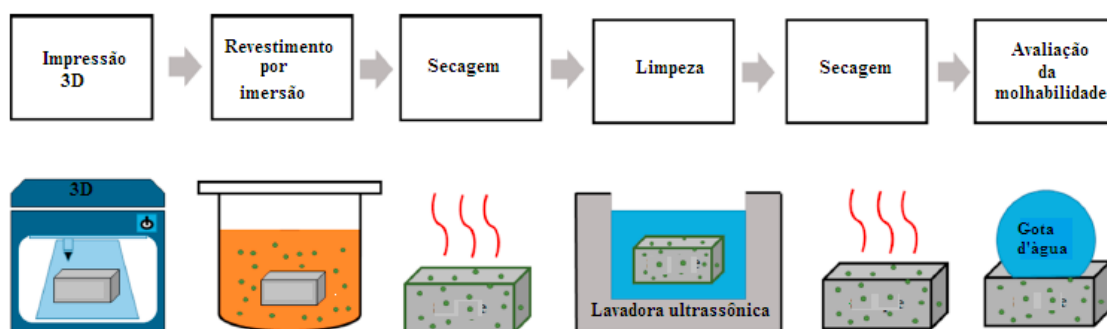


**Figura 10:** Tipos e porcentagem de preenchimento na 3DP com tecnologia FDM.  
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os polímeros termoplásticos mais utilizados na impressão 3D FDM são acrilonitrila butadieno estireno (ABS), poli(ácido láctico) (PLA), poliestireno de alto impacto (HIPS), poliuretano termoplástico (TPU) e poliamidas alifáticas (nylon) (LEE *et al.*, 2019).

O PLA desperta interesse de setores como o das indústrias de embalagem, transporte, construção civil e eletrônicos. Isso é devido ao fato de que as suas propriedades incluem, por exemplo, boa biocompatibilidade e flexibilidade de processamento, além de sua produção envolver menos energia de combustíveis fósseis e emissões de gases de efeito estufa em relação a outros materiais convencionais. Os mesmos autores citam, no entanto, que a alta ignitabilidade do PLA representa um obstáculo que reduz seu potencial de aplicação (CHOW, TEOH e KARGER-KOCSIS, 2018).

Lee *et al.* (2019) fabricaram superfícies super-hidrofóbicas em produtos tridimensionais utilizando uma impressora 3D FDM comercial alimentada com filamento de PLA. Superfícies super-hidrofóbicas são caracterizadas pelo ângulo de contato com a água ( $\theta$ ) maior do que  $150^\circ$  e ângulo de deslizamento menor do que  $5^\circ$ . Para se obter tais superfícies geralmente são usados revestimentos de baixa energia superficial aliados a nanopartículas para aumentar a rugosidade da superfície. No caso da pesquisa dos autores, após a impressão 3D com PLA as peças foram imersas em dispersão de nanopartículas de sílica fumada hidrofóbica (5%) em MEK (metil etil cetona) (95%). O MEK atacou a superfície do PLA e criou uma superfície de baixa energia superficial possibilitando ainda a adesão das nanopartículas a fim de aumentar a rugosidade. O método proposto pelos autores está ilustrado na Figura 11.



**Figura 11** – Imagem esquemática da preparação da amostra. Fonte: LEE *et al.*, 2019



### 3.5 Compósitos PLA / EG

Mngomezulu *et al.* (2018) estudaram o efeito da grafite expansível comercial (EG) sobre a inflamabilidade e propriedades de decomposição térmicas da blenda de amido de PLA. Os compósitos foram preparados por mistura em fusão. Os resíduos de carvão dos compósitos, após a combustão em um calorímetro de cone, foram analisados através da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Foi observado que a presença do EG melhorou a estabilidade da decomposição térmica dos compósitos. No entanto, o teor de carvão foi inferior ao esperado. O desempenho de inflamabilidade dos compósitos de PLA-amido / EG melhorou, especialmente com o teor de 15% em massa de EG, devido à camada espessa forte do carvão com estrutura do tipo “bicho da seda”. O pico da taxa de liberação de calor (PHRR) melhorou em 74%, a produção total de fumaça (TSP) em 40% e a área de extinção específica (SEA) em 55%. As melhorias foram atribuídas à capacidade do EG de esfoliar a temperaturas elevadas durante as quais três efeitos ocorreram:

- i) resfriamento devido a um processo de esfoliação endotérmica;
- ii) diluição devido à liberação de gases H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>;
- iii) formação de uma camada protetora intumescente.

No entanto, o rendimento da reação de transformação de CO em CO<sub>2</sub> foi considerado baixo devido ao bloqueamento do oxigênio devido à presença de EG. Esse inconveniente já foi reportado por outros autores (GAMA *et al.*, 2018).

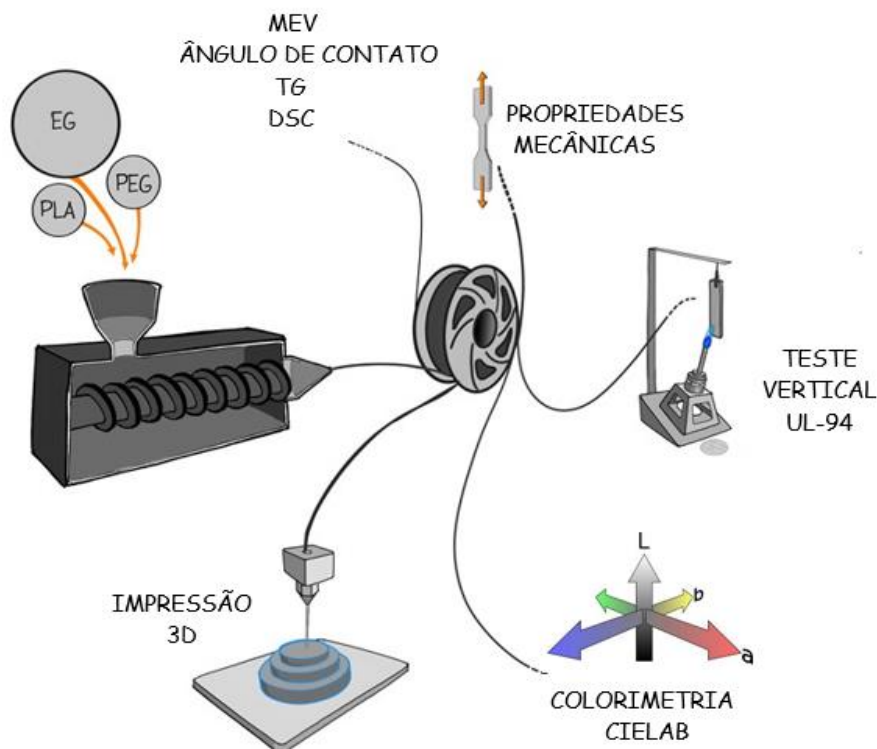
A eficiência do retardante de chama em nanocompósitos/compósitos é altamente dependente da dispersão da carga na matriz polimérica. Para controlar a dispersão da carga, é essencial explorar a compatibilidade interfacial entre a carga e a matriz (XUE, GUO e RAFAILOVICH, 2019).

Mngomezulu, Luyt e John (2019) constataram que as camadas de grafite expansível ainda existiam na forma agregada (ou seja, camadas empilhadas de EG), com ausência da dispersão de EG em camadas individuais nos compósitos devido à pobre adesão interfacial entre EG e a matriz de PLA.

A metodologia proposta na presente pesquisa foi pensada no intuito de contornar esse inconveniente. Não foram encontradas pesquisas envolvendo compósitos PLA / EG especificamente para produção de filamentos usados em impressão 3D.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

O resumo da pesquisa desenvolvida está ilustrado na Figura 12.



**Figura 12** – Ilustração da pesquisa desenvolvida. Fonte: elaborado pelo autor.

### 4.1 Materiais

A grafite expansível (EG) utilizada no estudo foi a Grafexp 95200-110 fornecida pela Nacional de Grafite. Polietilenoglicol (PEG 20.000) e filamento de poli(ácido láctico) (PLA) foram adquiridos da Sigma Aldrich e 3D Lopes respectivamente.

### 4.2 Métodos

#### 4.2.1. Misturas de EG com PEG

Foram obtidas três misturas PEG/EG com diferentes razões PEG:EG (1:1, 1:3 e 1:5). Para isso, primeiramente a EG foi passada em peneira (*mesh* 100) e em seguida misturada manualmente com o PEG utilizando o aquecimento do agitador magnético para fusão do PEG. Após o resfriamento a temperatura ambiente, as misturas foram moídas (moinho analítico IKA-A10).

#### 4.2.2. Obtenção dos compósitos PLA / EG

EG foi incorporado ao PLA da seguinte maneira: inicialmente o filamento de PLA foi picotado em pellets no granulador (AX Plásticos – SP, Brasil). Em seguida, adicionou-se aos pellets a quantidade adequada de cada uma das três misturas PLA/PEG para obter compósitos com teores de 1%, 3% e 5% de EG sobre a massa de PLA e PEG, além do controle PLA + PEG (1%, sem EG).

#### 4.2.3. Extrusão dos compósitos PLA / EG

Cada amostra foi extrudada em uma extrusora monorosca (Filmaq3D STD – Brasil) à temperatura de 180 °C e nomeadas como PLA / EG1%, PLA / EG3% e PLA / EG5%.

#### 4.2.4. Obtenção das placas

Para obtenção de placas, os filamentos foram novamente granulados e prensados a quente (AX Plásticos-AX P8T) a temperatura de 190 °C por 2 min sob pressão de 2 t e outros 2 min sob pressão de 5 t. As placas foram usadas para cortar corpos de prova para o ensaio mecânico, nas medidas de ângulo de contato e nos testes de colorimetria.

### 4.3 Caracterizações

#### 4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para as imagens de MEV foi utilizado o equipamento D2-phaser da Bruker, com feixe de elétrons operando a 5kV. As amostras foram fixadas em um porta-amostra com auxílio de uma fita condutora de carbono e recobertas com uma fina camada de ouro.

#### 4.3.2 Análise do ângulo de contato (CA)

O caráter hidrofóbico-hidrofílico das placas prensadas foi analisado por meio da medida de ângulo de contato. Para isso uma gota com cerca de 100 µL de água deionizada foi depositada na superfície das placas. Imagens das gotas foram capturadas e armazenadas em uma câmera digital (Canon T5i) equipada com lentes (EF 75-300mm). Os ângulos de contato foram medidos por meio do processamento das imagens digitais com o software AutoCAD (Autodesk).

### 4.3.3 Termogravimetria (TG)

Os ensaios de TG foram realizados em pequenos pedaços dos filamentos com cerca de 5,0 mg. Em uma termobalança (Shimatzu DTA-60) usando atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 mL min<sup>-1</sup> e razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, as amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente até 750 °C.

### 4.3.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Um calorímetro de varredura diferencial PerkinElmer® DSC800, equipado com um padrão PerkinElmer® Intracooler II e calibrado com índio de alta pureza foi utilizado para medições de DSC. Cerca de 2 mg de amostras foram pesadas com precisão com um ultramicrobalança (PerkinElmer®, AD 6000) no cadinho de alumínio. Foram utilizadas duas amostras para cada experimento. O seguinte protocolo foi aplicado a cada amostra: (i) isoterma de 3 min a -40 °C; (ii) curva de aquecimento de -40 °C a 190 °C a 30 °C min<sup>-1</sup>; (iii) isoterma de 3,0 min a 190 °C; (iv) curva de resfriamento de 190 °C a -40 °C a 5 °C min<sup>-1</sup>; (v) isoterma de 3 min a -40 °C e (vi) curva de aquecimento de -40 °C a 190 °C a 10 °C min<sup>-1</sup>.

A temperatura de fusão (T<sub>m</sub>) foi considerada como máximo do pico da endoterma, a temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) foi obtida pelo software de análise do calorímetro como o ponto médio entre as mudanças na linha de base.

O grau de cristalinidade  $\chi_c$  foi estimado usando a Equação 1.

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad (1)$$

Na qual  $\Delta H_{cc}$  e  $\Delta H_m$  são as entalpias de cristalização a frio e fusão (J g<sup>-1</sup>), respectivamente, que foram calculadas a partir dos picos de cristalização a frio e fusão nas curvas de DSC do segundo aquecimento.  $\Delta H_m^0$  é a entalpia de fusão do PLA 100% cristalino e o valor usado foi 93,1 J g<sup>-1</sup> (PEREIRA e MORALES, 2014). Não foi considerado o PEG para o cálculo do grau de cristalinidade.

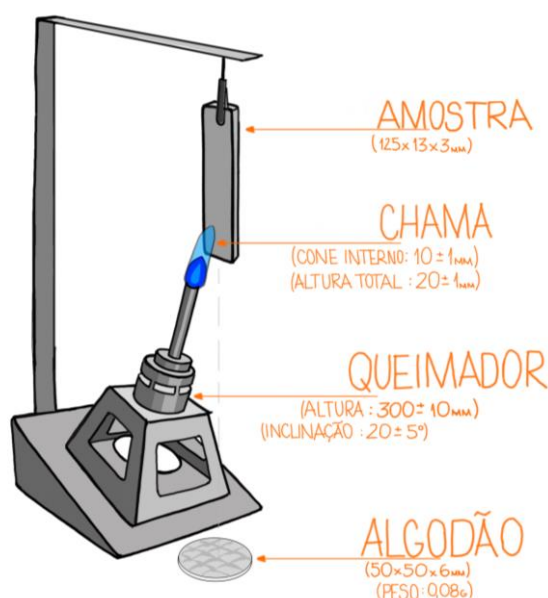
### 4.3.5 Ensaio mecânico de tração (EM)

As curvas de tensão deformação em tração foram obtidas com auxílio de uma máquina de ensaios universal EMIC DL 2000 equipada com uma célula de carga de 20 N e usando uma velocidade de 10 mm min<sup>-1</sup>. Corpos de prova dos filmes foram cortados de acordo

com a norma D-638 e para cada amostra foram realizados cinco ensaios. O resultado reportado é a média de pelo menos três ensaios com os respectivos desvios padrões.

#### 4.3.6 Teste de queima vertical (UL-94)

O teste de queima vertical UL-94, teste de inflamabilidade de materiais plásticos para peças em dispositivos e eletrodomésticos, foi realizado o mais próximo possível da norma reportada por Underwriters Laboratories Inc. revisada em maio de 2001. Corpos de prova dos compósitos e do controle (PLA + PEG) foram cortados em tiras medindo 125 mm  $\times$  13 mm  $\times$  3,0 mm seguindo o padrão ASTM D3801. Este teste mede o tempo de auto extinção da queima advinda de uma chama de fluxo vertical em contato com o polímero. A parte superior da amostra em teste fica presa a um suporte e o queimador é colocado diretamente abaixo da amostra (Figura 13).



**Figura 13** – Esquema do dispositivo usado para o ensaio de queima vertical (UL 94). Fonte: elaborado pelo autor.

O corpo de prova foi posicionado à 300 mm do disco de algodão (diâmetro: 50 mm, espessura: 6,0 mm e massa: 0,8 g). Foi usada uma chama azul de 20 mm de altura, sendo que 10 mm ficou em contato com o corpo de prova. Foram testados cinco corpos de prova para cada amostra.

A chama foi aplicada por 10 s, afastada de 150 mm e mediu-se o tempo de queima após a remoção dessa primeira aplicação da chama ( $T_1$ ). A chama foi novamente aplicada por

10 s e mediu-se o tempo de queima após a remoção dessa segunda aplicação da chama ( $T_2$ ). Mediu-se o tempo de incandescência ( $T_3$ ) após a aplicação da segunda chama, e o tempo pós-chama somado ao tempo de pós-incandescência, ou seja, a soma de  $T_2$  e  $T_3$ .

A Tabela 2 mostra os critérios que foram adotados.

**Tabela 2** – Classificação dos materiais.

Parâmetros	V-0	V-1	V-2
Tempo de pós-queima para cada corpo de prova individual $T_1$ ou $T_2$	<10 s	<30 s	<30 s
Tempo total de pós-queima para qualquer conjunto de condições ( $T_1$ mais $T_2$ para os 5 corpos de prova)	<50 s	<250 s	<250 s
Tempo de pós-queima mais pós-incandescência para cada amostra individual da aplicação da segunda chama ( $T_2 + T_3$ )	<30 s	<60 s	<60 s
Pós-queima ou pós-incandescência para qualquer corpo de prova até o prendedor	Não	Não	Não
Queima do algodão por gotejamento do material em chamas ou fagulhas emitidas	Não	Não	Sim

Fonte: Tabela 8.1 da norma UL-94 Underwriters Laboratories Inc. Revisada em 29 de julho de 1997.

#### 4.3.7 Colorimetria

Os parâmetros de cor no espaço CIELab foram medidos nas amostras prensadas com auxílio de um espectrofotômetro CM-600D (Konica Minolta). As condições de operação do espectrofotômetro foram: varredura de 360 a 740 nm, iluminante CIE D65 e ângulo do observador de 10°. Os dados foram lidos pelo software Spectra Magic NX. Foram realizadas 5 medidas em diferentes pontos das amostras para determinar os parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , bem como a diferença de cor ( $\Delta E^*$ ) em relação ao padrão (PLA + PEG). Os resultados reportados foram a média dos cinco valores com o respectivo desvio padrão.

#### 4.4 Impressão 3D

A impressora 3D utilizada é da marca Voolt 3D, utiliza o método FDM, com bico extrusor de 0,30 mm, utiliza filamento de 1,75 mm, possui resolução máxima de 0,05 mm de altura de camada e opera com mesa aquecida até 100 °C além do limite de aquecimento de 250

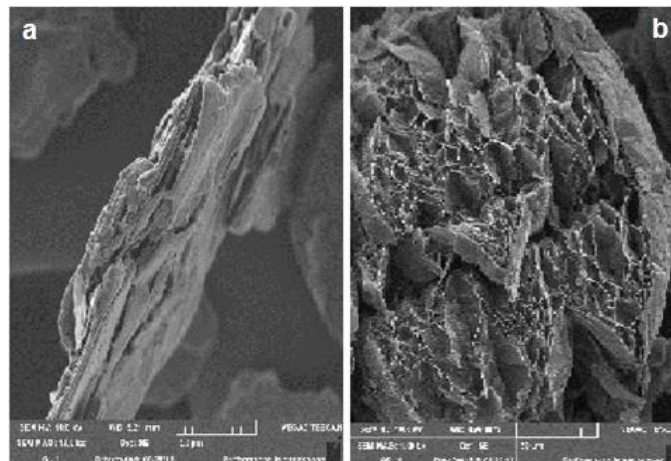
°C do bico ejetor. O preparo dos arquivos de impressão foi processado pelo software Slic3r.

Os parâmetros de impressão utilizados foram: temperatura do bico de 190 °C, temperatura da mesa de 65 °C, velocidade de contorno de 50 mm s<sup>-1</sup>, velocidade de *infill* de 60 mm s<sup>-1</sup>, velocidade de deslocamento de 50 mm s<sup>-1</sup>, altura de camada de 0,2 mm, densidade de preenchimento de 15% em formato retilinear. O mesmo arquivo das peças foi utilizado para impressão com os três filamentos comparados, além do filamento controle.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Morfologia da EG e obtenção dos filamentos PLA / EG%

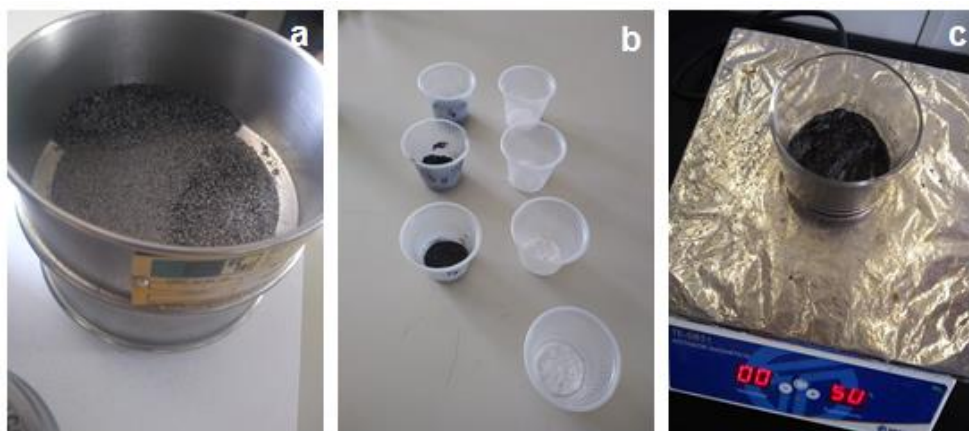
A fim de observar a morfologia da grafite expansível (EG) antes e após a expansão, EG foi submetida à temperatura de 900 °C em forno refratário por um minuto. A partir de um cálculo simples baseado na relação entre densidade e volume foi possível verificar que após o tratamento térmico a densidade da grafite reduziu 9 vezes. A Figura 14 mostra as imagens de MEV nas quais é possível notar aspectos diferentes da EG antes e após o tratamento térmico, quando são facilmente observadas camadas volumosas que atuam como isolantes.



**Figura 14** – Imagens de MEV da grafite: (a) antes de expandir (EG), (b) EG expandida após o tratamento térmico a 900 °C. Fonte: elaborado pelo autor.

O método de incorporação da grafite expansível no PLA foi baseado na pesquisa de Liu, Ye e Feng (2017). Primeiramente foram obtidos os *masterbatches* (MB) conforme descrito no item 4.2.1. Na Figura 15 é possível observar a grafite sendo peneirada (a), as

quantidades da grafite (EG) e PEG separadas nas devidas proporções (b) e a mistura sobre o agitador magnético com aquecimento que auxiliou na homogeneização (c).



**Figura 15** - Obtenção dos *masterbatches* (MB).

O filamento de PLA foi picotado com auxílio do granulador (Figura 16) e, em seguida, misturado manualmente com os MB em recipientes separados (Figura 17).



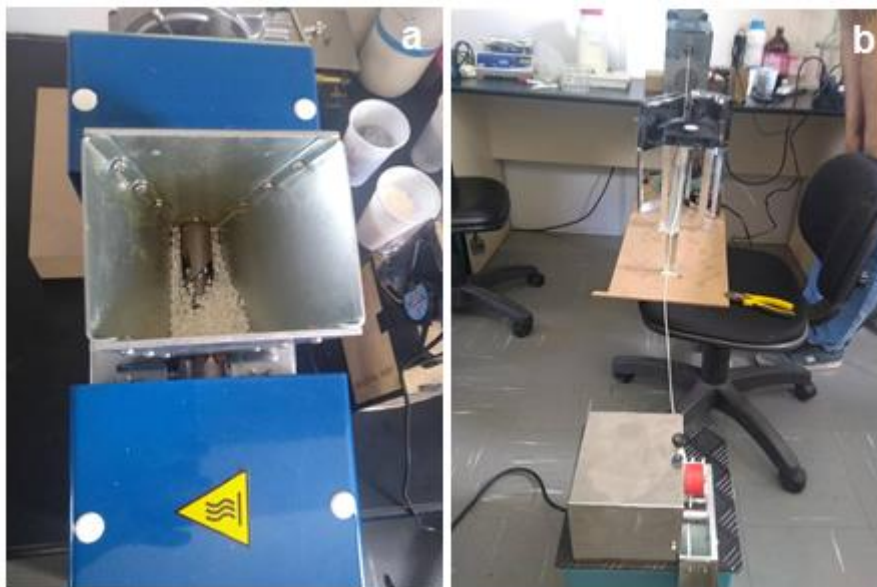
**Figura 16** – Máquina picotadora.



**Figura 17** – PLA com *masterbatches*.



A Figura 18 mostra os compósitos colocados no alimentador da extrusora (a) e os filamentos sendo obtidos (b).



**Figura 18** – Extrusão dos filamentos.

Após este processo (realizado com as diferentes concentrações de grafite já citadas anteriormente), os filamentos foram armazenados em rolos individuais (Figura 19) para, em seguida, passarem pela máquina picotadora para posterior prensagem e impressão.



**Figura 19** – Filamentos com diferentes teores de EG (de baixo para cima: PLA / PEG, PLA / EG1%, PLA / EG 3% e PLA / EG5%).

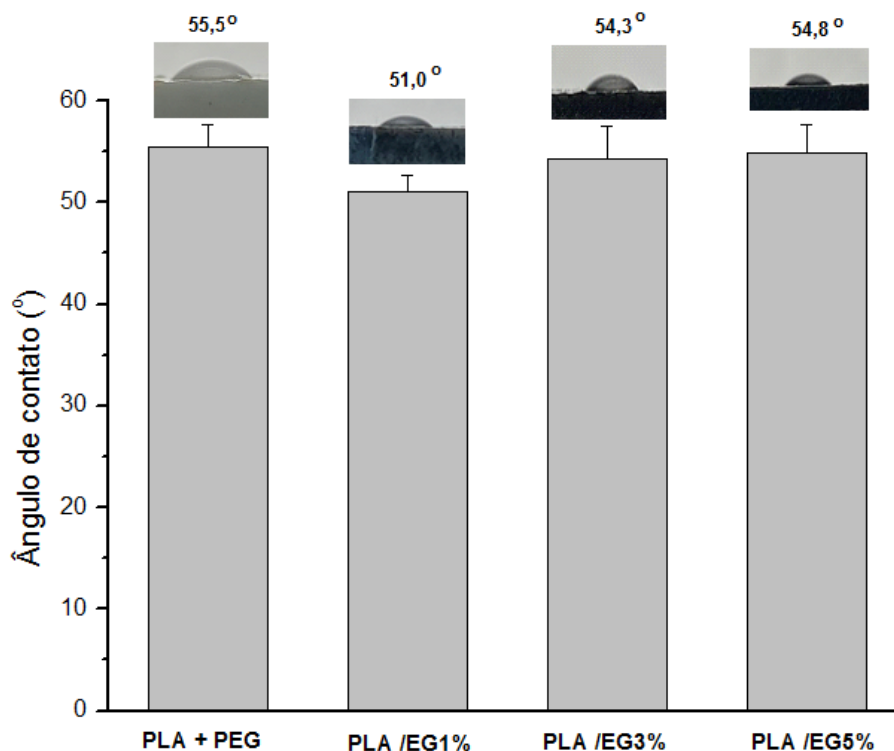
## 5.2 Análise do ângulo de contato

Conforme reportado por Yang *et al.* (2020), a molhabilidade de uma superfície refere-se à conversão de uma interface sólida de uma interface sólido-gás para uma interface sólido-líquido quando um líquido está em contato com uma superfície sólida, o que reflete a capacidade do líquido se expandir na superfície sólida. A molhabilidade das placas prensadas foi caracterizada pelo valor do ângulo de contato. O ângulo de contato é definido como o ângulo entre a tangente na interface gás-líquido e o limite sólido-líquido na interseção trifásica gás-líquido-sólido, conforme mostrado na Figura 20.



**Figura 20** – Esquema do ângulo de contato. Adaptado de Yang *et al.* (2020).

As medidas de ângulo de contato mostraram que todas as amostras são hidrofílicas (Figura 21).



**Figura 21** – Comportamento da molhabilidade para PLA + PEG (controle) e seus compósitos.

Przekop *et al.* (2020), reportaram como 55,3° o valor de ângulo de contato para o PLA puro. No entanto, tais autores observaram aumento do ângulo de contato para compósitos com grafite (não expansível) com teores de 1% e 2,5%. Já para o compósito com teor de 5% o ângulo de contato voltou a cair.

Barletta *et al.* (2017) estimaram o ângulo de contato com a água de biocompósitos obtidos com PLA e diferentes tipos de talco quimicamente modificados. A formulação envolvendo talco não tratado mostrou um ângulo de contato de 54°. As formulações envolvendo talco modificado ostentaram ângulos de contato de 62° a 79°. O aumento do ângulo de contato nas formulações envolvendo talco quimicamente modificado foi atribuído à presença de espécies orgânicas na superfície do talco. Além disso, as diferenças entre os ângulos de contato mostrados pelas formulações corresponderam à hidrofilicidade / hidrofobicidade de cada monômero usado para a modificação química do talco.

Sousa *et al.* (2017), reportaram o ângulo de contato ( $\theta$ ) como 76° para o PLA puro prensado a partir de filamento natural. Considerando que a PLA + PEG possui 1% de PEG (hidrofilico), é possível que o valor do ângulo de contato encontrado para essa

amostra ( $55,5^\circ$ ) seja devido aos grupos hidroxila presentes no PEG que estão disponíveis para interagir com a água. Com a introdução de 1% de EG observou-se uma redução do ângulo de contato. Esse resultado pode ser explicado pelo aumento da rugosidade da superfície.

De acordo com Berim e Ruckenstein (2011), para superfícies planas hidrofóbicas ( $\theta > 90^\circ$ ),  $\theta$  tende a aumentar com o aumento da rugosidade. Ao contrário, para superfícies planas hidrofílicas ( $\theta < 90^\circ$ ),  $\theta$  tende a diminuir com o aumento da rugosidade.

A medida que o teor de EG vai aumentando o ângulo de contato vai subindo discretamente. Esse comportamento pode estar relacionado com a natureza não polar de EG, que ajuda a evitar que as gotas d'água se difundam para matriz (PANG *et al.*, 2019). Nesse contexto, pode-se sugerir que dois fatores estão atuando no comportamento de molhabilidade das amostras. São eles a hidrofobicidade de EG que tende a aumentar o ângulo de contato, e o aumento da rugosidade que provoca a diminuição do ângulo de contato em superfícies hidrofílicas. A medida que o teor de EG aumenta a hidrofobicidade de EG parece predominar.

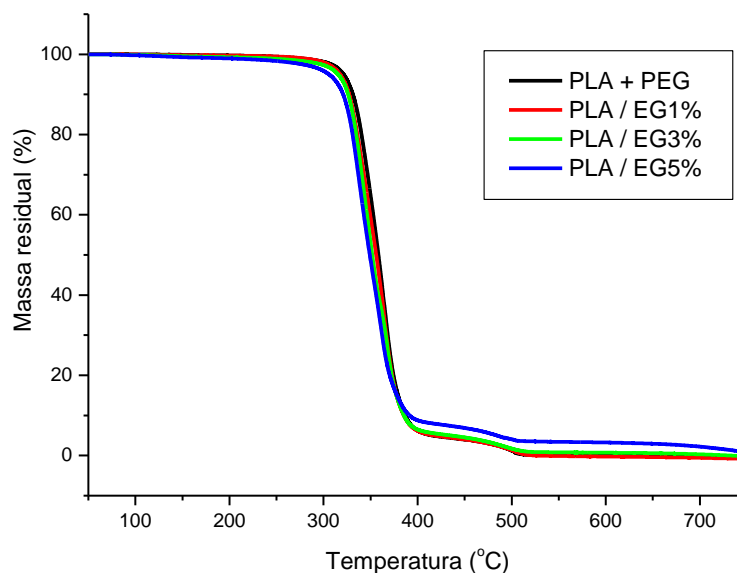
O menor valor do ângulo de contato em comparação com a amostra sem EG (PLA + PEG) também pode ser indicativo da falta de adesão entre as fases. Nesse caso, os grupos hidroxila do PEG estariam mais disponíveis para interagir com a água em detrimento do PLA.

Seng *et al.* (2020) relataram que o PLA é muito higroscópico, característica inconveniente para a finalidade de uso do PLA em filamentos para impressão 3D. Segundo os autores, quando o PLA é inchado pela água o produto final fica com acabamento pobre, presença de bolhas e baixa adesão para colagem. Em vista disso, tais autores propuseram em seu estudo reduzir a higroscopicidade de filamentos de PLA por meio da incorporação de nano sílica tratada com silanol e também não tratada.

Dentre os achados os autores encontraram que 1% da nano sílica tratada com silanol mostrou os melhores resultados, reduzindo a higroscopicidade do PLA puro em 40% e melhorando suas propriedades mecânicas em tração.

### 5.3 Termogravimetria (TG)

A Figura 22 apresenta as curvas de TG dos filamentos obtidos. É possível observar que não há diferença significativa na estabilidade térmica e para todos os filamentos o início da degradação ocorre um pouco acima de 260 °C.



**Figura 22** – Curvas de TG referentes ao PLA + PEG (controle) e seus compósitos.

Yang *et al.* (2019) indicaram a temperatura de 326 °C como início da degradação do PLA. No entanto, esses autores também perceberam que ao adicionar aditivos tais como o PEG ao PLA, a estabilidade térmica era reduzida, fato atribuído a pouca estabilidade térmica do PEG. Liu, Ye e Feng (2017) relataram que a adição de 5% de PEG 6000 deslocou a curva de TG para temperaturas mais baixas em relação à curva do PLA puro.

Por outro lado, é possível observar que a PLA / EG5% começa a degradar um pouco antes das outras amostras. Esse comportamento pode ser indicativo de dispersão mais pobre com possível segregação do PEG e conseqüente redução da estabilidade térmica.

A Tabela 3 apresenta os resultados das curvas DTG (não mostradas) dos filamentos compósitos e do PLA somente com PEG (controle).

**Tabela 3** – Resultados dos experimentos de TG obtidos a partir das curvas DTG.

Filamento	T <sub>1deg max</sub> (°C)	T <sub>2deg max</sub> (°C)	T <sub>3deg max</sub> (°C)	Resíduo (%)
PLA + PEG	363		502	
PLA / EG1%	341	365	502	
PLA / EG3%	343	369	492	
PLA / EG5%	335	360	489	1,15

T<sub>deg max</sub>: temperatura na qual ocorre a degradação máxima.

Os picos em T<sub>1</sub> e T<sub>2</sub> foram associados à degradação do polímero. Pode-se observar que nas amostras com EG apareceu um primeiro pico (T<sub>1</sub>) em temperaturas bem inferiores à de PLA só com PEG. Nesse caso, sugere-se que o aparecimento de T<sub>1</sub> ocorreu devido a uma interferência da expansão de EG, com início em 280 °C, na qual o ácido sulfúrico é liberado do confinamento com formação de voláteis (WEI, BOCCHINI e CAMINO, 2013). Por outro lado, T<sub>2</sub> mostra temperaturas mais compatíveis com a do PLA + PEG sem EG. Por meio de T<sub>2</sub> é possível perceber o efeito de EG no aumento da estabilidade térmica, quando a temperatura na qual ocorre a degradação máxima passa de 363 para 365 e depois 369 °C conforme vai aumentando o teor de EG. Esse comportamento é o mesmo observado por diversos autores e é atribuído ao efeito de barreira promovido pelo EG devido ao inchamento que ocorre após a esfoliação (MNGOMEZULU, LUYT e JOHN, 2019). A amostra com maior teor de EG apresentou a menor estabilidade térmica, com Tdeg max abaixo da amostra sem EG. Uhl *et al.*, (2005) reportaram discreto aumento da temperatura máxima de degradação em compósito de PA-6 com 1% de grafite expansível, enquanto teores mais altos de EG, 3% e 5%, pareciam prejudiciais para a estabilidade do PA-6. Eles atribuíram esse fato aos produtos liberados pelo ácido intercalado em EG, que poderiam facilitar a degradação do PA-6. O aparecimento do pico em T<sub>3</sub> foi atribuído ao fato da análise ter sido realizada em ar sintético, levando à reação com oxigênio e à carbonização das amostras (MNGOMEZULU, LUYT e JOHN, 2019). Além disso, o resíduo após o processo de degradação térmica só foi perceptível para amostra com maior teor de EG.

#### 5.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Normalmente o ensaio de DSC envolve três etapas. Um primeiro aquecimento para apagar a história térmica do polímero. A história térmica refere-se aos processos de aquecimento/resfriamento aos quais a amostra foi submetida, anteriores à realização da

análise térmica. (BANNACH & PERPÉTUO,2011). O resfriamento para avaliar a habilidade do polímero se cristalizar sob resfriamento, e finalmente um segundo aquecimento para verificar a cristalização sob aquecimento (se houver), além de eventos endotérmicos tais como a transição vítrea e a fusão.

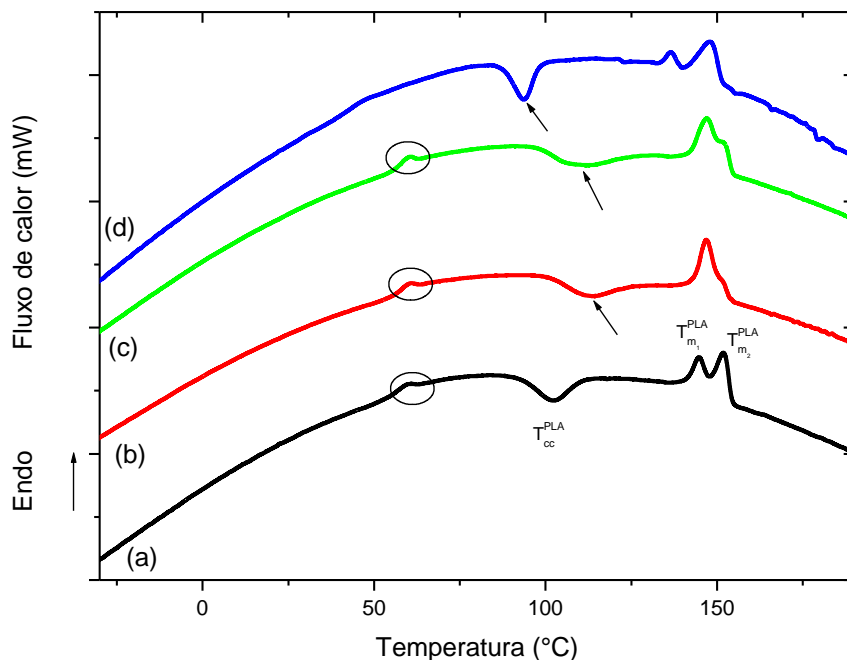
Não foi possível observar a cristalização do PLA durante o resfriamento em nenhuma das composições. Athanasoulia *et al.* (2019) não observaram pico de cristalização do PLA puro usando uma razão de resfriamento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Segundo os autores, esse fato é devido à natureza altamente amorfa do PLA. Para eles, quando a taxa de resfriamento é lenta o suficiente, as moléculas de PLA são capazes de cristalizar durante o resfriamento. Assim, usando uma razão de resfriamento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  puderam visualizar um pequeno e amplo pico de cristalização em torno de  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ . No nosso caso, mesmo com resfriamento lento a  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  não foi possível visualizar nenhum evento exotérmico correspondente à cristalização do PLA.

Refaa *et al.* (2016) estudaram detalhadamente a cristalização do PLA. De acordo com eles, o processo de cristalização do PLA de fato é lento. Como consequência, a cinética de resfriamento excede a cinética de cristalização. Com isso, para taxas de resfriamento maiores do que  $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  o PLA obtido é praticamente amorfo

Li & Huneault (2007) também relataram que, para o PLA puro, não observaram o pico exotérmico referente à cristalização durante o resfriamento com razão de resfriamento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Segundo esses autores, a adição de PEG proporciona maior mobilidade às cadeias de PLA facilitando a cristalização durante o resfriamento. Entretanto, mesmo com 5% de PEG ( $3350\text{ g mol}^{-1}$ ) não foi possível perceber tal evento. Somente com teor de PEG a partir de 10% tais autores puderam observar uma exoterma de cristalização ampla e fraca em torno de  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  após o resfriamento. Nesse caso, é razoável pensar que com teor de 1% de PEG, não seria possível visualizar a exoterma de cristalização no resfriamento.

A Figura 23 exibe as curvas de DSC que foram obtidas durante o segundo aquecimento. A Tabela 4 resume as propriedades térmicas coletadas no segundo aquecimento do experimento de DSC. Os valores representam a média de duas amostras. Nas curvas de DSC do segundo aquecimento foram distinguidos três eventos térmicos: a transição vítrea do PLA, a cristalização a frio do PLA e a temperatura de fusão do PLA ( $T_g^{PLA}$ ,  $T_{cc}^{PLA}$  e  $T_m^{PLA}$ , respectivamente). A transição vítrea do PEG ( $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) não foi visualizada,

provavelmente devido ao baixo teor de PEG na blenda (1%). Vale ressaltar que a temperatura de transição vítrea do PLA, e a temperatura de fusão do PEG são muito próximas, e podem facilmente ficar sobrepostas (LI *et al.*, 2015).



**Figura 23** – Curvas de DSC (2º aquecimento) de: (a) PLA + PEG, (b) PLA / EG1%, (c) PLA / EG3% e (d) PLA / EG5%.

**Tabela 4** Propriedades térmicas do 2º aquecimento.

Amostra	$T_g^{PLA}$ (°C)	$T_{cc}^{PLA}$ (°C)	$\Delta H_{cc}$ (J/g)	$T_{m1}^{PLA}$ (°C)	$T_{m2}^{PLA}$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$\chi_c$ (%)
PLA + PEG	59,0	102,3	-13,26	144,8	151,9	15,71	2,6
PLA / EG1%	60,3	112,0	-11,56	146,8	151,8	18,68	7,6
PLA / EG3%	60,5	111,1	-12,34	147,1	152,0	20,09	8,3
PLA / EG5%		94,0	-17,52	137,0	148,3	25,02	8,0

T<sub>g</sub>: temperatura de transição vítrea; T<sub>cc</sub>: temperatura de cristalização a frio;  $\Delta H_{cc}$ : entalpia envolvida na cristalização a frio; T<sub>m</sub>: temperatura de fusão;  $\Delta H_m$ : entalpia envolvida na fusão;  $\chi_c$  (%): grau de cristalinidade.

A T<sub>g</sub> do PLA puro é reportada em torno de 60 °C (ATHANASOULIA *et al.*, 2020). O evento que aparece em torno de 60 °C foi tratado como T<sub>g</sub> do PLA. Pelo valor da T<sub>g</sub> de PLA + PEG é possível perceber uma discreta ação plastificante do PEG, mesmo com o



baixo teor que foi usado. Pelos valores da Tabela. 4 observa-se um ligeiro aumento da T<sub>g</sub> com o teor de EG até 3%, mas não foi visualizada para o teor mais alto de EG. É possível que tenha havido redução da quantidade de fase amorfa do PLA (ATHANASOULIA *et al.*, 2019).

Mngomezulu, Luyt e John (2019) conseguiram observar um discreto aumento da T<sub>g</sub> do PLA com aumento do teor de EG, no caso desses autores o aumento foi contínuo para 5, 10 e 15% de EG. Provavelmente os autores alcançaram amostras mais homogêneas, visto que elas foram preparadas usando um misturador Brabender de alto desempenho.

No caso do PLA, que é um polímero predominantemente amorfo (porém cristalizável), durante o aquecimento ocorre um evento exotérmico chamado de cristalização a frio (*cold crystallization*) (ORTENZI *et al.*, 2015). No entanto, se o PEG não cristalizar completamente durante o resfriamento, ele não cristaliza mais durante o aquecimento subsequente (HU *et al.*, 2003).

Athanasoulia *et al.* (2020) reportaram que no PLA puro aquecido a 10 °C min<sup>-1</sup>, a cristalização a frio ocorreu em torno de 120 °C. Quando diminuíram a razão de resfriamento de 10 para 3,5 °C min<sup>-1</sup>, o pico de cristalização a frio do PLA ficou menor e se deslocou para uma temperatura mais baixa. O pico de cristalização a frio do PLA desapareceu quando usaram razão de resfriamento de 2 °C min<sup>-1</sup>, pois todo processo de cristalização se completou durante o resfriamento.

Após o resfriamento realizado com razão de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>, as curvas de DSC da Figura 23 exibiram cristalização a frio durante o aquecimento para PLA + PEG e todos os compósitos. Em relação à amostra sem EG, isto é, PLA + PEG, a temperatura de cristalização a frio (T<sub>cc</sub>) foi deslocada para um valor mais baixo em relação à temperatura de cristalização a frio reportada para o PLA puro. Normalmente esse comportamento é atribuído ao efeito plastificante do PEG (ATHANASOULIA *et al.*, 2020). Com a adição 1% de EG foi observado um aumento de cerca de 10 °C na T<sub>cc</sub>, a qual foi se deslocando para valores mais baixos conforme o aumento do teor de EG.

Já foi relatado por Barletta *et al.* (2017) que qualquer deslocamento de T<sub>cc</sub> está relacionado com a cinética de formação de domínios cristalinos. Essa por sua vez está relacionada com vários fatores, incluindo grau de dispersão, distribuição da carga na matriz do polímero e às interações físicas e químicas entre a carga e o polímero.

Conforme descrito por esses autores, quanto melhor a homogeneidade e mais fortes as interações entre as fases, surge um compósito com maior área interfacial entre polímero e carga. Nessa interface, a carga pode efetivamente diminuir a energia livre de formação novos núcleos cristalinos e, portanto, aumentar a tendência do polímero em cristalizar durante o aquecimento ( $T_{cc}$  diminui). Murariu *et al.* (2010) atestaram a ação nucleante da grafite expandida em compósitos de PLA. Eles observaram o deslocamento do pico de  $T_{cc}$  para temperaturas mais baixas em relação ao pico de  $T_{cc}$  do PLA puro.

Por outro lado, interações mais fortes entre a matriz e a carga também podem atuar na direção oposta, diminuindo a mobilidade das cadeias poliméricas e, portanto, sua capacidade em relação ao rearranjo em estruturas cristalinas ordenadas ( $T_{cc}$  aumenta) (LI & HUNEAULT, 2007).

Em suma, o comportamento da cristalização a frio pode estar relacionado com o teor de EG nas amostras. Nesse caso, as interações mais fortes entre EG e a matriz nas amostras PLA / EG1% e PLA / EG3% estariam dificultando a cristalização a frio. No entanto, conforme o teor de EG vai aumentando  $T_{cc}$  vai diminuindo. Nesse caso, o efeito nucleante conferido por EG estaria se manifestando.

Em relação ao grau de cristalinidade (Tabela 4), é possível perceber que todas as amostras contendo EG têm maior grau de cristalinidade que PLA + PEG. Para a amostra com maior teor de EG o grau de cristalinidade mostrou uma tendência de queda. Comportamento idêntico foi reportado por Murariu *et al.* (2010). Segundo esses autores, o PLA puro apresenta baixo grau de cristalinidade, em torno de 1%. A adição de até 6% de grafite expandida resultou no aumento acentuado do grau de cristalinidade. Para teores mais altos da nanocarga os autores também observaram redução do grau de cristalinidade, fato que foi atribuído à uma possível agregação, isto é, dispersão mais pobre da grafite.

Quanto ao comportamento da fusão, as curvas apresentadas na Figura 23 mostram pico de fusão duplo, o qual normalmente é associado com a fusão de cristais de diferentes tamanhos e formatos (MNGOMEZULU, LUYT e JOHN, 2019).

Também há estudos atribuindo o comportamento de fusão com dois picos à recristalização do fundido durante o segundo ciclo de aquecimento (REFAA *et al.*, 2016). Conforme reportado por Androsch, Zhang e Shick (2019), PLA é um polímero polimórfico, isto é, pode cristalizar em diferentes formas. A pesquisa minuciosa dos autores descreveu as

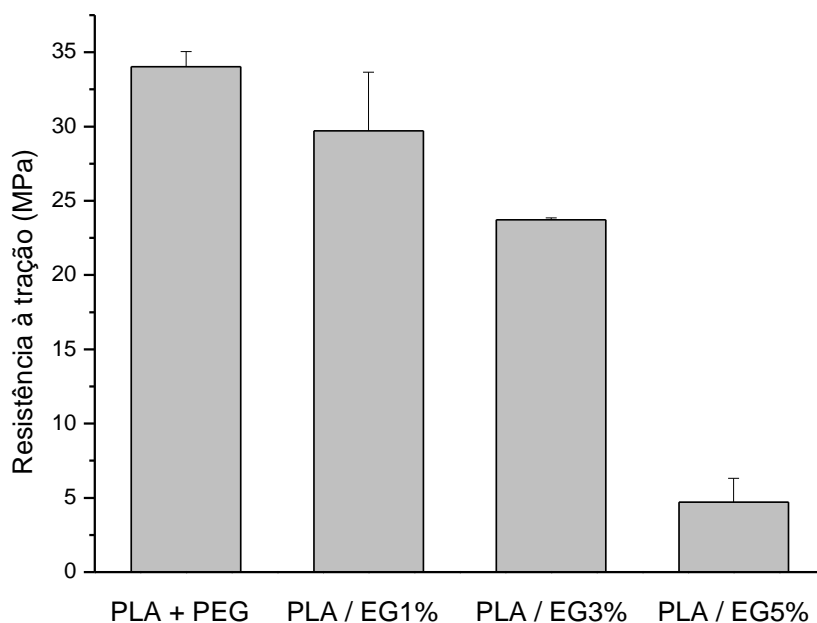
condições em que os cristais  $\alpha'$ , mais desordenados, poderiam se recrystalizar em cristais  $\alpha$ , mais estáveis, com ponto de fusão mais alto em torno de 170-180 °C.

Mesmo considerando que o PLA está misturado com PEG (somente 1%), as temperaturas de fusão encontradas estão bem abaixo de 170-180 °C. Portanto, assim como Mngomezulu, Luyt e John (2019), na presente pesquisa o pico de fusão duplo foi atribuído à fusão de cristais de diferentes tamanhos e formatos.

Além disso, Refaa *et al.* (2016) relacionaram a diferença entre a razão das áreas dos dois picos de fusão com diferentes razões de aquecimento. No caso da presente pesquisa, apesar de haver diferença entre a razão das áreas dos dois picos nas curvas apresentadas, não houve variação na razão de aquecimento.

### 5.5 Ensaio mecânico em tração

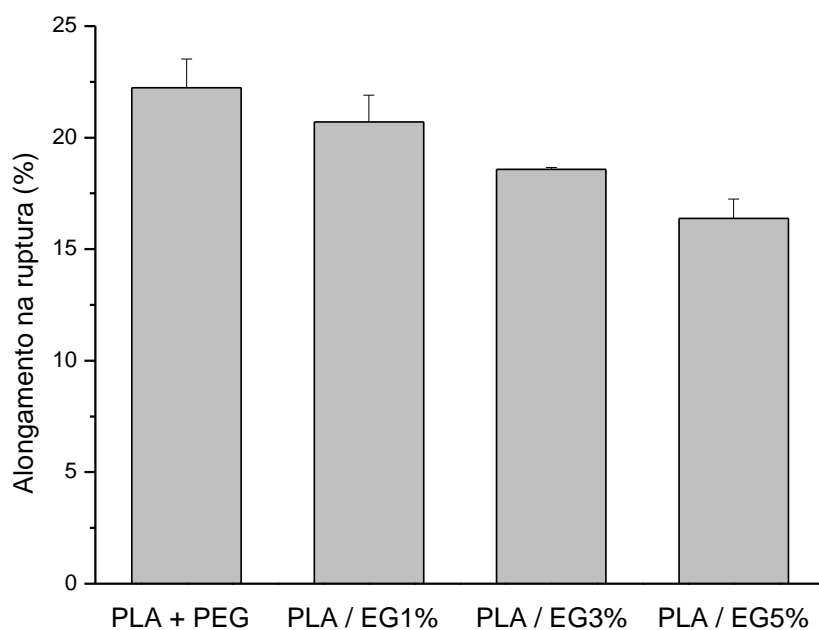
O comportamento das propriedades mecânicas derivadas do ensaio em tração está exibido nas Figuras 24 a 26. Os valores de tais propriedades estão apresentados na Tabela 5.



**Figura 24** – Comportamento da resistência à tração.

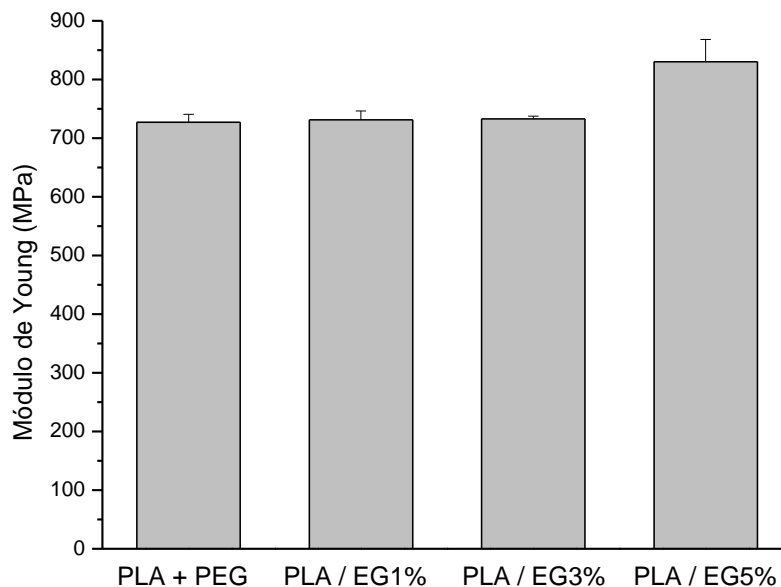
Conforme pode ser observado pela Figura 24, a resistência à tração do PLA foi prejudicada conforme o teor de EG foi aumentado. Esse comportamento é típico de compósitos nos quais a fase dispersa, no caso EG, não ficou distribuída de forma homogênea na matriz. Por exemplo, Yang *et al.* (2020) prepararam um novo retardador

de chama de base biológica via reação entre ácido fítico e trometamol para formação de um sal (PA-THAM). Esses autores conseguiram incorporar ao PLA até 3% do sal retardador de chamas sem alterar significativamente a resistência à tração. Além disso, até o limite de 3% de retardador de chamas, ao contrário da presente pesquisa (Figura 25), o alongamento na ruptura foi mantido. Por outro lado, segundo os autores, com 5% do aditivo tanto a resistência à tração como o alongamento na ruptura são afetados negativamente. Os autores sugeriram que essa alteração resultou de alguns impactos adversos do aditivo na cristalização e massa molar do PLA. De fato, os resultados de DSC (seção 5.4) apontaram que a presença de EG estaria afetando o comportamento de cristalização do PLA. Lim, Auras e Rubino (2008) confirmam que as propriedades físicas, mecânicas e de barreira do PLA dependem da sua cristalinidade.



**Figura 25** – Comportamento do alongamento na ruptura.

A Figura 26 mostra que o aumento do módulo de Young só foi perceptível para o maior teor de EG. Um comportamento semelhante também foi observado para compósitos de PA 11 reforçados com grafite expansível (OUMOU *et al.*, 2018).



**Figura 26** – Comportamento do módulo de Young.

Um comportamento semelhante também foi observado para compósitos de PA 11 reforçados com grafite expansível (OUMOU *et al.*, 2018).

**Tabela 5** – Valores obtidos por meio do ensaio mecânico em tração.

Amostra	$\sigma$ (MPa)	$\varepsilon$ (%)	E (MPa)
PLA + PEG	34,03 ± 1,01	20,94 ± 1,29	727 ± 15,5
PLA / EG1%	29,72 ± 3,94	20,71 ± 1,20	731 ± 16,4
PLA / EG3%	23,73 ± 0,12	18,59 ± 0,08	733 ± 4,50
PLA / EG5%	4,70 ± 1,62	16,38 ± 0,86	830 ± 38,0

$\sigma$  = resistência à tração (valor máximo);  $\varepsilon$  = alongamento; E = módulo de Young.

Os valores apresentados na Tabela 5 confirmaram que a resistência à tração foi prejudicada conforme o teor de EG foi aumentado. Da mesma forma, o alongamento diminuiu enquanto o módulo aumentou.

Esse comportamento é típico de compósitos nos quais a fase dispersa, no caso EG, não ficou distribuída de forma homogênea na matriz. Quando isso acontece, a carga não funciona como reforço e sim como defeito, apesar de tornar o compósito mais duro, conforme mostra o aumento no módulo. Przekop *et al.* (2020) relataram resultado similar quando adicionaram grafite (não expansível) ao PLA. Segundo os autores os valores encontrados mostraram que a adição de grafite ao PLA causou um aumento no valor do módulo de Young em relação à amostra de referência (PLA sem grafite). Os valores mais

altos foram encontrados na amostra de PLA + 10% de grafite, ou seja, no caso dos autores, a amostra com o maior teor de grafite. Esse resultado foi atribuído ao alto valor do módulo de Young da grafite (4100 MPa a 27.000 MPa).

Ainda de acordo com esses autores, para teores de grafite mais altos, o alongamento na ruptura das amostras modificadas foi menor que o da amostra de referência. Esse comportamento foi justificado pela baixa capacidade de deformação por tração da própria grafite, abaixo de 0,5%. Para eles, as partículas de grafite incorporadas ao PLA podem sofrer fratura antes da ruptura da própria amostra ou têm muito pouca adesão à matriz e são puxadas para fora do material, deixando de desempenhar o papel de carga de reforço. Ambas as sugestões também justificam os baixos valores de resistência à tração encontrados para as amostras com teores mais altos de grafite.

Resultados semelhantes foram obtidos por Murariu *et al.* (2010). Tais autores incorporaram ao PLA até 12% da grafite já expandida. De acordo com eles, tanto o valor máximo da resistência à tração quanto o alongamento, foram diminuindo a medida que o teor da grafite era gradualmente aumentado. A menor resistência à tração foi atribuída à agregação inevitável e à qualidade da dispersão que fica mais pobre com o aumento do teor da carga.

Por outro lado, foi relatado que após o tratamento com ácidos e oxidantes químicos as folhas de grafite contêm diferentes grupos funcionais, como éter, hidroxila, carboxila etc. Esses grupos funcionais podem promover interações físicas ou químicas entre a grafite expandida e o PLA. Portanto, a adição dessa nanocarga (grafite expandida) de alto módulo (cerca de 1 TPa) tem um efeito de reforço significativo com aumento da rigidez do PLA (aumento do módulo) em correlação direta com o teor da grafite, ao passo que o alongamento na ruptura diminui (MURARIU *et al.* 2010).

## **5.6 Teste de queima vertical (UL-94)**

Para a avaliação da inflamabilidade das amostras foram realizados os ensaios de queima vertical UL 94. Neste teste, corpos de prova cortados em tiras são inflamados por baixo e o material é classificado como V-0, V-1, V-2 ou não classificado, de acordo com seu comportamento (tempo de queima e gotejamento de material em chamas) (WEI, BOCCHINI e CAMINO, 2013).

A classificação obtida pelos resultados do teste UL94 do PLA + PEG e seus compósitos com grafite expansível são apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6** – Classificação no teste UL-94.

<b>Amostra</b>	<b>T<sub>1</sub></b>	<b>T<sub>2</sub></b>	<b>T<sub>1</sub>+T<sub>2</sub></b>	<b>T<sub>2</sub>+T<sub>3</sub></b>	<b>Gotejamento</b>	<b>Classificação</b>
PLA + PEG	<10	***	<250	***	Sim	Nenhuma
PLA / EG1%	<30	<30	<50	<60	Sim	V-2
PLA / EG3%	<30	<30	<250	<60	Sim	V-2
PLA / EG5%	<10	<10	<50	<30	Sim	V-2

T = tempo em segundos.

Somente a amostra controle (sem grafite) não alcançou classificação pelos critérios descritos na Tabela 2 (seção 4.3.6). Vale a pena ressaltar que as amostras de compósitos só não alcançaram melhor classificação final devido ao critério de queima do algodão por gotejamento do material em chamas ou fagulhas emitidas. Em todos os outros critérios os compósitos com 1% e 3% de grafite estariam classificados como V-1 e o compósito com 1% de grafite estaria classificado como V-0.

Os resultados encontrados na presente pesquisa diferem um pouco daqueles encontrados por Wei, Bocchini e Camino (2013). Tais autores relataram que O PLA puro queimou completamente com gotejamento flamejante. Por esse motivo não foi classificado como retardante de chama. A amostra PLA + PEG teve o mesmo comportamento e também não obteve classificação no teste UL-94.

Por outro lado, segundo os autores, na presença de 1% de grafite expansível, o tempo de combustão do PLA foi reduzido para o limite exigido para ser classificado como retardante no teste UL-94, e foi classificado no nível V-2. Isso é típico de materiais que se extinguem devido ao gotejamento em chamas, que elimina o calor do polímero em chamas. Esse resultado também foi compatível com o da presente pesquisa.

Entretanto, ao contrário da presente pesquisa, os autores reportaram que com 5% de grafite expansível o gotejamento foi suprimido, levando à classificação V-0, que é o mais desafiador no teste UL-94. Para essa discordância em relação ao resultado da presente pesquisa duas hipóteses são sugeridas. A primeira delas é que a presença do PEG estaria prejudicando a atuação da grafite expansível como retardante de chama no compósito PLA / EG5%.

Sun *et al.* (2017) reportaram que a adição de 15% em massa de polifosfato de amônia (APP) permitiu que o PLA atingisse a classificação V-0 no teste UL-94. Porém apenas 7.0% em massa de APP foram necessários para o sistema PLA / PEG 20.000 / APP obter a classificação V-0. Os autores também reportaram que a adição de 15% de PEG 20.000 ao PLA, sem adição de APP não atingiu classificação como retardante de chama no teste UL-94. Na realidade eles demonstraram o sinergismo entre o PEG e o APP, e com isso não ratificaram a hipótese que a presença do PEG pode ser responsável pelo compósito não atingir a classificação V-0.

A segunda hipótese seria que a falta de adesão entre as fases pode estar prejudicando a ação da grafite expansível como retardante de chama. De acordo com Chen *et al.* (2009), a insuficiência de compatibilidade entre a matriz polimérica e a grafite expansível piora o desempenho desse retardante de chama. Para superar essa inconveniência os autores funcionalizaram a grafite expansível usando um agente de acoplamento para aumentar a interação entre as fases orgânica e inorgânica. No caso deles as ligações covalentes foram formadas por meio de uma reação sol-gel.

Li *et al.* (2019) relataram a funcionalização superficial de EG por meio da enxertia para melhorar o retardamento de chama de polietileno de baixa densidade (LDPE). Mais especificamente, o ácido 3-hidroxifenil fosfinil propanóico (CEPPA) foi enxertado (*grafting*) em EG para obter EG enxertado (GEG) usando 3-(trimetoxisilil)propil isocianato (IPTS), o qual atua como agente de acoplamento silano.

Segundo os autores, a estrutura do agente de acoplamento silano conseguiu aumentar a dispersão de EG e a compatibilidade entre a matriz LDPE e GEG devido às cadeias laterais com grupos -OH, -O- e -P-O- do agente de acoplamento silano. O efeito satisfatório como retardante de chamas (UL-94 V-0) foi alcançado com teor de GEG de aproximadamente 12 e 15% em massa. Teor bem acima do usado na presente pesquisa.

Xiong *et al.* (2020) relataram que espumas de poli(uretano-imida) (PUI) carregadas com EG modificado superficialmente com agente de acoplamento silano apresentaram estabilidade térmica mais alta, além de melhor propriedade de resistência à chama em relação aos mesmos compósitos carregados com EG sem modificação. Os autores atribuíram o aumento do desempenho de tais propriedades à melhor compatibilidade entre as partículas e a espuma.



## 5.7 Colorimetria

A colorimetria é definida como a ciência da medição e da avaliação das cores. Os sistemas de representação de cor traduzem por números as cores dos objetos, por exemplo, as variáveis  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  do sistema CIELAB. O espaço CIELAB é composto de três eixos (Figura 27).

O eixo vertical  $L^*$ , que representa a luminosidade e varia de 100 (branco) a zero (preto). O eixo  $a^*$  varia de  $+a^*$  (vermelho) a  $-a^*$  (verde). O eixo  $b^*$  varia de  $+b^*$  (amarelo) a  $-b^*$  (azul) (PAGNAN *et al.*, 2018).



**Figura 27** – O espaço CIELAB. Fonte: [www.konicaminolta.com](http://www.konicaminolta.com)

A diferença de cor entre dois estímulos, do padrão e da amostra, pode ser quantificada no diagrama  $L^* a^* b^*$ .

Sabendo-se que:

$$\Delta L^* = L^*_{amostra} - L^*_{padr\tilde{a}o}$$

$$\Delta a^* = a^*_{amostra} - a^*_{padr\tilde{a}o}$$

$$\Delta b^* = b^*_{amostra} - b^*_{padr\tilde{a}o}$$

A distância entre as duas posições, isto é, a diferença total de cor ( $\Delta E^*$ ), é definida pela Equação 1 (PAGNAN *et al.*, 2018).

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1)$$

Os valores de  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , além dos valores de  $\Delta E^*$  e da absorvância para PLA + PEG e seus compósitos com grafite expansível são apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7** – Valores dos parâmetros CIELAB, da variação total de cor ( $\Delta E^*$ ) e da absorvância (A).

Amostra	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E^*$	A
PLA + PEG	81,34±2,03	-2,15±0,09	4,66±0,32		0,3±0,01
PLA / EG1%	43,13±1,23	-0,72±0,07	-2,24±0,23	38,85±1,23	0,84±0,02
PLA / EG3%	31,88±1,07	-0,29±0,04	-1,77±0,25	49,90±1,04	1,11±0,03
PLA / EG5%	27,69±0,51	-0,14±0,05	-1,58±0,22	54,04±0,52	1,23±0,01

Absorvância em 420 nm

Pelos valores da Tabela 7 é possível perceber que a medida que o teor de EG aumenta o valor da luminosidade  $L^*$  vai diminuindo, caminhando no eixo do espaço CIELAB em direção ao preto. Pelos valores de  $a^*$  nota-se que as amostras vão ficando menos verdes e mais avermelhadas. E pelos valores de  $b^*$  elas vão ficando menos amarelas e mais azuis. Os valores para absorvância se comportaram conforme o esperado, ou seja, aumentaram com o aumento do teor de EG. Essa tendência está de acordo com os resultados encontrados por Przekop *et al.* (2020) na pesquisa em que os autores adicionaram grafite ao PLA para produzir filamentos.

De acordo com eles, a variação total de cor ( $\Delta E^*$ ) em relação ao padrão PLA sem grafite pode ser avaliada segundo os critérios da Tabela 8. De acordo com esse critério, já com 1% de EG a diferença de cor em relação ao padrão foi acentuada, e essa diferença vai aumentando com o aumento do teor de EG.

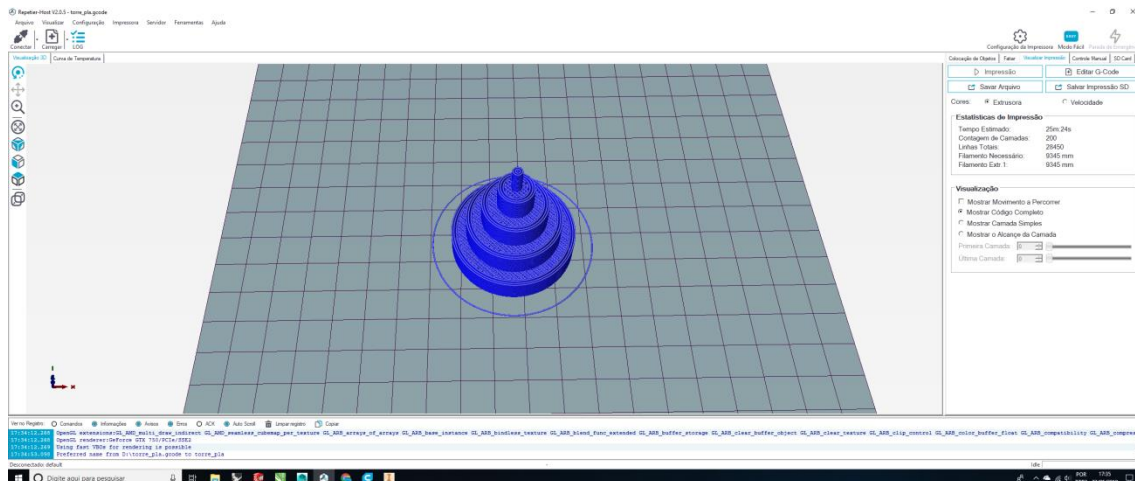
**Tabela 8** – Critérios para avaliação da mudança de cor em relação a um padrão.

Intervalo de variação	Percepção na diferença de cor
$0 < \Delta E^* < 1$	Desvios de cor invisíveis
$1 < \Delta E^* < 2$	Diferenças mínimas de cor, reconhecíveis apenas por um observador experiente
$2 < \Delta E^* < 3,5$	Desvios de cor médios, reconhecíveis por um observador inexperiente
$3,5 < \Delta E^* < 5$	Desvios de cor visíveis
$\Delta E^* > 5$	Diferenças acentuadas de cor

Fonte: PRZEKOP *et al.* (2020)

## 6. FABRICAÇÃO DO PROTÓTIPO POR IMPRESSÃO 3D

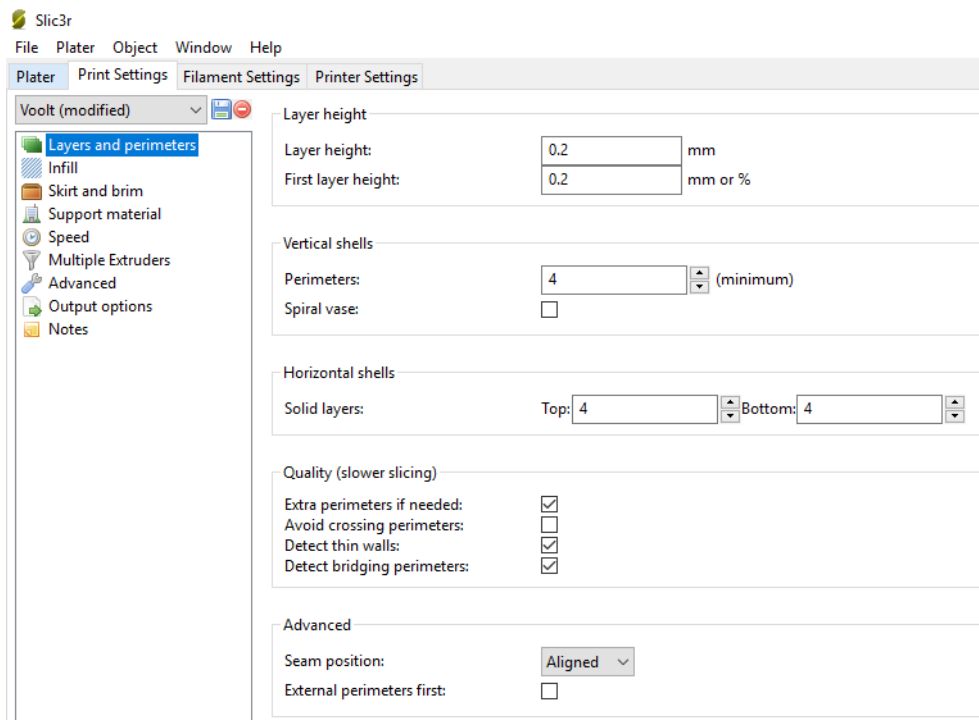
A Figura 28 mostra o *rendering* do protótipo de peça a ser impresso. Esse modelo está disponível *on line* em site aberto foi baixado para o *software* da impressora.



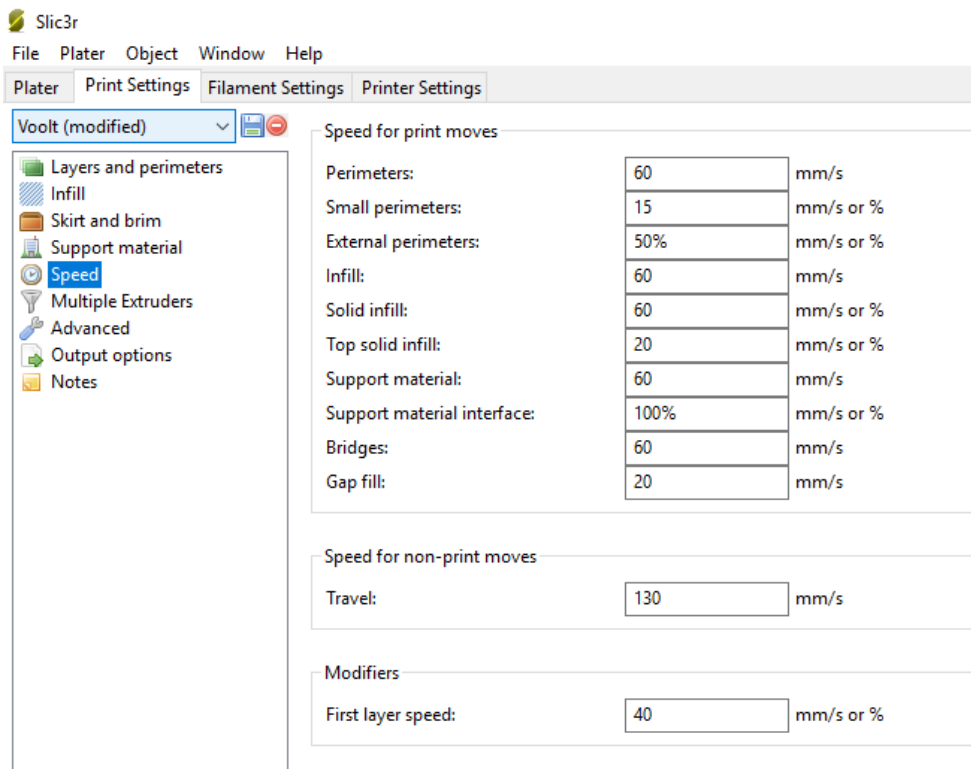
**Figura 28** – Modelo da peça a ser impressa. *Fonte: STLHive (site).*

Nas Figuras. 29, 30 e 31 são mostrados os *prints* da tela referentes à configuração dos parâmetros selecionados para impressão. Tais *prints* podem ser compartilhados com o cliente de modo que a ele basta seguir o passo a passo, caso disponha da impressora adequada. Outra opção é terceirizar a impressão 3D, por exemplo, a Beeprint 3D no Brasil desenvolve projetos ou recebe o modelo de seus clientes para fazer a impressão 3D.

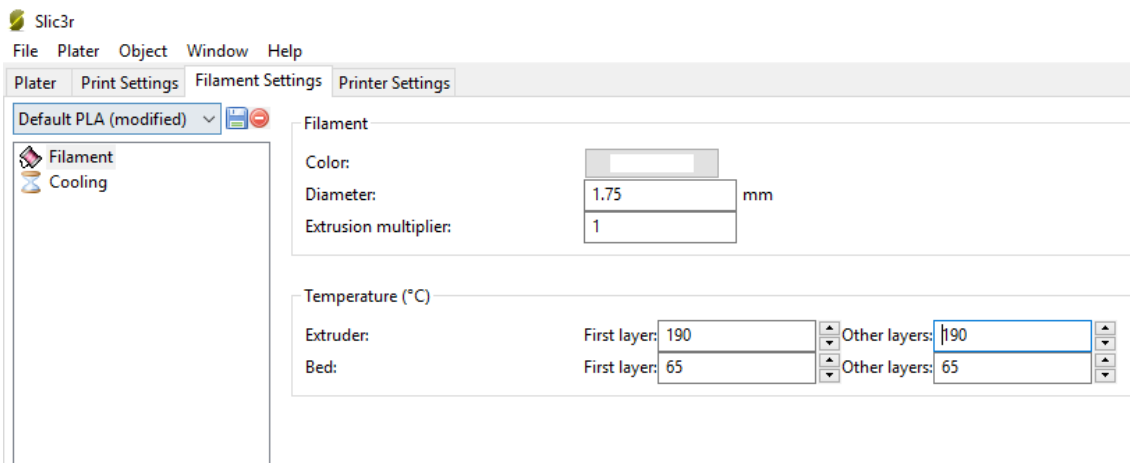
Os *prints* mostrados correspondem aos parâmetros já mencionados tais como altura da camada, velocidade da impressora e diâmetro do filamento, entre outros.



**Figura 29** – Print da tela para definir configuração de impressão 3D (altura da camada).

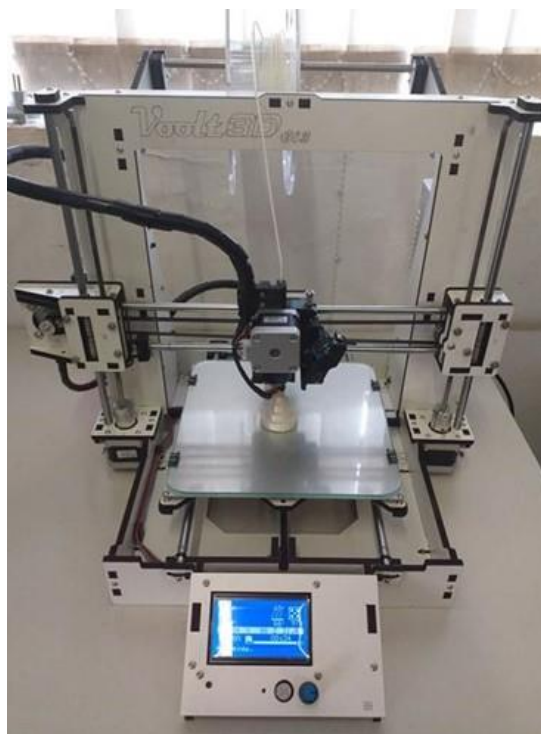


**Figura 30** – Print da tela para definir configuração de impressão 3D (velocidade da impressora).



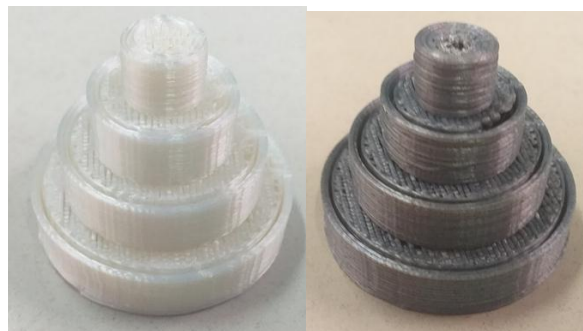
**Figura 31** – Print da tela para definir configuração de impressão 3D (diâmetro do filamento).

Após a configuração dos parâmetros a impressora está pronta para fazer a impressão da peça, no presente trabalho com os filamentos retardantes de chama que foram produzidos (Figura 32).



**Figura 32** – Impressão de peças com os filamentos produzidos.

A Figura 33 apresenta os protótipos produzidos com os filamentos PLA + PEG e PLA / EG1%.



**Figura 33** – Protótipos de peças produzidas por impressão 3D usando os filamentos obtidos: PLA + PEG (esquerda) e PLA / EG1% (direita).

Como o processo de impressão 3D se faz por camadas, a peça fica com uma marcação evidente das camadas. Para contornar esse efeito e reduzir os “degraus” gerados, pode-se ajustar a altura da camada, reduzindo-a. Esse ajuste aumenta a qualidade superficial da peça, mas o tempo de impressão aumenta consideravelmente.

Com o PLA consegue-se imprimir peças detalhadas, mantendo um fiel controle dimensional e com evidência nos detalhes. Uma solução para deixar a peça com acabamento mais fino é o acabamento posterior, um trabalho após a impressão. Porém, esse material não reage com o vapor de acetona pura, que é o principal material usado para o acabamento. Além disso, o PLA possui alta dureza superficial, o que dificulta lixar a peça para suavizar as camadas.

Por outro lado, uma peça técnica precisa que suas dimensões sejam restritas. Expor ao vapor de acetona pode fazer com ela perca a tolerância dimensional, além da possibilidade de enfraquecer a estrutura da peça.

O uso da tecnologia de impressão 3D pode ser uma ferramenta de inovação e desenvolvimento na manufatura automobilística. Peças impressas em 3D no ramo automotivos incluem objetos como painéis frontais, painéis das portas, sistemas de adesivos, saias laterais, arcos das rodas, máscaras das lâmpadas, e alguns artigos pequenos do interior. O automóvel com peças em impressão 3D resultou, em âmbito de teste, o mesmo nível de um veículo feito com peças usando peças de processo fabril convencional (FERREIRA, KRÜGER e BISCHOF, 2016).

A facilidade de se imprimir em 3D, na hora de montar um veículo, um para-choque ou retrovisor, nas cores que o cliente imaginou, faz com que o veículo ganhe valor agregado e a montadora reduza estoques.

## 7. CONCLUSÕES

Se a segunda revolução industrial foi marcada pela produção em série por meio da automatização de linhas de produção, as tecnologias da indústria 4.0 e, especialmente a impressora 3D, permitem uma produção mais customizada às necessidades específicas de cada cliente e certamente estarão cada vez mais presentes no dia a dia no cenário de tudo que envolve a pesquisa e o desenvolvimento. Outra grande vantagem da impressão 3D é a possibilidade de imprimir peças com formas complexas, com a quantidade praticamente exata de matéria-prima. Universidades e indústrias de todo mundo já vêm se adaptando a este novo cenário e realizando investimentos em manufatura aditiva para capacitação de professores e alunos.

Neste estudo, filamentos compostos baseados em PLA e 1, 3 e 5% em peso de EG foram desenvolvidos para uso em impressão 3D do tipo FDM. O efeito do EG nas propriedades térmicas e de tração do PLA foi investigado. Com base nos resultados dessas análises, é perceptível que o grafite expansível carece de boa adesão interfacial com a matriz de PLA. A possibilidade de conferir propriedade anti-inflamabilidade ao filamento de PLA adicionando grafite expansível foi testada. Todos os compósitos alcançaram a classificação V-2 no ensaio de queima vertical (UL-94). Este não era o resultado esperado e provavelmente também se deve à falta de aderência entre as fases. Os filamentos compostos obtidos podiam ser impressos e protótipos foram feitos com sucesso a partir de todos eles, demonstrando a viabilidade do processamento por meio da impressão 3D. Pesquisas futuras podem envolver silano como agente de acoplamento e também um co-retardante de chama para trabalhar em sinergia com grafite expansível.

## 8. PERSPECTIVAS FUTURAS

Visando trabalhos futuros, sugere-se:

- Aumentar a compatibilidade da EG com a matriz usando um agente de acoplamento silano;
- Aumentar o teor de EG modificado a fim de atingir a classificação V0 no teste vertical UL-94;
- Testar um segundo aditivo retardante de chama para agir em sinergismo com EG;
- Realizar o teste com calorímetro de cone.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARABY, Sherif *et al.* Development of flame-retarding elastomeric composites with high mechanical performance. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 109, p. 257-266, 2018.

ATHANASOULIA, Ioanna-Georgia *et al.* Preparation of hybrid composites of PLLA using GO/PEG masterbatch and their characterization. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, p. 1-15, 2020.

BANNACH, Gilbert *et al.* Efeitos da história térmica nas propriedades do polímero PET: um experimento para ensino de análise térmica. **Química Nova**, v. 34, n. 10, p. 1825-1829, 2011.

BARAN, Eda Hazal; ERBIL, H. Yildirim. Surface modification of 3D printed PLA objects by fused deposition modeling: a review. **Colloids and Interfaces**, v. 3, n. 2, p. 43, 2019.

BARLETTA, M. *et al.* Thermal behavior of extruded and injection-molded poly (lactic acid)-talc engineered biocomposites: Effects of material design, thermal history, and shear stresses during melt processing. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 32, p. 45179, 2017.

BERIM, Gersh O.; RUCKENSTEIN, Eli. Nanodrop on a nanorough hydrophilic solid surface: Contact angle dependence on the size, arrangement, and composition of the pillars. **Journal of colloid and interface science**, v. 359, n. 1, p. 304-310, 2011.

CANDI, Marina; BELTAGUI, Ahmad. Effective use of 3D printing in the innovation process. **Technovation**, 2018.

CHEN, Chia-Hsun *et al.* Preparation, characterization, and thermal stability of novel PMMA/expandable graphite halogen-free flame retardant composites. **Polymer composites**, v. 31, n. 1, p. 18-24, 2010.

CHOW, W. S.; TEOH, E. L.; KARGER-KOCSIS, J. Flame retarded poly (lactic acid): A review. **Express Polymer Letters**, v. 12, n. 5, p. 396-417, 2018.

CHUN, Kwanok; KIM, Jeonggon; RIE, Dongho. Thermal Characteristics of Expandable Graphite-Wood Particle Composites. **Materials**, v. 13, n. 12, p. 2732, 2020.

DILBEROGLU, Ugur M. *et al.* The role of additive manufacturing in the era of industry 4.0. **Procedia Manufacturing**, v. 11, p. 545-554, 2017.

ELMARAGHY, Waguih; ELMARAGHY, Hoda. A New Engineering Design Paradigm-The Quadruple Bottom Line. **Procedia Cirp**, v. 21, p. 18-26, 2014.

FERREIRA, Géssica; KRÜGER, Thaisa Regina; DOS SANTOS, Christiane Bischof. Utilização da impressão 3d na manufatura para a otimização de processos: um estudo de

caso em indústrias automobilísticas. **Memorial TCC Caderno da Graduação**, v. 2, n. 1, p. 276-289, 2016.

GALLO, Jorge B; AGNELLI, José. Aspectos do comportamento de polímeros em condições de incêndio. **Polímeros**, v. 8, n. 1, p. 23-38, 1998.

GAMA, Nuno V. *et al.* Enhancement of physical and reaction to fire properties of crude glycerol polyurethane foams filled with expanded graphite. **Polymer Testing**, v. 69, p. 199-207, 2018.

GAO, Wei; ZHANG, Yunbo; RAMANUJAN, Devarajan; RAMANI, Karthik; CHEN, Yong; WILLIAMS, Cristopher B.; WANG, Charlie C. L.; SHIN, Yung C.; ZHANG, Song. The status, challenges, and future of additive manufacturing in engineering. **Computer-Aided Design**, v. 69, p. 65-89, 2015.

GONZÁLEZ-HENRÍQUEZ, Carmen Mabel; SARABIA-VALLEJOS, Mauricio A.; RODRÍGUEZ HERNANDEZ, Juan. Antimicrobial polymers for additive manufacturing. **International journal of molecular sciences**, v. 20, n. 5, p. 1210, 2019.

GUPTA, Bhuvanesh; REVAGADE, Nilesh; HILBORN, Jöns. Poly (lactic acid) fiber: An overview. **Progress in polymer science**, v. 32, n. 4, p. 455-482, 2007.

HARYŃSKA, Agnieszka *et al.* Medical-grade PCL based polyurethane system for FDM 3D printing—Characterization and fabrication. **Materials**, v. 12, n. 6, p. 887, 2019.

HU, Y. *et al.* Crystallization and phase separation in blends of high stereoregular poly (lactide) with poly (ethylene glycol). **Polymer**, v. 44, n. 19, p. 5681-5689, 2003.

KHOSRAVANI, Mohammad Reza; REINICKE, Tamara. On the environmental impacts of 3D printing technology. **Applied Materials Today**, v. 20, p. 100689, 2020.

LEE, Kyong-Min *et al.* Fabrication of a superhydrophobic surface using a fused deposition modeling (FDM) 3D printer with poly lactic acid (PLA) filament and dip coating with silica nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 467, p. 979-991, 2019.

LI, Hongbo; HUNEALULT, Michel A. Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly (lactic acid). **Polymer**, v. 48, n. 23, p. 6855-6866, 2007.

LI, Feng-Jiao *et al.* Effect of polyethylene glycol on the crystallization and impact properties of polylactide-based blends. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 26, n. 5, p. 465-475, 2015.

LI, Lingtong *et al.* Effect of organic grafting expandable graphite on combustion behaviors and thermal stability of low-density polyethylene composites. **Polymer Composites**, v. 41, n. 2, p. 719-728, 2020.

Li, L., Mao, X., Ju, R., Chen, Y., Qian, L.. Synergistic effect of organo-montmorillonite on intumescent flame-retardant PLA. **Ferroelectrics**, v. 527, n. 1, p. 25-36, 2018.

LIM, L.-T.; AURAS, R.; RUBINO, M1. Processing technologies for poly (lactic acid). **Progress in polymer science**, v. 33, n. 8, p. 820-852, 2008.

LIU, Changzhen; YE, Shibing; FENG, Jiachun. Promoting the dispersion of graphene and crystallization of poly(lactic acid) with freezing-dried graphene/PEG masterbatch. **Composites Science and Technology**, 2017, 144,215-222.

LIU, Hongsheng *et al.* Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in polymer science**, v. 34, n. 12, p. 1348-1368, 2009.

MAQSOOD, Muhammad; SEIDE, Gunnar. Biodegradable Flame Retardants for Biodegradable Polymer. **Biomolecules**, v. 10, n. 7, p. 1038, 2020.

MAQSOOD, Muhammad; SEIDE, Gunnar. Development of biobased socks from sustainable polymer and statistical modeling of their thermo-physiological properties. **Journal of Cleaner Production**, v. 197, p. 170-177, 2018.

MAZELA, Bartłomiej; BATISTA, Anyelkis; GRZEŚKOWIAK, Wojciech. Expandable Graphite as a Fire Retardant for Cellulosic Materials—A Review. **Forests**, v. 11, n. 7, p. 755, 2020.

MEIER, Marlon *et al.* Unlocking innovation in the sport industry through additive manufacturing. **Business Process Management Journal**, 2019.

MNGOMEZULU, Mfiso Emmanuel *et al.* Poly (lactic acid)-starch/expandable graphite (PLA-starch/EG) flame retardant composites. **Journal of Renewable Materials**, v. 6, n. 1, p. 26-37, 2018.

MNGOMEZULU, Mfiso Emmanuel; LUYT, Adriaan Stephanus; JOHN, Maya Jacob. Morphology, thermal and dynamic mechanical properties of poly (lactic acid)/expandable graphite (PLA/EG) flame retardant composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 32, n. 1, p. 89-107, 2019.

MORGAN, Alexander B. The Future of Flame Retardant Polymers—Unmet Needs and Likely New Approaches. **Polymer Reviews**, p. 1-30, 2018.

MURARIU, Marius *et al.* The production and properties of polylactide composites filled with expanded graphite. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 5, p. 889-900, 2010.

ORTENZI, Marco A. *et al.* Evaluation of crystallinity and gas barrier properties of films obtained from PLA nanocomposites synthesized via “in situ” polymerization of l-lactide with silane-modified nanosilica and montmorillonite. **European Polymer Journal**, v. 66, p. 478-491, 2015.

OULMOU, F., Benhamida, A., Dorigato, A., Sola, A., Messori, M., Pegoretti, A. Effect of expandable and expanded graphites on the thermo-mechanical properties of polyamide 11. **Journal of Elastomers & Plastics**, p. 0095244318781956, 2018.

PAGNAN, Caroline Salvan *et al.* Annatto-colored poly (3-hydroxybutyrate): a comprehensive study on photodegradation. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 3, p. 1169-1178, 2018.

PANG, Xiu-Yan *et al.* Effect of different size-modified expandable graphite and ammonium polyphosphate on the flame retardancy, thermal stability, physical, and mechanical properties of rigid polyurethane foam. **Polymer Engineering & Science**, v. 59, n. 7, p. 1381-1394, 2019.

PEREIRA, Renato Brisigueli; MORALES, Ana Rita. Estudo do comportamento térmico e mecânico do PLA modificado com aditivo nucleante e modificador de impacto. **Polímeros**, v. 24, n. 2, p. 198-202, 2014.

PRZEKOP, Robert E. *et al.* Graphite Modified Polylactide (PLA) for 3D Printed (FDM/FFF) Sliding Elements. **Polymers**, v. 12, n. 6, p. 1250, 2020.

SANTOMAURO, A. C. Retardantes de Chama. **Revista Plástico Moderno**, São Paulo, v. I, 2018.

SENG, Chin Tze *et al.* Reduction of hygroscopicity of PLA filament for 3D printing by introducing nano silica as filler. In: **AIP Conference Proceedings**. AIP Publishing LLC, 2020. p. 020024.

SILVA, Susana Patrícia Fernandes. **Estudo das propriedades mecânicas e de reacção ao fogo de nanocompósitos poliméricos**. 2010.

SINGH, Sunpreet; RAMAKRISHNA, Seeram; BERTO, Filippo. 3D Printing of polymer composites: A short review. **Material Design & Processing Communications**, v. 2, n. 2, p. e97, 2020.

SIQUEIRA, B. G; VICONTE, L.; NUNES, R.; SIQUEIRA, A.; GALLO, J. Propriedades mecânicas e resistência à chama de composições SBR/negro de fumo/hidróxido de alumínio. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 2, p. 89-93, 2001.

SOUSA, Samantha Andrade Vale *et al.* Design and Characterization of Biocomposites from Poly (lactic acid)(PLA) and Buriti Petiole (*Mauritia flexuosa*). **Journal of Renewable Materials**, v. 5, n. 3-4, p. 251-257, 2017.

SUBRAMANIAM, S. R. *et al.* 3D printing: Overview of PLA progress. In: **AIP Conference Proceedings**. AIP Publishing, 2019. p. 020015.

SUN, Yiqi *et al.* Flame retardant and mechanically tough poly (lactic acid) biocomposites via combining ammonia polyphosphate and polyethylene glycol. **Composites Communications**, v. 6, p. 1-5, 2017.

WEI, Ping; BOCCHINI, Sergio; CAMINO, Giovanni. Flame retardant and thermal behavior of polylactide/expandable graphite composites. **Polimery**, v. 58, n. 5, p. 361-364, 2013.

WICKRAMASINGHE, Sachini; DO, Truong; TRAN, Phuong. FDM-based 3D printing of polymer and associated composite: A review on mechanical properties, defects and treatments. **Polymers**, v. 12, n. 7, p. 1529, 2020.

WISCHKE, Christian; SCHWENDEMAN, Steven P. Principles of encapsulating hydrophobic drugs in PLA/PLGA microparticles. **International Journal of pharmaceuticals**, v. 364, n. 2, p. 298-327, 2008.

YANG, Yunxian *et al.* Effect of oxidized wood flour as functional filler on the mechanical, thermal and flame-retardant properties of polylactide biocomposites. **Industrial Crops and Products**, v. 130, p. 301-309, 2019.

YANG, Y. X. *et al.* Effect of bio-based phytate (PA-THAM) on the flame retardant and mechanical properties of polylactide (PLA). **Express Polymer Letters**, v. 14, n. 8, 2020.

XIONG, Weiwen *et al.* Mechanical and flame-resistance properties of polyurethane-imide foams with different-sized expandable graphite. **Polymer Engineering & Science**, 2020.

XUE, Yuan; GUO, Yichen; RAFAILOVICH, Miriam H. Flame retardant polymer nanocomposites and interfaces. In: **Flame Retardants**. IntechOpen, 2019.