

ESTUDO DA RECICLAGEM DE FILAMENTO PLA CONDUTOR E POTENCIAL DE REUTILIZAÇÃO CONDUTORA - CARACTERIZAÇÃO PARA O ECODESIGN

Sinara N T Oliveira¹ and Luis Henrique Alves Cândido²

¹Departamento de Expressão Gráfica, EE - Fac Arq. UFRGS/RS/BR
sinara.oliveira@ufrgs.br

²Departamento de Expressão Gráfica, EE - Fac Arq. UFRGS/RS/BR
candido@ufrgs.br

RESUMO

A presente pesquisa é uma análise do ciclo de reciclagem de material polimérico: filamento de matriz poliácido láctico com carga de origem carbônica. Foi utilizado um poliácido láctico condutor comercial, submetido à simulação de ciclo de reciclagem através da formulação de quatro preparados de poliácido láctico virgem + poliácido láctico condutor, nas concentrações de 20%, 25%, 50% e 75%. Os resultados obtidos foram comparados com os valores encontrados no material condutor originário. A identificação do comportamento do material possibilitou avaliar a zona de manutenção das características condutoras do material estudado. Verificou-se que dentro da mesma concentração houve segmentos de filamento que respondiam eletricamente e segmentos que não, concluindo-se que a resposta elétrica é oscilante dentro das zonas de resposta.

PALAVRAS-CHAVE: Condutividade, Polímero Condutor, ESG, Economia Circular, Ciclo de Reciclagem de Materiais.

1. INTRODUÇÃO

A partir do momento em que o descarte de materiais e produtos passou a demandar a utilização dos espaços urbanos para abrigar aterros sanitários, causando degradação ambiental, percebeu-se o problema social advindo da cadeia produtiva desses materiais e produtos. Devido ao agravamento da poluição ambiental, aliado à diminuição dos recursos fósseis, os países têm aumentado o montante de investimentos em pesquisas acerca de materiais biocompatíveis e de processos de produção menos agressivos ao meio ambiente [1] [2].

Seguindo por este caminho, a Ciência do Design, no desempenho de seu papel de Ciência Social Aplicada, apresenta como alternativa o ecodesign, o qual se caracteriza por ser um processo de Design direcionado para a adoção de práticas de produção não lesivas ao meio ambiente, que propõe adequações nos processos de produção, consumo e descarte, bem como a ótima utilização dos materiais disponíveis, visando o prolongamento de sua vida útil [3].

Apresentando-se como uma opção aos meios de produção vigentes, o processo do ecodesign adota métodos projetuais que levam em consideração o impacto ambiental de um produto, desde a concepção do projeto até o final de sua vida [4]. Essa perspectiva vem acarretando o aumento da demanda por materiais originados de fontes renováveis e, paulatinamente, a substituição de matérias-primas de fontes fósseis [4].

Assim, evidencia-se a necessidade do conhecimento a respeito das vantagens e desvantagens das matérias disponíveis, o que abre espaço para que haja uma crescente procura por pesquisas voltadas aos materiais aptos ao uso nos diversos processos de Design. A reutilização de resíduos poliméricos, provenientes dos excedentes de produção e rejeitos pós consumo, possibilita a

obtenção de selo de logística reversa, conforme a Política Nacional de Resíduos Sólidos, o que estimula a economia circular [5].

É neste cenário que emerge o políácido láctico (PLA), um polímero termoplástico de fonte renovável, biocompatível, compostável e que apresenta baixa temperatura de fusão, baixo custo de produção e, sobretudo, líder no mercado de filamentos para impressão 3D por FDM – modelagem de deposição fundida. Devido a essas características, há o exponencial interesse no material, impulsionando a busca por novas formas de apresentação e aplicações.

Nesse contexto, os ensaios sobre compostos poliméricos que usam o PLA como base têm tomado lugar de destaque nas pesquisas sobre materiais poliméricos. É justamente nesta lacuna que surge o presente trabalho: um relato sobre as atividades de pesquisa acerca do Ciclo de Reciclagem do PLA condutor realizada no Mestrado em Design, desenvolvidas no Laboratório de Design e Seleção de Materiais, do Departamento de Design e Expressão Gráfica, Escola de Engenharia e Faculdade de Arquitetura da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, que intenta descobrir se é possível a retenção das características condutoras do material primário no material resultante da reciclagem.

1.1. PLA

O políácido láctico (PLA) é um poliéster alifático produzido principalmente por policondensação industrial de ácido láctico – um ácido orgânico de origem biológica que é obtido a partir de recursos renováveis –, ou polimerização de lactídeo, por abertura de anel alifático.

Sua produção dá-se, resumidamente, da seguinte forma: as plantas selecionadas passam por um processo de moagem no qual é extraído o amido. Enzimas são adicionadas para catalisar e obter a glicose da dextrose. Os microrganismos, então, fermentam essa dextrose em ácido láctico [6].

Por ser um polímero biocompatível, biodegradável e processável por fusão, com boas propriedades mecânicas, absorção, respirabilidade e capacidade de adsorção de compostos orgânicos, o PLA tem sido extensivamente pesquisado como um substituto para polímeros não compostáveis. Atualmente, PLA e compostos de PLA estão sendo desenvolvidos para utilização em vestuário, têxteis médicos e descartáveis. Outras áreas de aplicação em potencial incluem: dispositivos vestíveis, sensores de patch para movimento, baterias de íon de lítio impressas em 3D, sensores de pressão flexíveis, revestimentos funcionais para têxteis [7].

Apesar de ser uma alternativa viável aos polímeros de base fóssil, o políácido láctico ainda é um material jovem que vem sendo estudado, necessita de algum tempo para se tornar um biopolímero de referência no mercado ou para ser produzido em larga escala.

1.2. PLA condutor de eletricidade

Para maximizar as qualidades e a versatilidade do PLA é necessário entender e combinar a relação entre as propriedades da matriz de poliéster e as características das fases dispersas, sejam fibras de reforço, micro ou nano cargas, ou qualquer outro aditivo que venha agregar características ao polímero.

Os polímeros condutores extrínsecos são formados a partir de um sistema bifásico, composto por um polímero isolante que recebe adição de uma carga condutora, o material adquire, assim, valores de condutividade a partir de uma concentração crítica de carga.

Proporcionalmente ao volume de carga condutora inserida, será possível a ocorrência de caminhos condutores na matriz polimérica, o que resultará no aumento da condutividade do material. A esse comportamento dá-se o nome de limiar de percolação elétrica: a concentração de material condutor possível de alterar a capacidade condutiva do material matriz. Ao alcançar o valor crítico de concentração de carga condutora, a mistura apresenta comportamento condutor, diretamente proporcional [8].

A adição de carga em substâncias poliméricas busca acrescentar características que originariamente são ausentes no material matriz. De acordo com esse princípio, é possível o preparo de compósito polimérico que terá as características do elemento adicionado [9] [10].

Devido às suas características intrínsecas, os carbonáceos estão entre as cargas mais consideradas para mistura com vários polímeros, incluindo o PLA. O emprego de cargas de carbono, entre eles o negro de fumo (CB), o grafite e derivados, atraem interesse devido ao alto potencial tecnológico oferecido por esses materiais.

2. MATERIAIS

O material selecionado para a realização deste trabalho foi o poliácido láctico (PLA) utilizado em duas diferentes apresentações, quais sejam: PLA virgem peletizado (PLAv) e PLA filamento condutor (PLAc).

2.1. PLA virgem

Para o presente trabalho foi selecionado o PLA 9001 peletizado virgem, Ingeo, NatureWorks, fornecido pela indústria 2M3D Consultoria e Serviços Ltda, Novo Hamburgo, RS.

2.2. PLA condutor

Para o presente estudo foi utilizado o PLA filamento condutor, fornecido por Protoplant, Inc. Makers of Proto-pasta, Vancouver, Canadá. De acordo com informações fornecidas na ficha técnica do material, apresenta Temperatura de Transição Vítrea (Tg) de 60 °C e Temperatura de Fusão (Tm) em 155 °C, aditivado com partículas de tamanho máximo em 0,1 mm.

3. MÉTODO

Para que os polímeros escolhidos pudessem ser reprocessados mecanicamente por extrusão, o material foi submetido aos procedimentos de: moagem, pesagem, secagem e, por fim, o reprocessamento mecânico por extrusão.

Os preparados foram extrudados em extrusora monorosca, em formato filamentado, e cada processado foi submetido às técnicas de caracterização: Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) e Prova de Condutividade Elétrica.

A realização destas etapas sucessivas foi necessária para que o material reciclado preservasse as propriedades mecânicas e condutivas do material originário.

3.1. Moagem

Tendo em vista que a diminuição volumétrica do material permite uma melhor miscibilidade entre as fases do sistema submetido ao reprocessamento, e no intuito de reduzir o tamanho das partículas do sistema reprocessado, realizou-se o processo de moagem.

A moagem dos materiais escolhidos foi realizada em moedor de hélice, localizado na Oficina de Modelos e Protótipos da Faculdade de Arquitetura, UFRGS.

3.2. Pesagem e preparação das Misturas

Após a moagem dos materiais, foi realizada a pesagem das fases do sistema polimérico estudado em Balança Analítica, Quimis Q500L210C. Processo em que os percentuais volumétricos dos materiais foram quantificados para a formação da mistura polimérica pesquisada.

Para a produção das amostras foi estipulado o volume máximo de 500 gramas para cada

concentração. Auferimos a capacidade máxima de condutividade do polímero condutor, sendo o Ponto Máximo possível de resposta elétrica do material. Em contrapartida, o PLA virgem é o Ponto Zero.

Após a pesagem dos materiais PLAv e PLAc, foi realizado o preparo das misturas utilizando as seguintes concentrações de material condutor: 20%, 25%, 50% e 75% , de cada preparado. As misturas foram realizadas por agitação manual, conforme tabela 1.

Tabela 1: Concentrações Volumétricas das Misturas PLAv + PLAc

Misturas	PLAv : PLAc
PLAv	Fase Isolante
PLA20%	80:20
PLA25%	75:25
PLA50%	50:50
PLA75%	25:75
PLAc	Fase Condutora (e ⁻)

3.3. Secagem das misturas

A fim de evitar uma diminuição nas qualidades mecânicas do material extrudado, os preparados foram desumidificados em Estufa de Secagem e Esterilização, marca DeLeo, localizada no Laboratório de Design e Seleção de Materiais, UFRGS. O tempo de permanência foi de 2 horas, a 50 °C. Após a secagem, o material foi embalado em envelope plástico com fechamento hermético, junto com dessecante sílica gel.

3.4. Extrusão Misturas

Após o preparo e a desumidificação, as misturas foram submetidas ao reprocessamento por compressão a quente (extrusão), em temperatura na faixa de 180 °C. Realizou-se a extrusão para produzir filamentos de 1,75 mm de diâmetro.

3.5. Configurações de Extrusão

Para realização das extrusões foram utilizadas baixas temperaturas – nas zonas 1, 2 e 3 – e baixa velocidade de rotação do eixo – rosca de extrusão apenas ligada, respondendo ao calor do material em extrusão, com velocidade oscilante entre 0 e 20 rpm. Tais configurações foram escolhidas por permitirem uma melhor uniformidade na temperatura de extrusão, proporcionando um processo de extração lento e uniforme do produto [11].

Tabela 2: Configurações Temperaturas e Velocidade da Extrusora Monorosca

Temperaturas e velocidade da extrusora monorosca	
Temperatura Zona 01	34 °C
Temperatura Zona 02	75 °C
Temperatura Zona 03	90 °C
Velocidade ≥ 40 rpm	0 - 25

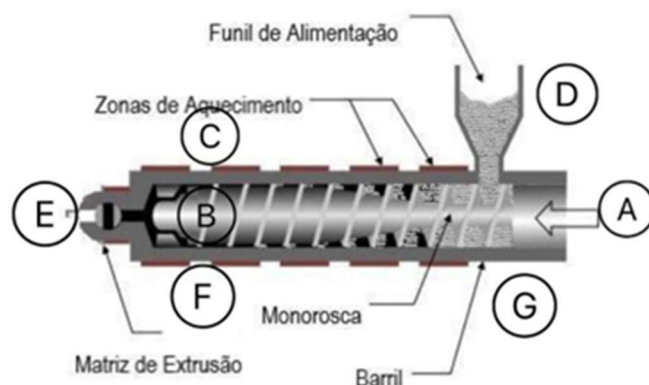


Figura 1: Extrusora monorosca

3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As varreduras microscópicas foram feitas nas diferentes concentrações do PLA reciclado (PLA20%, PLA25%, PLA50% e PLA75%), no PLA virgem e no filamento condutor, em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca Hitachi, modelo TM3000, do Laboratório de Design e Seleção de Materiais, Escola de Engenharia, UFRGS.

3.7. Espectroscopia por Energia Dispersiva – EDS

As amostras foram submetidas ao Espectroscópio por Energia Dispersiva de Raios X (EDS), modelo SwiftED 3000, da marca Oxford Instruments, localizado no LDSM, Laboratório de Seleção de Materiais, Escola de Engenharia.

3.8. Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR

As amostras foram analisadas na forma original do produto da extrusão em um espectrômetro marca Perkin Elmer –Spectrum 100, localizado no Laboratório de Seleção de Materiais – LDSM, Escola de Engenharia, com resolução de 4 cm^{-1} . Foram realizadas 16 varreduras por amostra. A espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier, abrange a faixa de comprimento de ondas de 4.000 a 650 cm^{-1} .

3.9. Análise Termogravimétrica – TGA

A técnica foi realizada em um aparelho TA modelo Q50, localizado no Instituto de Química da UFRGS, sob atmosfera de nitrogênio, utilizando em torno de $10,0 \pm 3,0\text{ mg}$ de amostra, as quais foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min até a temperatura de 800 °C .

3.10. Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

Para determinar a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de fusão (T_m) os segmentos dos filamentos reciclados extrudados foram submetidos a DSC. As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos – LACER, da UFRGS, em um equipamento da marca Marca Netzsch, modelo DSC 404 F1 Pegasus, em cadinho de platina, taxa de aquecimento de 10 °C/min , de 10 °C até 500 °C , sob atmosfera de nitrogênio.

3.11. Condutividade

Os corpos de prova foram padronizados estabelecendo-se o tamanho de 20 mm de comprimento de segmento do filamento e 1,75 mm de diâmetro. Por estas dimensões, calculou-se a área do corpo de prova. Todos os corpos de prova (que são todos iguais, porém com concentrações diferentes: PLAv, PLA20%, PLA25%, PLA50%, PLA75%, PLAc) foram submetidos a um mesmo circuito e a uma mesma fonte de 1,5 V – uma pilha AA. Os valores de condutividade encontrados em cada um dos corpos foram levantados em concentrações de 20% a 100%. Com esses valores, estipulou-se a resistividade do corpo.

Através das variações de capacidade de condutividade do corpo com sua resistividade foi possível de se fazer o acompanhamento de condução e de resistência dos corpos propostos para análise.

Tabela 3: Dimensões do Filamento Condutor Reprocessado

Dimensões do Filamento Condutor Reciclado – Corpos de Prova	
Comprimento	L = 200 mm
Diâmetro	$\Phi = 1,75$ mm
Raio Filamento	r = 0,875 mm
Área Filamento	2,4040625 mm ²

4. RESULTADOS

Através da análises dos filamentos reciclados produzidos aferiu-se a preservação das qualidades condutivas do material reprocessado.

4.1. Caracterizações Químicas – EDS e FTIR

O EDS possibilitou a análise dos elementos químicos que compõem as amostras, conforme demonstra a tabela 4.

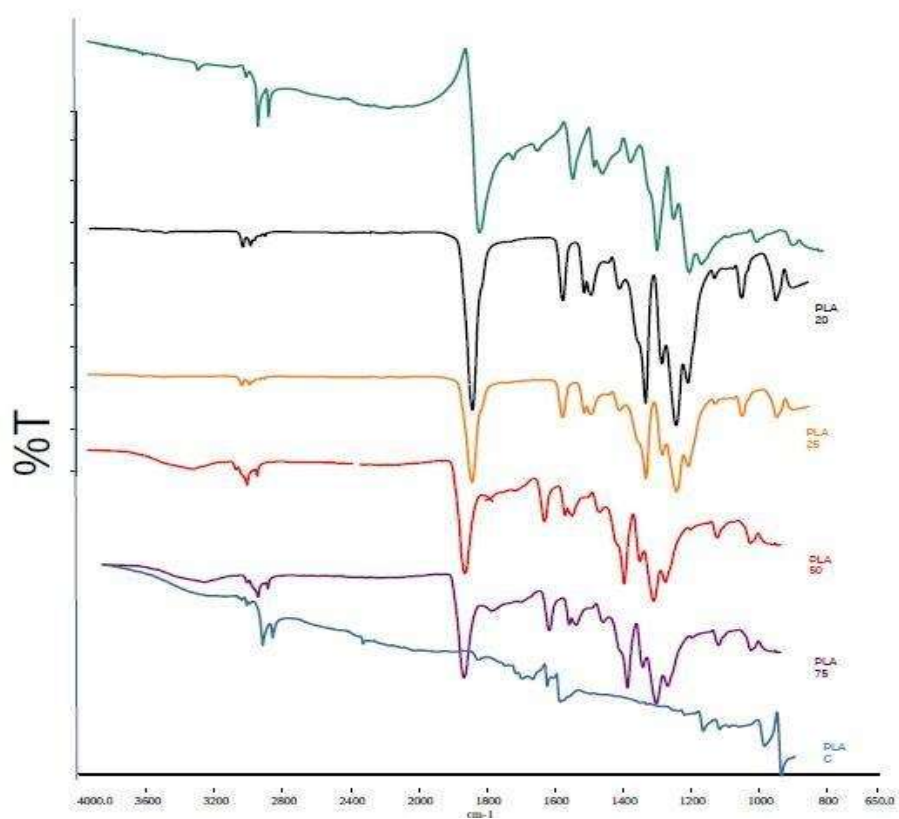
Tabela 4: Espectroscopia por Energia Dispersiva – EDS

%Concentração	Carbono% (CO ₂)	Oxigênio% (O)	Sódio% (Na)	Alumínio% (Al ₂ O ₃)	Silicone% (SiO ₂)	Cálcio% (CaO)
PLAv	79.677	20.32	null	null	null	Null
PLA20	null	25.814	74.186	null	null	null
PLA25	27.292	72.708	null	null	null	null
PLA50	27.292	72.708	null	null	null	null
PLA75	null	44.602	null	13.013	21.765	20.620
PLAc	53.14	46,86	null	null	null	null

Com a utilização do FTIR, gráfico 1, identificaram-se os grupos funcionais que compõem a estrutura orgânica do material, isso foi possível porque os átomos do material possuem

frequências específicas que variam de acordo com a sua estrutura, composição e seu modo de vibração, e são acompanhadas pelas variações no Espectro de Infravermelho de 4000 a 650 cm^{-1} ,

Gráfico 1: Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR



4.2. Caracterizações Térmicas – TGA e DSC

A partir das curvas de TGA, conforme gráfico 2 e tabela 5, foram obtidas as temperaturas de degradação das amostras.

Gráfico 2: Análise Termogravimétrica – TGA

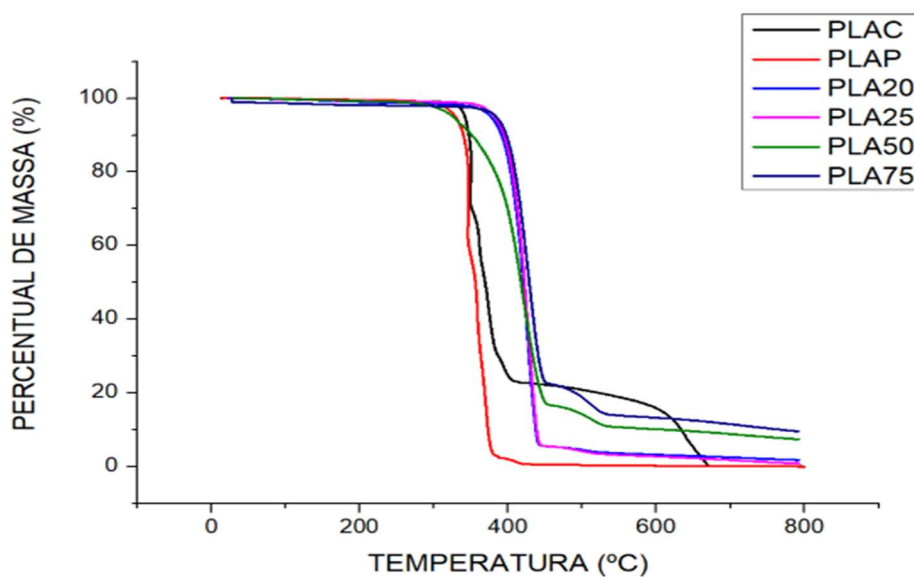


Tabela 5: Análise Termogravimétrica – TGA

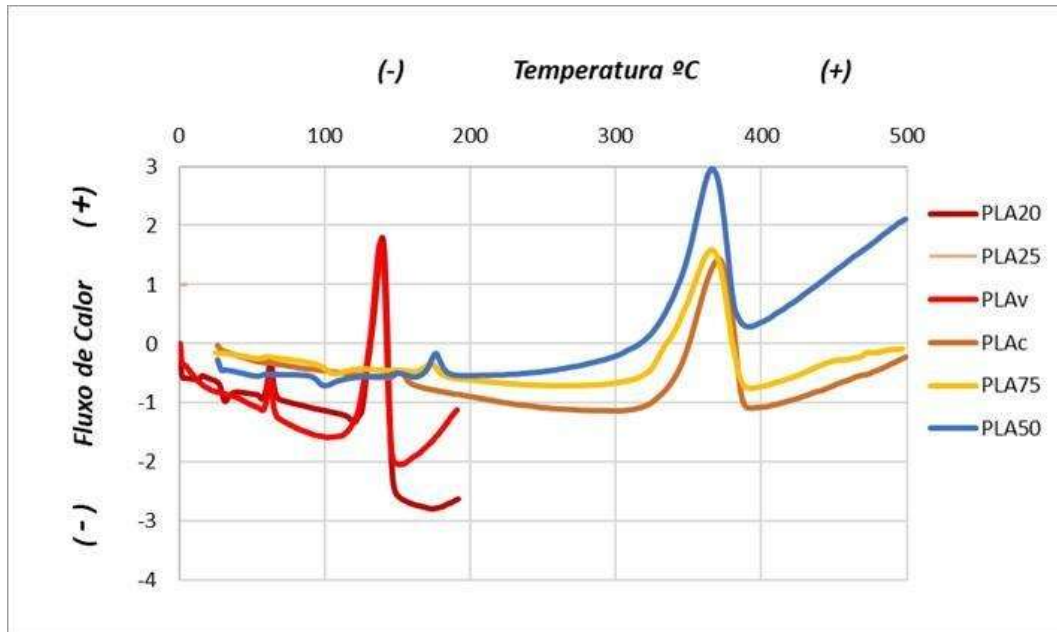
	T max. degradação	T 10%
PLAv		
PLA20	447,92	391,47
PLA25	449,12	394,81
PLA50	457,99	351,24
PLA75	456,57	397,81
PLAc		

Através da DSC, foram determinadas as temperaturas de transição vítrea (Tg) e de fusão (Tm), conforme tabela 6 e gráfico 3.

Tabela 6: Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

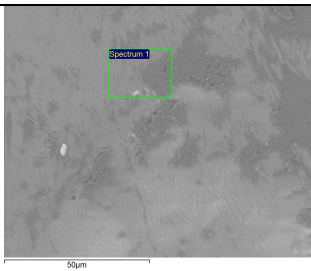
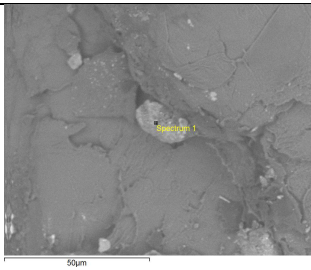
	Tg (°C)	Tm (°C)
PLAv	63	148
PLA20	63	138
PLA25	64	140
PLA50	179	369
PLA75	172	362
PLAc	154	374

Gráfico 3: Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC



4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Na figura 2, imagens realizadas da seção de topo dos materiais extrudados, as análises possibilitaram uma visualização microscópica oportunizada por elétrons retroespalhados, obtidas por aproximação de 1500x. Em todas foram identificadas a existência de planos de clivagem, formados na fratura do filamento reciclado, que evidencia a fragilidade do material.

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura	
	1500x
PLAv	
PLA20	

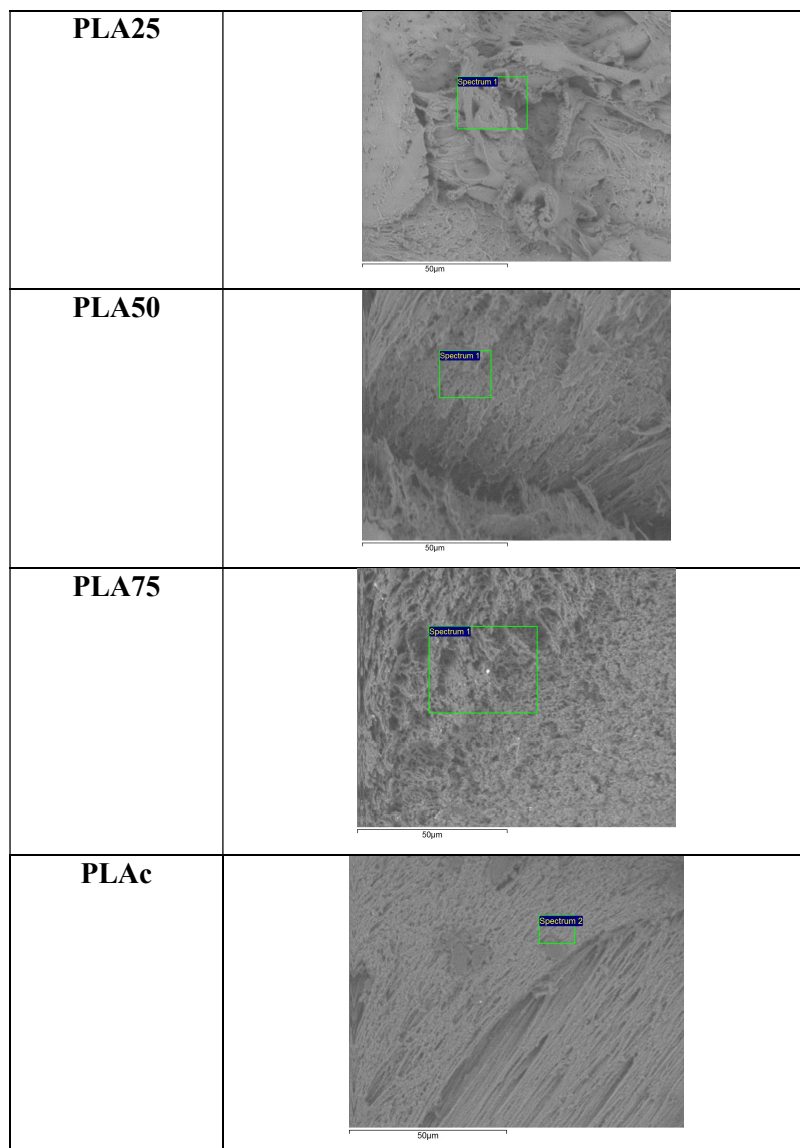


Figura 2: Aparência da seção do material cristalino

4.4. Condutividade

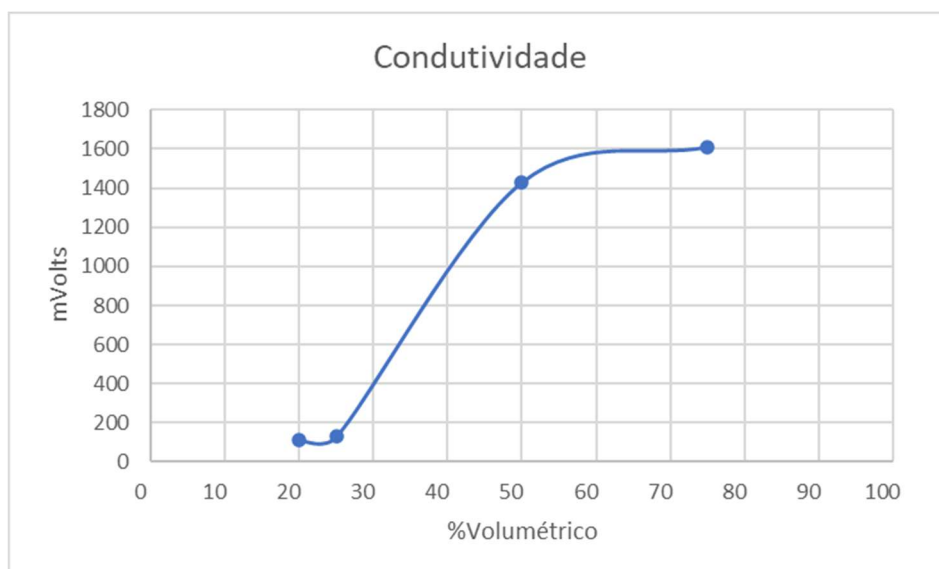
Dentro de cada uma das extrusões, dentro da mesma concentração, existem segmentos de filamento que respondem eletricamente e segmentos que não respondem eletricamente – fenômeno ocasionado pela baixa uniformidade das misturas, já que o processo não permite o controle das variáveis envolvidas: temperatura material, temperatura da rosca de extrusão e velocidade de rotação do eixo. A resposta elétrica é oscilante dentro das zonas de resposta.

Tabela 7: Condutividade

	Corrente (mV)
PLAv	null
PLA20	650
PLA25	746

PLA50	1578
PLA75	1614
PLAc	1626

Gráfico 4: Condutividade



5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando que o aumento na utilização de materiais reciclados aplicados ao uso em impressão 3D é uma tendência, e tendo em vista que a produção de um material tecnológico condutor elétrico com base polimérica é onerosa, não podendo ser descartada no primeiro uso, o emprego de um filamento condutor reciclado cuja qualidade condutiva elétrica se mantenha preservada representa economia de recursos para a indústria e aumento na vida útil do material.

REFERÊNCIAS

- [1] "Pesquisa Vida Saudável e Sustentável 2022". Instituto Akatu. <https://akatu.org.br/pesquisa-vida-saudavel-e-sustentavel-2022/> (consult. 2023-03-16).
- [2] A. E. Guerra, "Design, materiais e sustentabilidade : micronização de produto multi-material visando sua reciclagem", Lume, vol. 10, n.º 14, pp. 138–155, 2015-11-04. Consult. 2023-02-17. [Em linha]. Disponível: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/131371/000981609.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [3] "Perspectivas Econômicas Globais", World Bank Group, Washiton, DC, 2021. Consult. 2023-03-09. [Em linha]. Disponível: <https://openknowledge.worldbank.org/server/api/core/bitstreams/254aba87-dfeb-5b5c-b00a-727d04ade275/content>.
- [4] L. H. Alves Cândido, "Reciclagem de produtos eletroeletrônicos em centros de triagem : proposta de processo", in Int. Symp. Sustain. Des., São Paulo, Brasil, 2009-11-05–06. São Paulo: Universidade Anhembi Morumbi, 2009. Consult. 2023-04-07. [Em linha]. Disponível: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/31164>
- [5] Brasil. (2010-08-02). Lei n.º 12.305, Lei nº 12.305, de 2 de Agosto de 2010. Consult. 2023-03-15. [Em linha]. Disponível: <https://www.lexml.gov.br/urn/urn:lex:br:federal:lei:2010-08-02;12305>

- [6] NatureWorks. "How ingeo is made". <https://www.natureworksllc.com/>.
<https://www.natureworksllc.com/> (consult. 2022-08-29).
- [7] M. M. Silva, "Polylactic Acid/Carbon Nanoparticle Composite Filaments for Sensing", MDPI, vol. 11, n.º 6, 2021, art. n.º <https://doi.org/10.3390/app11062580>. Consult. 2023-04-20. [Em linha]. Disponível: <https://doi.org/10.3390/app11062580>.
- [8] Y. Huang, "Conductive polymer composites from renewable resources: An overview of preparation", Properties, Applications. Polym. : (Basel), vol. 11, n.º 2, 2019, art. n.º <https://doi.org/10.3390/polym11020187>. Consult. 2021-07-03. [Em linha]. Disponível: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30960171/>
- [9] Y. P. Mamunya, "Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders.", Eur. Polym. J., vol. 38, n.º 9, pp. 1887–1897, 2002. Consult. 2022-04-15. [Em linha]. Disponível: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0014305702000642?via=ihub>
- [10] D. Becker, P. Pecharki e C. Dalmolin, "Estudo da morfologia e condutividade elétrica de blendas de poli ácido láctico, polianilina e nanotubo de carbono", in Sic udesc, Florianópolis, Brasil. Florianópolis: Universidade do Estado de Santa Catarina, 2015. Consult. 2022-08-16. [Em linha]. Disponível: https://www1.udesc.br/arquivos/id_submenu/2252/68.pdf
- [11] L. A. Moreira, "Estudo para viabilidade técnica de produção de filamento reciclado de PLA e PET para impressão 3D", Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade de Brasília, Brasília, 2019.

Sinara N T Oliveira

Sinara Nunes Terra de Oliveira é Tecnóloga em Design de Moda pelo SENAC-Fatec/RS, MBA em Gestão de Pessoas pela UGF/DF, Mestranda do PPGDesign, é pesquisadora em Ecodesign no LDSM, Escola de Engenharia e Faculdade de Arquitetura/UFRGS, nas áreas de reciclagem e caracterização de materiais poliméricos condutores.

