

Caracterização de novo filamento compósito PLA/Cu para o processo de Modelagem por Fusão e Deposição

Characterization of new PLA/Cu composite filament for Fused Deposition Modelling

DOI:10.34117/bjdv7n6-232

Recebimento dos originais: 10/05/2021

Aceitação para publicação: 10/06/2021

Kevin Sacramento Vivas Neres

Mestrado em Ciência, Inovação e Modelagem em Materiais pela Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC)

Universidade Estadual de Santa Cruz - Programa de Pós-graduação em Ciência Inovação e Modelagem em Materiais

Rodovia Jorge Amado, km 16, Bairro Salobrinho. Ilhéus – BA

E-mail: ksvneres@uesc.br

Érica Cristina Almeida

Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE)

Universidade Estadual de Santa Cruz - Departamento de Ciências Exatas e Tecnológicas (DCET): Engenharia Mecânica

Rodovia Jorge Amado, km 16, Bairro Salobrinho. Ilhéus – BA

E-mail: ecalmeida@uesc.br

José Carlos Camargo

Doutorado em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal de Uberlândia (UFU)

Universidade Estadual de Santa Cruz - Departamento de Ciências Exatas e Tecnológicas (DCET): Engenharia Mecânica

Rodovia Jorge Amado, km 16, Bairro Salobrinho. Ilhéus – BA

E-mail: jccamargo@uesc.br

Erickson Fabiano Moura Sousa Silva

Mestrado em Engenharia Mecânica pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP)

Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC) - Departamento de Ciências Exatas e Tecnológicas (DCET): Engenharia Mecânica

Rodovia Jorge Amado, km 16, Bairro Salobrinho. Ilhéus – BA

E-mail: efmssilva@uesc.br

Victor Hugo Martins de Almeida

Mestrado em Ciência, Inovação e Modelagem em Materiais pela Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC)

Universidade Estadual de Santa Cruz - Departamento de Ciências Exatas e Tecnológicas (DCET): Engenharia Mecânica

Rodovia Jorge Amado, km 16, Bairro Salobrinho. Ilhéus – BA

E-mail: vhmalmeyda@uesc.br@uesc.br

RESUMO

Através da tecnologia de fabricação por Manufatura Aditiva, como o processo de Modelagem por Fusão e Deposição (FDM), peças são produzidas em curtos períodos de tempo, com redução do número de etapas e processos de fabricação. A fim de ampliar as oportunidades de aplicação desta tecnologia, esta pesquisa tem como objetivo analisar as propriedades físicas, químicas e térmicas através de diferentes técnicas de caracterização para o filamento compósito de Poliláctico (PLA) / Cobre (Cu), a fim de verificar microestruturalmente as mudanças decorrentes da adição de um reforço metálico de cobre sobre um filamento polimérico utilizado no processo FDM. Desta forma, nas caracterizações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) observou-se que as concentrações de cobre não são uniformemente distribuídas, identificando redes isoladas ao longo das seções analisadas. Na Difração de Raios X (DRX) observou-se a presença dos três picos de difração característicos do cobre, correspondentes aos planos cristalográficos (111), (200) e (220). Na Termogravimetria (TGA) verificou-se que a porcentagem em massa de cobre no filamento é de 6,29%, com uma redução de 99,04% da massal inicial. Na Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) constatou-se para o filamento a temperatura inicial de transição vítrea em 67,26 °C, temperatura inicial de cristalização a frio do PLA em 87,16 °C, temperatura inicial de fusão do PLA em 174,48 °C, temperatura inicial de decomposição do PLA em 343,20 °C, temperatura inicial de oxidação do cobre em 397,20 °C, e a temperatura inicial de cristalização do cobre em 417,73 °C. Na Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) verificou-se as principais bandas de comprimento de onda encontradas no PLA. Portanto, esses resultados podem ser extremamente úteis para um melhor entendimento das propriedades mecânicas, elétricas, tribológicas e de qualidade do material, com base em uma análise microestrutural.

Palavras-chaves: Modelagem por fusão e deposição, filamento compósito de PLA/Cu, caracterizações físicas, químicas e térmicas.

ABSTRACT

Through Additive Manufacturing technology, such as Fused Deposition Modeling, parts are produced in short periods of time, with a reduction in the number of manufacturing steps and processes. In order to expand the opportunities for applying this technology, this research aims to analyze the physical, chemical and thermal properties through different characterization techniques for the Polylactic Acid (PLA) / Copper (Cu) composite filament, in order to verify microstructurally the changes resulting from the addition of a metallic copper reinforcement over a polymeric filament used in the FDM process. In the characterizations of Scanning Electron Microscopy and Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy, it was observed that copper concentrations are not uniformly distributed, identifying isolated networks throughout the analyzed sections. In X-Ray Diffraction three diffraction peaks characteristic of copper and corresponding to the crystallographic planes (111), (200) and (220) were observed. In Thermogravimetry, it was found that the percentage by mass of copper in the filament is 6.29%, with a reduction of 99.04% of the initial mass. Differential Exploratory Calorimetry showed a PLA initial glass transition temperature of 67.26 °C, PLA initial cold crystallization temperature of 87.16 °C, PLA initial melting temperature of 174.48 °C, PLA initial decomposition temperature of 343.20 °C, and initial copper oxidation temperature of 397.20 °C. In Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), it was verified as the main wavelength bands found for PLA filament. Therefore, these results can be extremely useful for a better understanding of the

mechanical, electrical, tribal and material quality properties, based on a microstructural analysis.

Keywords: Fused Deposition Modeling, PLA/Cu composite filament, physical, chemical and thermal characterizations

1 INTRODUÇÃO

Com o objetivo de atender as novas necessidades impostas pelo mercado, tecnologias de Prototipagem Rápida (Rapid Prototyping – RP) tiveram seu desenvolvimento iniciado a partir dos anos 80. Inicialmente, estas tecnologias tinham como objetivo principal, a construção de protótipos de maneira rápida, contudo, o número de aplicações se expandiu rapidamente, chegando às diversas áreas da sociedade (saúde, educação, produção, etc.). Assim, esta tecnologia recebeu o nome de Manufatura Aditiva (Additive Manufacturing – MA) (CUNICO, 2013).

A manufatura aditiva representa uma nova geração de tecnologias de fabricação, abrangendo uma ampla variedade de processos de produção em que uma peça é fabricada através da deposição de material, controlada digitalmente por um Desenho Auxiliado por Computador (Computer Aided Design – CAD), de sucessivas camadas até a criação de uma estrutura final, em oposição aos processos tradicionais de manufatura, onde componentes são construídos através da remoção de material por processos como furação, fresamento, corte por serragem, entre outros (CUNICO, 2013), (ALMEIDA, 2018).

Uma das tecnologias de Manufatura Aditiva disponíveis para fabricar produtos, é o processo de Deposição de Polímero Fundido (Molten Polymer Deposition – MPD), também conhecida por Modelagem por Fusão e Deposição (Fused Deposition Modeling – FDM) ou Fabricação por Filamento Fundido (Fused Filament Fabrication – FFF), na qual um filamento termoplástico é forçado ao longo de um bico de extrusão aquecido (BORAH, 2014), (CAMARGO, 2019).

A expansão dessas novas tecnologias de Manufatura Aditiva são decorrentes de fatores como a expiração das patentes da impressão baseada na tecnologia FDM, dos movimentos de código aberto, e do compartilhamento gratuito de arquivos pela internet (SANTANA, et al., 2018), (SANTANA, 2015).

Paralelamente ao desenvolvimento da Manufatura Aditiva, o avanço (melhoria de propriedades) dos polímeros como materiais de engenharia, transformaram esta classe em um dos materiais mais usados industrialmente, devido a razões tecnológicas: baixa

densidade, boa conformação, boa refletividade, boa resistência à abrasão e corrosão; e econômicas: baixo custo de fabricação (ANDRADY e NEAL, 2009).

São diversas as possibilidades de matéria-prima para fabricação nos diversos processos FDM. Entretanto, os materiais mais utilizados e acessíveis são os polímeros: Acrilonitrila Butadieno Estireno (Acrylonitrile Butadiene Styrene - ABS), Poliestireno de Alto Impacto (High Impact Polystyrene - PSAI ou HIPS), Polilático (Polylactic Acid - PLA) e Politereftalato de Etileno Glicol (Polyethylene Terephthalate Glycol - PETG) (ALMEIDA, 2018), (CAMARGO, 2019).

É neste contexto que o PLA vem ganhando um espaço de grande destaque dentre as principais matérias-primas utilizadas para a fabricação de filamentos, devido principalmente as suas propriedades de biodegradabilidade. Entretanto, o que aparenta ser uma solução frente as necessidades ambientais, também é um limitante em diversas aplicações industriais, pois o PLA apresenta baixa resistência mecânica e térmica, além da sua rápida decomposição em ambientes úmidos (LOPES, 2010), (MCKEEN, 2017).

Atualmente, uma nova grade de filamentos compósitos PLA (matriz) / Metal (reforço) está surgindo no mercado. A adição de um material metálico ao PLA deverá fornecer ao filamento melhorias em suas propriedades mecânicas, elétricas, térmicas, tribológicas e estéticas, abrindo caminho para aplicações que exigem alto desempenho e tem alto valor agregado (FAFENROT, et al., 2017).

O estudo feito por (FAFENROT, et al., 2017) investigou por Análise Termogravimétrica (TGA) as frações metálicas (porcentagem de peso) dos filamentos compósitos de metal-polímero (PLA/Ferro Magnético e PLA/Bronze) disponíveis comercialmente, e impressos com tecnologia de Manufatura Aditiva e processo FDM, variando os parâmetros de impressão: porcentagem de preenchimento e ângulo de preenchimento interno.

O estudo feito por (ALMEIDA, 2018) investigou por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) a espessura da camada de revestimento do processo de ativação química com a polimerização de um polímero condutor Polipirrol (PPi) e posterior metalização de cobre por eletrodeposição da superfície das peças poliméricas de ABS, HIPS e PLA, fabricadas com tecnologia de Manufatura Aditiva e processo FDM.

O estudo feito por (SANTANA, et al., 2018) investigou o comportamento térmico e químico dos filamentos de PLA e PETG, sendo aplicadas técnicas de análise Termogravimétrica (TGA) para obter as temperaturas de degradação dos filamentos, Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para identificar as temperaturas de transição

vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m) e temperatura de cristalização (T_c), e a técnica da Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para verificar as principais moléculas presentes na estrutura destes filamentos.

Por fim, o estudo feito por (ZHANG, et al., 2019) investigou por Análise Termogravimétrica (TGA) as frações metálicas (porcentagem em peso) para o filamento compósito de metal-polímero (PLA/Cu), obtendo 10,35% em peso do reforço metálico de cobre sobre a matriz polimérica de PLA.

Embora muitos pesquisadores tenham estudado as propriedades mecânicas dos termoplásticos com várias fibras, comparativamente ainda existem poucos estudos sobre compósitos com reforços metálicos aplicados aos processos FDM. A adição de reforços metálicos aos materiais termoplásticos puros pode melhorar várias propriedades do polímero (CAMARGO, 2019), (FAFENROT, et al., 2017), (ZHANG, et al., 2019). No entanto, não há um estudo experimental abrangente sobre as caracterizações térmicas, químicas e físicas destes filamentos compósitos. Desta forma, entender o comportamento microestrutural destes novos filamentos pode levar a análises mais precisas e coerentes sobre os efeitos macroscópicos das suas propriedades mecânicas, elétricas e tribológicas.

Portanto, o objetivo principal deste artigo é analisar as propriedades físicas, químicas e térmicas através de diferentes técnicas de caracterização para o filamento compósito de PLA/Cu, comparando os resultados obtidos com o filamento de PLA, a fim de verificar microestruturalmente as mudanças decorrentes da adição de um reforço metálico de cobre sobre um filamento polimérico utilizado no processo de Modelagem por Fusão e Deposição.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

A matéria-prima utilizada neste estudo foi o filamento compósito com matriz de PLA e reforço metálico de cobre (PLA/Cu), com diâmetro de $1,75 \text{ mm} \pm 0,03 \text{ mm}$.

2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Utilizado para realizar uma caracterização microestrutural topográfica da amostra do filamento compósito de PLA/Cu. Os equipamentos utilizados foram um Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo Quanta 250 FEG, do fabricante FEI®, e um Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo Mira3 FEG, do fabricante Tescan®. Ambos os equipamentos estão equipados com Fonte de Elétrons por Emissão de Campo (FEG – Field

Emission Gun), e possuem detectores de elétrons secundários (SE), responsáveis pela obtenção das micrografias da topografia da amostra.

Antes da realização da caracterização do MEV, foi necessária a realização de algumas etapas preparatórias do material. Desta forma, a primeira etapa foi submergir as amostras em um banho criogênico com nitrogênio líquido, e temperatura aproximada de -160 °C. Assim, a fratura foi realizada utilizando um equipamento de Corte Seccionado de Baixa Rotação com Disco Diamantado Interno, modelo 650, do fabricante SBT®. Após o corte, as amostras foram lavadas para eliminação dos resíduos. A limpeza das amostras foi realizada no equipamento Lavadora Ultra-Sônica, modelo USC-700, do fabricante Unique®, utilizando Álcool Etílico P.A. – ACS PM: 46,07. Assim, as amostras foram alocadas no porta-amostras para realização da metalização no equipamento de Sputtering, modelo Desk II, e fabricante Denton Vacuum®, com pressão de 200 mtorr. Ressalta-se que as propriedades elétricas do filamento ainda eram desconhecidas nesta etapa da pesquisa, visto que as caracterizações que poderiam fornecer respostas como a porcentagem em peso de cobre, bem como a sua distribuição ao longo da matriz de PLA ainda não haviam sido realizadas. Portanto, a etapa de metalização com um fino recobrimento de ouro foi realizada. Por fim, as amostras foram alocadas no porta-amostras do equipamento do MEV.

2.3 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

Utilizada para realizar uma caracterização semiquantitativa dos elementos químicos, bem como do mapeamento químico das superfícies presentes na amostra do filamento compósito de PLA/Cu.

O equipamento utilizado é o mesmo da caracterização de MEV. Neste caso, foi acoplado ao equipamento um detector de raios X, modelo X-MaxN, do fabricante Oxford®.

2.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Utilizada para verificar e identificar as fases cristalinas presentes no filamento compósito de PLA/Cu. Desta forma, espera-se confirmar a presença do elemento metálico cobre (utilizado como reforço no compósito), identificando os seus planos cristalográficos específicos, visto que a matriz polimérica de PLA apresenta apenas fases amorfas.

O equipamento utilizado é um Difractômetro de Raios-X, modelo MiniFlex 600, do fabricante Rigaku®. O equipamento foi parametrizado com ângulo inicial de 5°, ângulo final de 80° e passo de ângulo de 0,01° para a configuração de escaneamento no modo 2Theta (2θ) e tipo Continuous Scanning, com Raios-X de 40 kV / 15 mA.

2.5 TERMOGRAVIMETRIA (TGA)

Utilizada para obter a temperatura de degradação (T_d) do filamento compósito de PLA/Cu.

A análise de TGA foi realizada em um equipamento do fabricante Shimadzu®, modelo DTG - 60H. A amostra foi aquecida à uma taxa de 10 °C/min, em um intervalo de 18 °C a 1.200 °C, com atmosfera de nitrogênio, e porta-amostra de alumina.

2.6 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Utilizada para obter as temperaturas de transição vítrea (T_g), cristalização a frio (T_{cc}), fusão (T_f), e oxidação (T_o) do filamento compósito de PLA/Cu.

A análise de DSC foi realizada em um equipamento do fabricante Shimadzu®, modelo DSC - 60. A amostra foi aquecida à uma taxa de 10 °C/min, com atmosfera de nitrogênio, e porta-amostra de alumina.

2.7 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Utilizada para identificação dos materiais sintetizados do filamento compósito de PLA/Cobre, através da configuração experimental de Reflexão Total Atenuada (ATR – Attenuated Total Reflection).

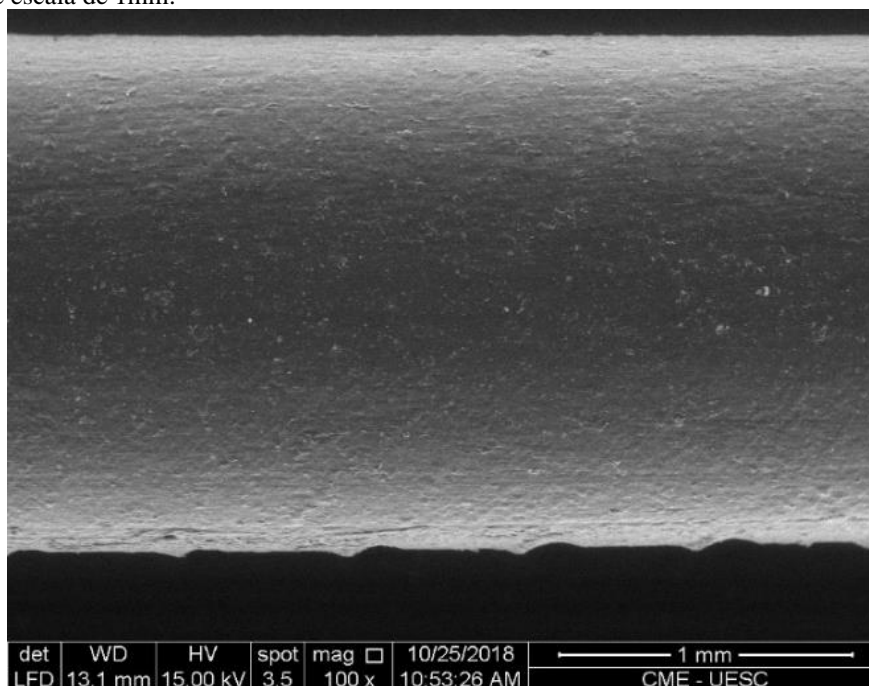
A análise FTIR foi realizada em um espectrofotômetro do fabricante Shimadzu®, modelo IRPrestige-21. Foram obtidos espectros em número de onda de (4000 a 600) cm^{-1} .

3 RESULTADOS

3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

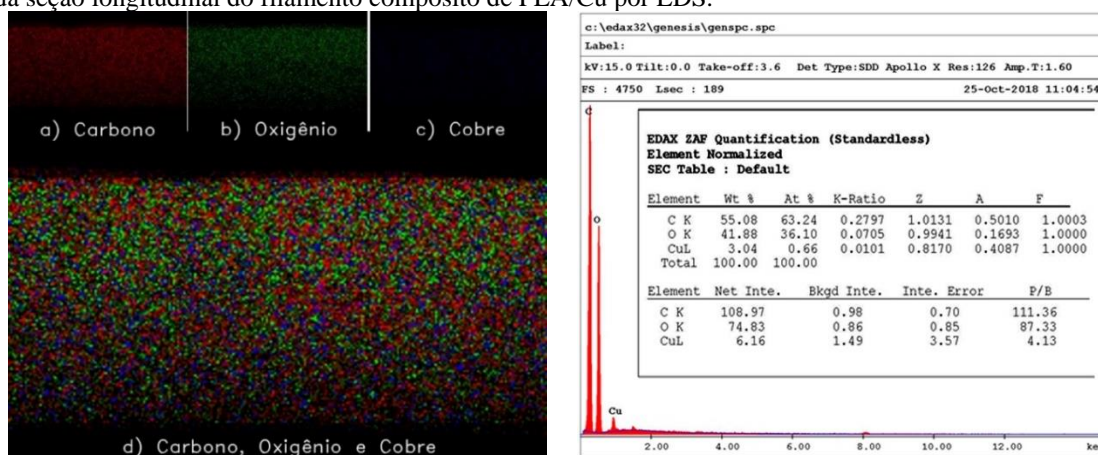
A Figura 1 apresenta a micrografia obtida por MEV para a seção longitudinal do filamento com uma escala de 1 mm.

Figura 1. Micrografia de MEV de um trecho da seção longitudinal do filamento compósito de PLA/Cu com aumento de 100x e escala de 1mm.



A Figura 2 apresenta as imagens do mapeamento químico por EDS para a seção longitudinal do filamento analisada na Figura 1.

Figura 2. (a) Mapeamento por EDS de um trecho da seção longitudinal do filamento compósito de PLA/Cu, com aumento de 100x e escala de 1mm. a) Carbono – vermelho; b) Oxigênio – verde; c) Cobre – Azul. (b) Microanálise semi-qualitativa (espectro) e semi-quantitativa de elementos químicos presentes em um trecho da seção longitudinal do filamento compósito de PLA/Cu por EDS.

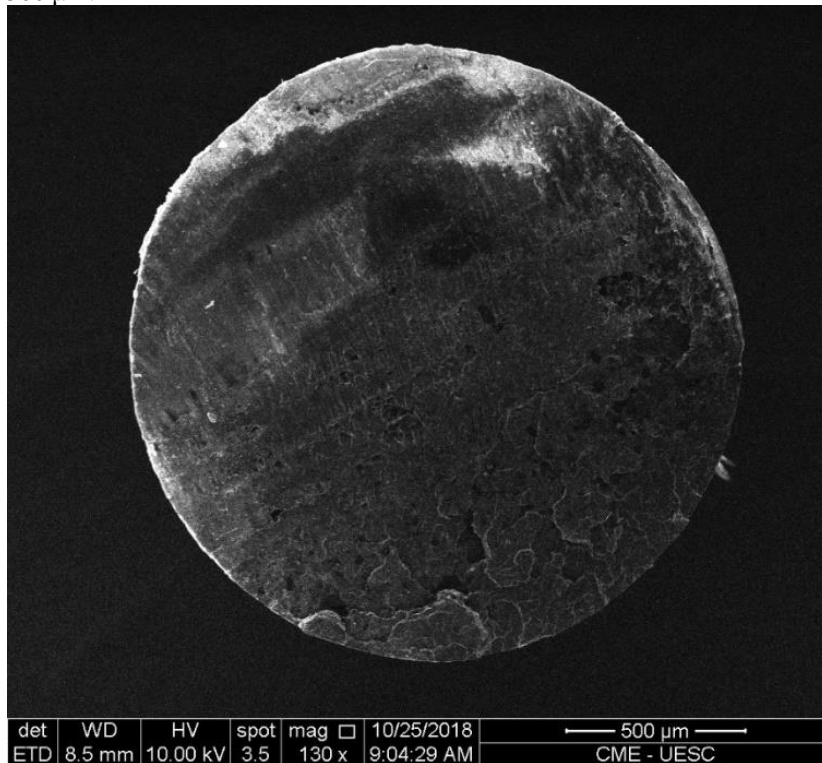


(a)

(b)

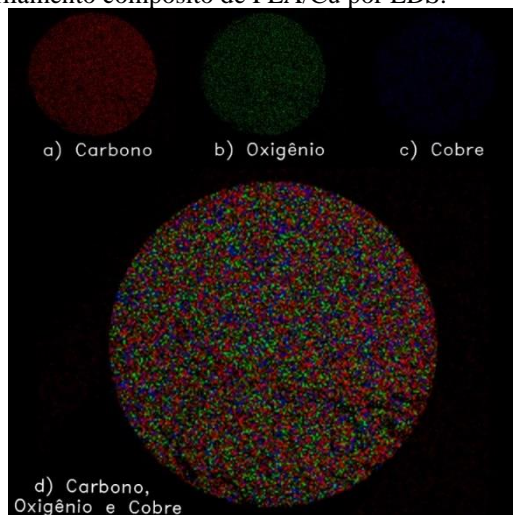
A Figura 3 apresenta a micrografia obtida por MEV para a seção transversal do filamento com uma escala de 500 µm.

Figura 3. Micrografia de MEV para seção transversal do filamento compósito de PLA/Cu com aumento de 130x e escala de 500 μm .

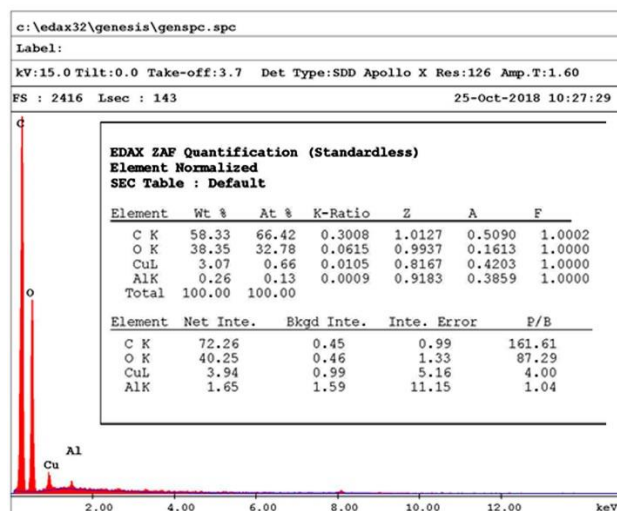


A Figura 4 apresenta as imagens do mapeamento químico por EDS para a seção transversal do filamento analisada na Figura 3.

Figura 4. (a) Mapeamento por EDS da seção transversal do filamento compósito de PLA/Cu, com aumento de 130x e escala de 500 μm . a) Carbono – vermelho; b) Oxigênio – verde; c) Cobre – Azul. (b) Microanálise semi-qualitativa (espectro) e semi-quantitativa de elementos químicos presentes na seção transversal do filamento compósito de PLA/Cu por EDS.



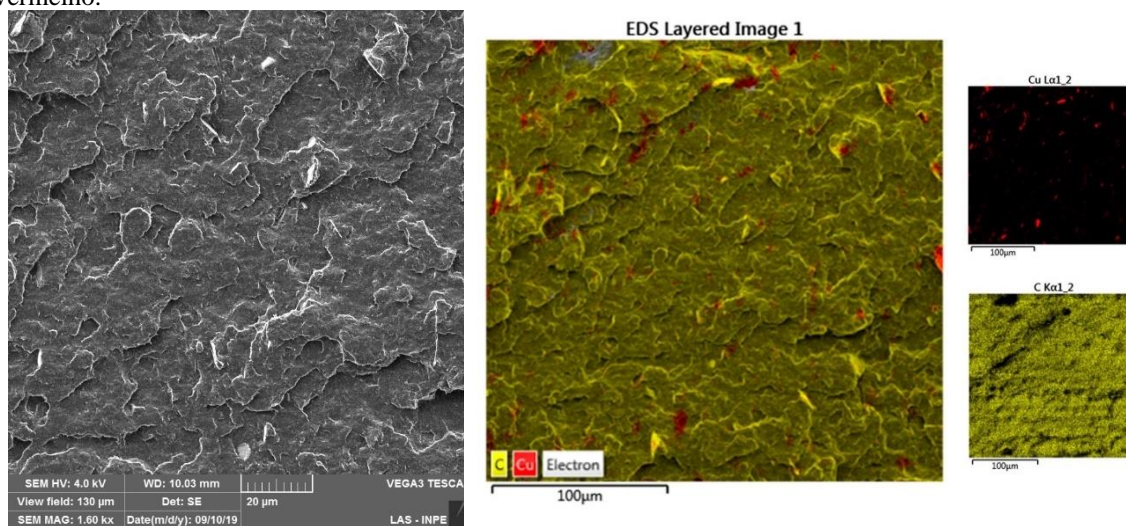
(a)



(b)

A Figura 5 apresenta a micrografia obtida por MEV para uma pequena região da seção transversal do filamento demonstrada na Figura 3, com uma escala de 500 μm , além do mapeamento químico por EDS com uma escala de 100 μm .

Figura 5. (a) Micrografia de MEV para uma região da seção transversal do filamento compósito de PLA/Cu com escala de 20 μm . (b) Mapeamento por EDS em uma região da seção transversal do filamento compósito de PLA/Cu, com escala de 100 μm , com as respectivas identificações de cores: carbono – amarelo, e cobre – vermelho.

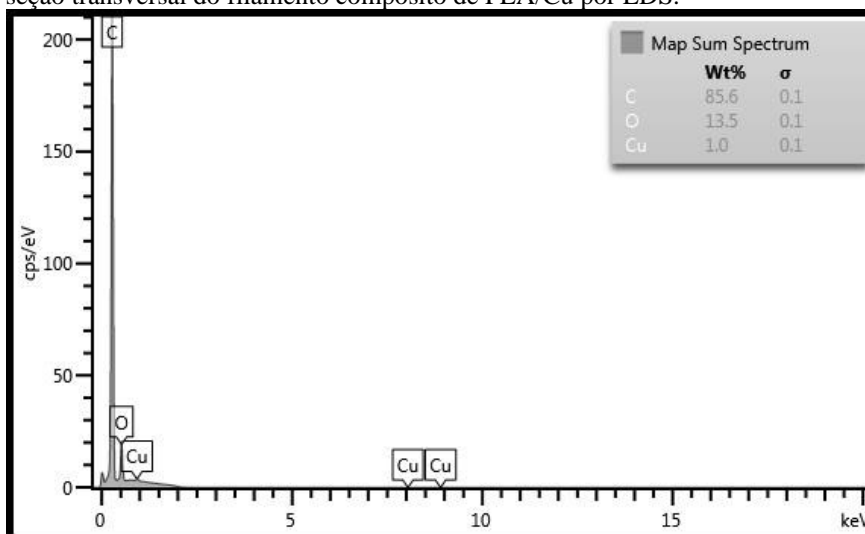


(a)

(b)

A Figura 6 apresenta a microanálise semi-qualitativa e semi-quantitativa de elementos químicos presentes na região analisada na Figura 6b.

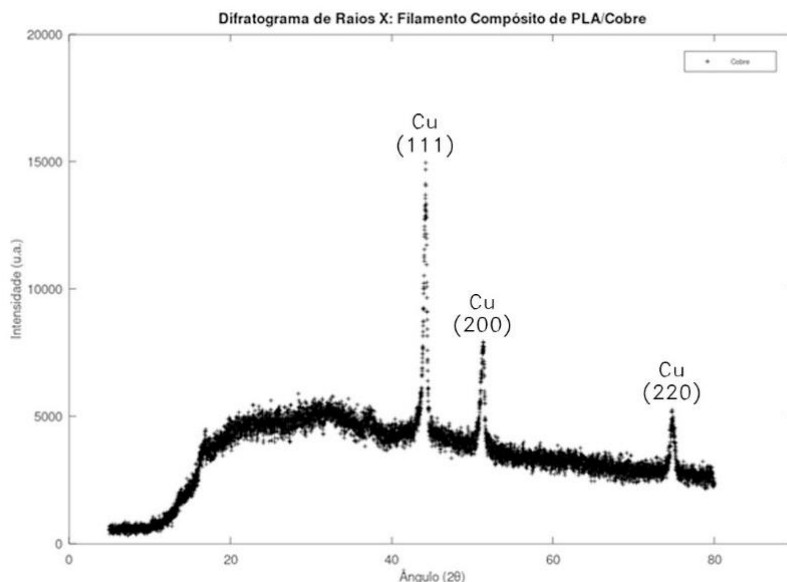
Figura 6. Microanálise semi-qualitativa (espectro) e semi-quantitativa de elementos químicos presentes para uma região da seção transversal do filamento compósito de PLA/Cu por EDS.



3.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

As curvas de DRX obtidas para uma seção do filamento composto de PLA/Cu são apresentadas na Figura 7.

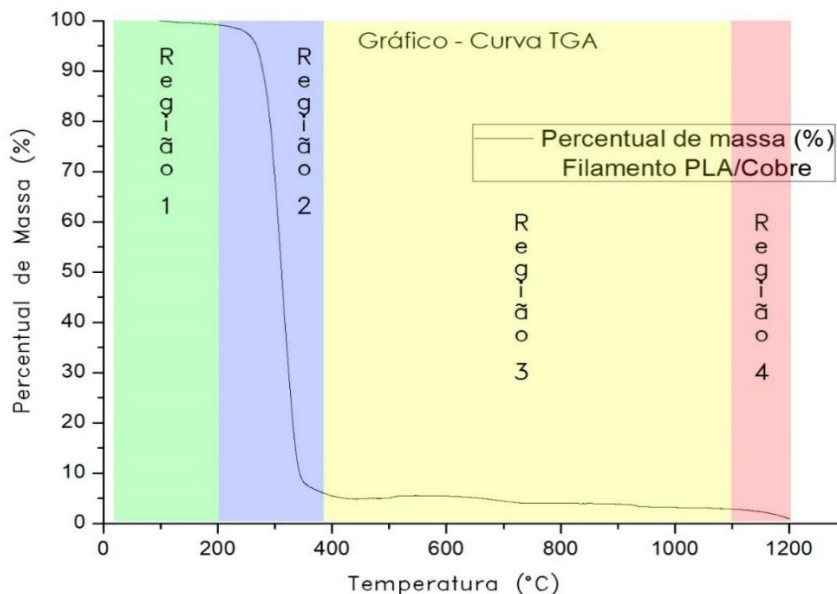
Figura 7. Curvas de DRX para uma seção do filamento composto de PLA/Cobre, plotadas no software GNU Octave®.



3.3. TERMOGRAVIMETRIA (TGA)

A Figura 8 ilustra as curvas de TGA referente ao filamento composto de PLA/Cobre. Através dessas curvas é possível determinar a perda de massa bem como a temperatura de degradação do material em análise.

Figura 8. Curvas de TGA para o filamento composto de PLA/Cobre, plotadas no software Origin®.



Na Tabela 1 é possível observar o percentual de perda de massa para o filamento compósito de PLA/Cobre no intervalo de 0 à 1200 °C, a cada aumento de 50 °C.

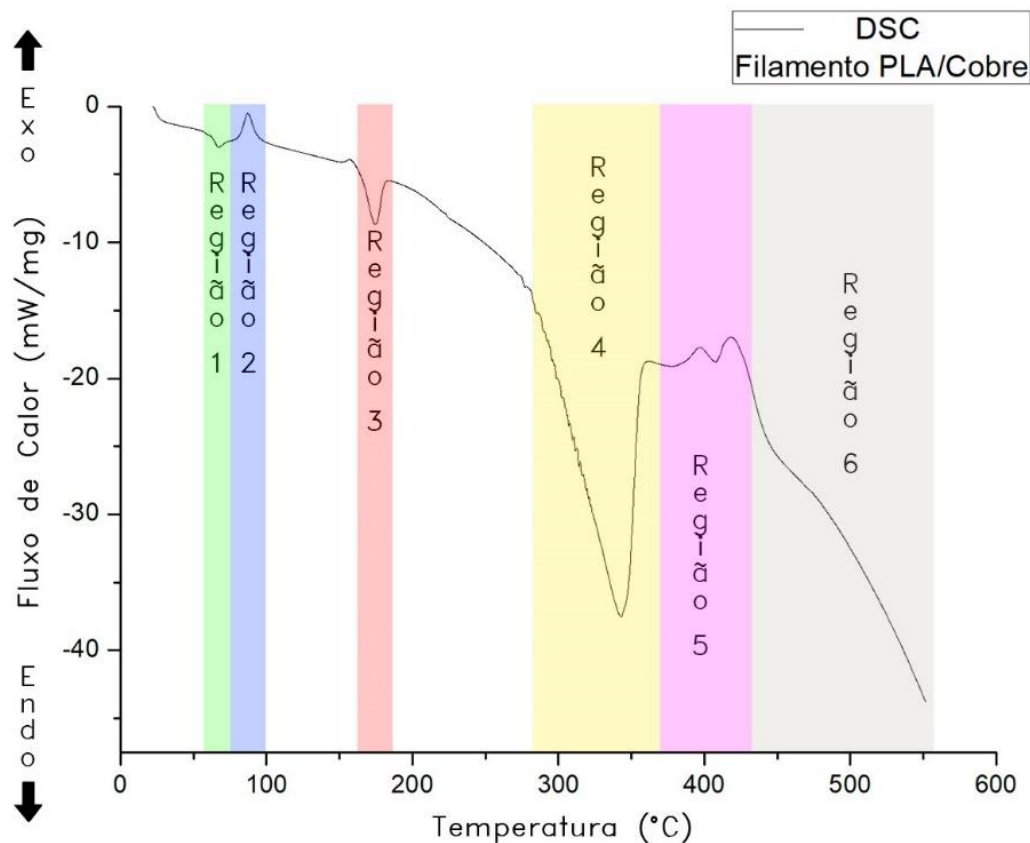
Tabela 1. Percentual de perda de massa (%) entre o intervalo de temperaturas de 50 °C a 1200 °C para o filamento compósito de PLA/Cobre

Temperatura (°C)	Percentual de Massa (%)	Temperatura (°C)	Percentual de Massa (%)
50	100,43	650	5,13
100	100,00	700	4,47
150	99,64	750	4,06
200	99,17	800	4,00
250	97,62	850	3,99
300	68,38	900	3,88
350	8,24	950	3,32
400	5,49	1000	3,25
450	4,89	1050	3,13
500	5,00	1100	2,87
550	5,55	1150	2,36
600	5,47	1200	0,96

3.4. CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC)

Na Figura 9 são apresentadas as curvas da caracterização por DSC para o filamento compósito de PLA/Cobre.

Figura 9. Curvas de DSC para o filamento compósito de PLA/Cobre, plotadas no software Origin®.



A Tabela 2 faz referência aos principais resultados encontrados com a análise das curvas de DSC para o filamento compósito de PLA/Cobre.

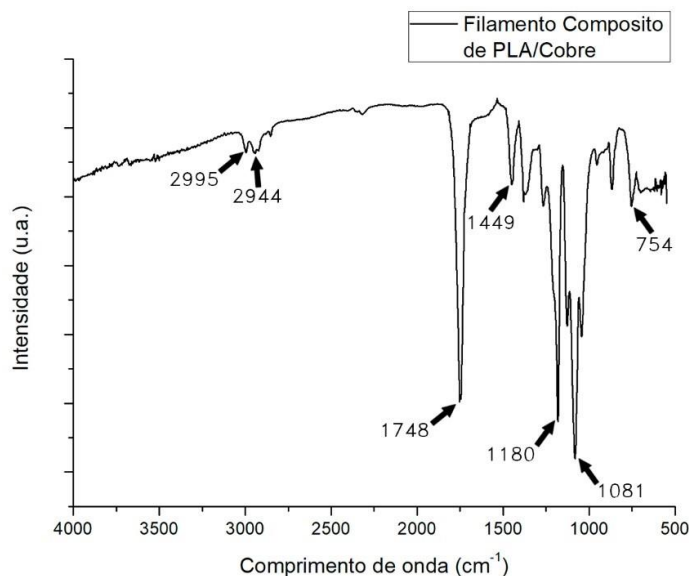
Tabela 2. Temperatura de transição vítrea, cristalização, fusão e decomposição, obtidas através da análise das curvas de DSC para o filamento compósito de PLA/Cobre

Simbologia	Descrição	Temperatura (°C)
T _g	Temperatura inicial de transição vítrea	67,26
T _{cc}	Temperatura inicial de cristalização a frio do PLA	87,16
T _{fl}	Temperatura inicial de fusão do PLA	174,48
T _{d1}	Temperatura inicial de decomposição do PLA	343,20
T _{o1}	Temperatura inicial de oxidação do cobre	397,20
T _{c1}	Temperatura inicial de cristalização do cobre	417,73
T _{d2}	Temperatura inicial de decomposição do cobre e do filamento	441,18

3.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Na Figura 10 são apresentadas as curvas da caracterização por FTIR para o filamento compósito de PLA/Cobre.

Figura 10. Curvas de FTIR para o filamento compósito de PLA/Cobre, plotadas no software Origin®.



4 DISCUSSÃO

A distribuição do reforço metálico de cobre sobre a matriz polimérica de PLA foi observado por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Por meio da micrografia obtida na Figura 1 para uma seção longitudinal do filamento, observou-se uma boa regularidade (uniformidade) referente ao processo de fabricação do material, neste caso, sem a presença de trincas, falhas de continuidade ou poros, que são problemas bastante frequentes na

fabricação de filamentos compósitos para os processos FDM. Com a análise do mapeamento químico obtido na Figura 2 para os resultados de EDS desta região, percebe-se uma concentração de cobre de 3,04% em porcentagem de peso, com uma distribuição não uniforme na matriz polimérica.

Por meio da micrografia obtida na Figura 3 para uma seção transversal do filamento, observou-se que o filamento possui uma seção transversal circular com um diâmetro nominal de 1,73 mm. De acordo com a metodologia proposta, antes da realização da caracterização por MEV, precauções foram tomadas para avaliar coerentemente os resultados das micrografias quanto a fratura da seção transversal. Desta forma, uma seção do filamento foi submersa em um banho criogênico com nitrogênio líquido, e temperatura aproximada de $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo a fratura realizada com um equipamento de corte seccionado de baixa rotação com disco diamantado interno. Desta forma, observou-se que na micrografia da Figura 3, a superfície de fratura não é lisa e uniforme como as micrografias disponíveis no estudo de (ZHANG, et al., 2019) para uma seção do filamento polimérico de PLA. Com a adição do cobre à matriz polimérica, observou-se, portanto, uma superfície mais rugosa. Com a análise do mapeamento químico obtido na Figura 4 para os resultados de EDS desta região, percebe-se resultados bastante próximos e similares aos encontrados para a seção longitudinal (Figura 2), com concentração de cobre de 3,07% em porcentagem de peso. Observou-se também que a distribuição do reforço do cobre está distribuído em toda a seção transversal do filamento, e não apenas como revestimento superficial da matriz de PLA.

Estudos de (JANKOVIĆ, et al., 2018), (PODSIADIY, et al., 2018), avaliaram o tamanho médio ($10\text{ }\mu\text{m}$ e $57\text{ }\mu\text{m}$, respectivamente) e forma (dendriticas e esféricas, respectivamente) das partículas de cobre dispersas sobre uma matriz polimérica de PLA, e os seus efeitos e consequências sobre o limiar de percolação de condutividade / resistividade elétrica, em que fases de cobre com tamanho médio superior a $200\text{ }\mu\text{m}$ formavam vias condutoras de ordem aleatória por toda a superfície do filamento compósito. Desta forma, mapeou-se áreas das seções transversais e longitudinais, com base nas regiões indicadas pelo EDS com concentrações de partículas de cobre. Entretanto, conforme a micrografia obtida na Figura 5a, não foi possível identificar com clareza a morfologia destas partículas (escala de $20\text{ }\mu\text{m}$). Portanto, é notável observar na Figura 5b (escala ajustada de $100\text{ }\mu\text{m}$) que as concentrações de cobre não são uniformemente distribuídas, e redes isoladas são identificadas ao longo da seção em análise, ou seja, não é possível identificar morfologicamente possíveis vias condutoras. De acordo com a Figura 6,

concentrações de cobre (na seção em análise) são encontradas em porcentagem de peso inferiores a 1%.

Nas curvas resultantes da análise do filamento compósito de PLA/Cu para a caracterização por Difração de Raios X, observou-se três picos de difração característicos ao elemento químico cobre. O primeiro pico característico e de maior intensidade ocorre na região de $2\theta = 44,20^\circ$, sendo correspondente ao plano cristalográfico (111) (RAJA, et al, 2008). O segundo pico característico ocorre na região de $2\theta = 51,30^\circ$, sendo correspondente ao plano cristalográfico (200) (RAJA, et al., 2008). O terceiro pico característico e de menor intensidade ocorre na região de $2\theta = 74,80^\circ$, sendo correspondente ao plano cristalográfico (220) (RAJA, et al., 2018). Na região de 2θ entre 20° à 40° percebe-se um padrão característico de difração do polímero PLA, neste caso sem a presença de picos característicos de difração (SILVA, et al., 2014), visto que este material apresenta natureza amorfa.

No que concerne as propriedades térmicas do filamento compósito de PLA/Cu, a caracterização por Termogravimetria foi utilizada para que fosse possível determinar a perda de massa ao longo do tempo com uma taxa crescente de temperatura, e conseqüentemente obter a temperatura de degradação do material em análise. De acordo com a Figura 8, observou-se quatro regiões de perda de massa. A primeira região antes dos 200°C , uma segunda região entre 200°C e 380°C , a terceira região entre 380°C e 1085°C e a quarta acima de 1085°C .

Na Tabela 1, observou-se que existe uma perda gradual de massa conforme eleva-se a temperatura, com exceção do intervalo de temperaturas entre 18°C a 24°C , que representam um ganho de massa inicial, possivelmente proveniente de alguma impureza presente no filamento, bem como no intervalo entre 500°C a 550°C , proveniente da oxidação do cobre metálico.

De acordo com (NADEEM, et al., 2016), a perda de massa antes dos 200°C (Região 1 – Figura 8) é atribuída à dessorção das moléculas de água, bem como a degradação completa de pequenas impurezas presentes no material, representando uma perda de massa inferior a 1% da massa total.

A perda de massa entre 200°C e 380°C (Região 2 – Figura 8) está associada a degradação do PLA. O principal estágio de decomposição térmica do PLA tem início com a uma temperatura de aproximadamente 280°C e finaliza em 380°C (temperatura final de degradação do PLA), com pico centralizado em $343,20^\circ\text{C}$, e redução de 92,5% da massa inicial do material. Comparando os resultados obtidos com estudos da literatura associados

ao PLA, não limitados à Manufatura Aditiva, observou-se que a temperatura inicial de decomposição bastante próxima dos valores encontrados por (SHIH e HUNAG, 2011), (CARRASCO, et al., 2010), e (SANTANA, et al., 2018), neste caso de 342,2 °C, 337,5 °C, e 330 °C, respectivamente. No estudo de (CARRASCO, et al., 2010), foi identificado uma redução de 95% da massa inicial de PLA em 377°C, e para o estudo de (SANTANA, et al., 2018), foi identificado uma redução de 98% da massa inicial de PLA em 395°C, resultados similares aos reportados neste trabalho, levando-se em consideração as perdas de massas associadas ao elemento químico cobre nas regiões 3 e 4 da Figura 8.

Diferentemente da caracterização semiquantitativa por EDS, onde o mapeamento do elemento químico cobre ocorre em uma região selecionada do material, a caracterização por TGA nos permite aproximarmos de uma conclusão mais coerente sobre a porcentagem em peso de cobre distribuída como reforço sobre a matriz polimérica de PLA. Desta forma, ao final da Região 2 – Figura 8 (temperatura de 380 °C) temos apenas o cobre presente na caracterização. Portanto, a porcentagem em massa nesta temperatura é de 6,29% que corresponde ao percentual de massa de cobre presente no filamento compósito.

A perda de massa entre 380 °C e 1085 °C (Região 3 – Figura 8) está associada aos processos de oxidação do cobre metálico pelo oxigênio liberado nas duas etapas anteriores. Ressalta-se aqui que a atmosfera de nitrogênio presente no interior do equipamento é inerte, sendo descartada a possibilidade de formação de um composto entre cobre e nitrogênio.

De acordo com (FENG, et al., 2003), a complexidade da cinética de oxidação do cobre decorre, em grande parte, da formação de vários óxidos diferentes durante as várias etapas deste processo. Os dois óxidos de cobre mais comuns são o Cu_2O e CuO , sendo que o Cu_2O se torna mais abundante com o aumento da temperatura acima de aproximadamente 800 °C, devido à sua estabilidade térmica. A verificação desta etapa se torna bastante complexa, pois não é possível determinar com precisão, qual a quantidade (em mol) de oxigênio que realmente oxidou o cobre.

Como o aumento de massa foi relativamente baixo, ao comparar a massa molar do cobre (63,5460 g/mol) com a massa molar dos possíveis compostos (CuO com 79,5454 g/mol e Cu_2O com 143,0914 g/mol), percebe-se que o ganho de massa no intervalo de temperaturas entre 450 °C a 550 °C está associada a formação do composto CuO com ganho de aproximadamente 1% da massa inicial do compósito. Observa-se que ocorre uma perda gradual da massa do composto de CuO a partir de 550 °C.

A perda de massa a partir de 1085 °C (Região 4 – Figura 8) é caracterizada pelo ponto de fusão do cobre nesta temperatura. Percebe-se uma rápida redução de massa até a temperatura limite de realização desta caracterização em 1200 °C.

Portanto, a temperatura de degradação completa (final) do filamento compósito de PLA/Cu é de 1200 °C com uma redução de 99,04% de redução da massa inicial do material. Entretanto, como a matriz polimérica corresponde com aproximadamente 93,71% de porcentagem em peso do filamento, é notável inferir que sem a presença do polímero não há filamento.

Outra caracterização térmica realizada foi a Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC). Desta forma, os eventos térmicos que geram modificações nas curvas de DSC são transições de primeira ordem e segunda ordem (SHIH e HUNAG, 2011). De acordo com as curvas apresentadas na Figura 9, as transições de primeira ordem apresentam variação de entalpia endotérmica (região 2, 3, 4 e 6) e exotérmica (região 5). As transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação de capacidade calorífica, porém sem variação de entalpia, apresentando-se como um deslocamento da linha base (região 1).

A Região 1 obtida na Figura 9, é caracterizada pelo primeiro evento térmico importante do material em análise, neste caso uma transição de segunda ordem endotérmica correspondente a temperatura inicial de transição vítrea (T_g) a 67,26 °C, bem próxima a T_g encontrada no estudo de (SANTANA, et al., 2018) de 65 °C, e (SILVA, et al., 2014) de 60 °C para o filamento de PLA.

A Região 2 obtida na Figura 9, logo após a T_g , as cadeias poliméricas começam a ganhar mobilidade, e dão origem ao primeiro rearranjo atômico estrutural, caracterizada pela transição de primeira ordem exotérmica correspondente a temperatura inicial de cristalização a frio (T_{cc}) a 87,16 °C, um pouco abaixo da T_{cc} encontrada no estudo de (SILVA, et al., 2014) de 98 °C para o filamento de PLA.

A Região 3 obtida na Figura 9, é caracterizada pelo evento térmico associado a transição de primeira ordem endotérmica correspondente a temperatura inicial de fusão do PLA (T_{fi}) a 174,48 °C, um pouco acima da T_f encontrada no estudo de (SILVA, et al., 2014) de 155 °C e bem próxima da T_f encontrada no estudo de (SANTANA, et al., 2018) de 175 °C para o filamento de PLA.

A Região 4 obtida na Figura 9, é caracterizada pelo evento térmico mais destacado nas curvas de DSC para o filamento compósito de PLA/Cobre, e está associado a transição de primeira ordem endotérmica correspondente a temperatura inicial de decomposição do PLA (T_{d1}) a 343,20 °C.

A Região 5 obtida na Figura 9, é caracterizada pela presença de dois eventos térmicos associados as transições de primeira ordem exotérmicas, sendo o primeiro pico correspondente a temperatura inicial de oxidação do cobre (T_{o1}) a 397,20 °C, seguida de um segundo pico correspondente a temperatura inicial de cristalização do cobre (T_{c1}) a 417,73 °C.

A Região 6 obtida na Figura 9, é caracterizada pelo evento térmico associado a transição de primeira ordem endotérmica correspondente a temperatura inicial de decomposição do cobre e conseqüentemente do filamento compósito (T_{d2}) em 441,18 °C.

Para auxiliar na interpretação dos dados obtidos na caracterização por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), foram utilizados como referência os estudos de (SANTANA, 2014) e (CHIENG, et al., 2014). Desta forma, observou-se na Figura 10 que as bandas encontradas entre (3000 e 2850) cm^{-1} correspondem ao estiramento -CH do grupo CH₃; as bandas entre (1750 e 1745) cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento carbonilo C=O; as bandas entre (1375 e 1475) cm^{-1} equivalem as vibrações de flexão do grupo CH₃; a banda entre (1100 e 1000) cm^{-1} correspondem ao estiramento C-O-C; as bandas situadas entre (1080 e 1085) cm^{-1} equivalem pelo estiramento C-O; as bandas situadas entre (733 e 756) cm^{-1} equivalem as vibrações esqueléticas dos grupos metileno. Portanto, ligações presentes na estrutura química do PLA.

5 CONCLUSÃO

Este artigo abordou a análise das propriedades físicas, químicas e térmicas através de diferentes técnicas de caracterização para o filamento compósito de PLA/Cu, comparando os resultados obtidos com o filamento de PLA, a fim de verificar microestruturalmente as mudanças decorrentes da adição de um reforço metálico de cobre sobre um filamento polimérico utilizado no processo de Modelagem por Fusão e Deposição.

A metodologia proposta faz referência aos estudos envolvendo as técnicas de caracterizações para novos filamentos compósitos que são desenvolvidos utilizando uma matriz polimérica e um reforço metálico.

Quanto aos resultados alcançados nesta pesquisa, para a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) observou-se que as concentrações do reforço de cobre não são uniformemente distribuídas sobre a matriz polimérica de PLA, identificando redes isoladas ao longo das seções analisadas. Quanto a

Difração de Raios X (DRX) observou-se a presença dos três picos de difração característicos do cobre metálico e correspondentes aos planos cristalográficos (111), (200) e (220), confirmando portanto, a presença do cobre metálico no filamento compósito. Na Termogravimetria (TGA) verificou-se que a porcentagem em massa de cobre no filamento compósito é de 6,29%, bem como que a temperatura de degradação completa (final) do filamento compósito ocorre em 1200 °C, com uma redução de 99,04% da massa inicial. Na Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) observou-se uma divisão clara dos resultados disponíveis para a matriz de PLA e o reforço em cobre, de forma que a temperatura inicial de transição vítrea, a temperatura inicial de cristalização a frio, e a temperatura inicial de fusão da fase correspondente ao PLA do filamento compósito PLA/Cu são próximas aos resultados obtidos na literatura para o filamento de PLA, diferenciando-se portanto, pelo acréscimo dos resultados correspondentes a fase do reforço metálico, ou seja, a temperatura inicial de oxidação do cobre, a temperatura inicial de cristalização do cobre, e a temperatura inicial de fusão do cobre. Quanto a Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) observou-se a presença das principais bandas de comprimento de onda encontradas para o filamento de PLA.

Especificamente, esses resultados podem ser extremamente úteis para um melhor entendimento das propriedades mecânicas, elétricas, tribológicas e de qualidade do material, com base em uma análise microestrutural, bem como a seleção dos parâmetros de processos adequados ao projeto e fabricação de peças e/ou protótipos pelo processo de Modelagem por Fusão e Deposição.

A inclusão de outros fatores de interesse, como a avaliação das propriedades mecânicas (flexão, impacto, tração e dureza superficial), elétricas (resistividade e condutividade), tribológicas (coeficiente de atrito) e de qualidade (rugosidade superficial), bem como a influência dos parâmetros de processos nos resultados, é proposta como uma linha de trabalho para o futuro.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, V. H. M. **Revestimento metálico da superfície de peças poliméricas produzidas através de processo de manufatura aditiva**. Dissertação de M. Sc., Universidade Estadual de Santa Cruz, Ilhéus, BA, Brasil, 2018.

ANDRADY, A. L., NEAL, M. A. **Applications and societal benefits of plastics**. Phil. Trans. R. Soc. B., v. 364, pp. 1977-1984, Jul. 2009.

BORAH, S. **3D Printer Filament Length Monitor**. International Journal of Science, Technology and Society, v. 2, n. 5, pp. 129-132, Set 2014.

CAMARGO, J. C. **Estudo das propriedades mecânicas, elétricas, tribológicas e de qualidade de peças manufaturadas pelo processo FDM utilizando os polímeros PLA-grafeno e ABS-condutivo**. Tese de D. Sc., Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, Brasil, 2019.

CARRASCO, F., PAGÈS, P., PÉREZ J. G., SANTANA, O. O., MASPOCH M. L. **Kinetics of the thermal decomposition of processed poly (lactic acid)**. Polymer Degradation and Stability, v. 95, n. 12, pp. 2508-2514, Dec. 2010.

CHIENG, B.W., IBRAHIM, N.A., THEN, Y.Y., LOO, Y.Y. **Epoxidized Vegetable Oils Plasticized Poly(lactic acid) Biocomposites: Mechanical, Thermal and Morphology Properties**. Molecules, v. 19, pp. 16024-16038, Oct. 2014.

CUNICO, M. W. M. **Development of novel technology of additive manufacturing based on selective composite formation**. Tese de D. Sc., Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brasil, 2013.

FAFENROT, S. GRIMMELSMANN, N., WORTMANN, M., EHRMANN, A. **Three-Dimensional (3D) Printing of Polymer-Metal Hybrid Materials by Fused Deposition Modeling**. Materials, v. 10, n. 10, pp. 1199-1213, Oct. 2017.

FENG, Z., MARKS, C. R., BARKATT, A. **Oxidation-Rate Excursions During the Oxidation of Copper in Gaseous Environments at Moderate Temperatures**. Oxidation of Metals, v. 60, pp. 393-408, Dec. 2003.

JANKOVIC, Z., PAVLOVIC, M. M., PANTOVIC, M., NIKOLIC, N. D.; ZECEVIC, V., PAVLOVIC, M. G. **Electrical conductivity of poly (L lactic acid) and poly (3-hydroxybutyrate) composites filled with galvanostatically produced copper powder**. Hemijska Industrija, v. 72, n. 5, pp. 285-292, Sep. 2018.

LOPES, M. S. G. **Produção de plásticos biodegradáveis utilizando hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar**. Tese de D. Sc., Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, 2010.

MCKEEN, L. W. **Renewable Resource and Biodegradable Polymers**. In Kent, C. (ed.), Film Properties of Plastics and Elastomers, 4 ed., chapter 14, Oxford, UK, William Andrew Applied Science Publishers, 2017.

NADEEM, S., MUTALIB, I. A., SHAHRUN, M. S. **Synthesis of Metalloporphyrin Encapsulated Zeolite A for Photocatalytic Orange II Degradation.** In: *Procedia Engineering, Proceedings of the 4th International Conference on Process Engineering and Advanced Materials*, pp. 1282–1288, Kuala Lumpur, Malaysia, Dec. 2016.

PODSIADŁY, B., SKALSKI, A., WALPUSKI, B., SLOMA, M. **Heterophase materials for fused filament fabrication of structural electronics.** *J Mater Sci: Mater Electron*, v. 30, pp. 1236-1245, Nov. 2018.

RAJA, M., SUBHA, J., ALI, F. B., RYU, S. H. **Synthesis of Copper Nanoparticles by Electroreduction Process.** *Materials and Manufacturing Processes*, v. 23, n. 8, pp 782-785, Nov. 2008.

SANTANA, L. **Avaliação de uma impressora 3D baseada em projeto de código aberto na fabricação de peças em PLA.** *Dissertação de M. Sc., Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil*, 2015.

SANTANA, L., ALVES, J. L., NETTO, A. C. S., MERLINI, C. **A comparative study between PETG and PLA for 3D Printing through thermal, chemical and mechanical characterization.** *Matéria*, v. 23, n. 4, pp. 1-28, Mar. 2018.

SHIH, Y., HUNAG, C. **Polylactic acid (PLA)/banana fiber (BF) biodegradable green composites.** *J Polym Res*, v. 18, pp. 2335-2340, Jun. 2011.

SILVA, M. C., OLIVEIRA, S. V., ARAÚJO, E. M. **Propriedades mecânicas e térmicas de sistemas de PLA e PBAT/PLA.** *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 9, n. 2, pp. 112-117, Jul. 2014.

ZHANG, X., CHEN, L., MULHOLLAND, T., OSSWALD, T. A. **Characterization of mechanical properties and fracture mode of PLA and copper/PLA composite part manufactured by fused deposition modeling.** *SN Appl. Sci.*, v. 1, pp. 616, May 2019.