

1 2 9 0



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Bárbara dos Santos Correia Alves de Araújo

**AVALIAÇÃO DA AÇÃO ANTIBACTERIANA DE
NANOCOMPÓSITOS PROCESSADOS POR
IMPRESSÃO 3D**

VOLUME 1

Dissertação no âmbito do Mestrado em Engenharia de Materiais orientada pela Professora Doutora Ana Paula da Fonseca Piedade e apresentada do Departamento de Engenharia Mecânica.

Outubro de 2021



Avaliação da ação antibacteriana de nanocompósitos processados por impressão 3D

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais

Antimicrobial activity of nanocomposites processed by 3D printing

Autor

Bárbara dos Santos Correia Alves de Araújo

Orientadora

Professora Doutora Ana Paula da Fonseca Piedade

Júri

Presidente **Doutora Patrícia Freitas Rodrigues**
Investigadora Auxiliar da Universidade de Coimbra

Vogais **Doutora Ana Catarina da Silva Pinho**
Investigadora Auxiliar da Universidade de Coimbra

Orientador **Professora Doutora Ana Paula da Fonseca Piedade**
Professora Auxiliar com Agregação da Universidade de Coimbra

Coimbra, Outubro, 2021

A nossa maior fraqueza está em desistir. O caminho mais certo de vencer é
tentar mais uma vez.

Thomas Edson.

Aos meus pais e irmã.

Resumo

As técnicas de fabrico aditivo (FA) permitem a criação de peças/componentes com geometrias complexas de uma forma mais fácil, com simplicidade e, às vezes, com maior velocidade de produção quando comparada a outros processos convencionais. Uma das técnicas incluídas no FA é a fabricação de filamentos fundidos (FFF), que consiste na extrusão de um material polimérico em várias camadas, recriando as peças 3D anteriormente desenhadas em CAD.

Os dispositivos, peças ou objetos obtidos por esta técnica podem ser utilizados nas mais variadas aplicações em diversos setores industriais como aeroespacial, mecânico, elétrico, automóvel e médico.

Os materiais mais comuns para esta técnica são polímeros termoplásticos e compósitos de matriz polimérica. O reforço pode ser de polímero, metal ou materiais cerâmicos permitindo assim a criação, inovação e melhoria das propriedades dos produtos. Um dos usos da incorporação de nanopartículas metálicas em filamentos poliméricos é fornecer atividade antibacteriana ao compósito.

Nesse contexto, o objetivo principal desta dissertação é avaliar a capacidade antimicrobiana de espécimes impressos, pela técnica de FFF, a partir de filamentos nanocompósitos contendo cobre. Para tanto, foram escolhidos dois filamentos: (i) um com matriz polimérica de poli (ácido láctico), (PLA), termoplástico biodegradável, e outro (ii) com matriz de poliuretano (TPU), termoplástico de alta resistência mecânica e resistência química, mas com ductilidade semelhante à dos elastómeros. Como controlo foram utilizados os mesmos polímeros, porém sem adição de metal. Todos os filamentos e espécimes impressos foram submetidos à caracterização química, morfológica, térmica e microbiana. Os parâmetros de impressão foram otimizados em relação à temperatura de impressão, temperatura da plataforma e velocidade de impressão. Além disso, diferentes geometrias e percentagens de preenchimento foram avaliadas a fim de entender se poderiam ou não influenciar a atividade antimicrobiana.

A principal conclusão deste trabalho é que, embora os filamentos comerciais apresentem alguma atividade antimicrobiana contra *Escherichia coli*, *Pseudomonas*

aeruginosa e *Staphylococcus aureus*, os espécimes impressos não apresentaram atividade antimicrobiana. Este facto deve-se principalmente ao cobre estar presente na superfície dos filamentos comerciais, mas, após a impressão, o elemento metálico está ausente da superfície. Consequentemente, as bactérias não são inibidas no seu crescimento e proliferação, pois o PLA e o TPU não apresentam nenhum risco químico para os microrganismos.

Palavras-chave: Fabrico Aditivo, Fabrico por Filamento Fundido, Polímero, Nanocompósitos, Atividade Antimicrobiana.

Abstract

Additive manufacturing techniques (FA) allow the creation of complex geometries parts/components in an easier, with simplicity and, sometimes, at a higher production speed when compared to other conventional processes. One of the techniques included in the FA is the fused filament fabrication (FFF), which consists of the extrusion of a polymeric material in several layers, recreating the 3D parts that were previously drawn in CAD.

The devices, parts or objects obtained by this technique can be used in the most varied applications and its presence is verified in several industrial sectors such as aerospace, mechanics, electrical, automobile and medical.

The most common materials for this technique are thermoplastic polymers and polymeric matrix composites. The reinforcement can be of polymer, metal or ceramic materials thus allowing the creation, innovation and improvement of the properties of designed products. One of the uses of incorporating metal nanoparticles into polymeric filaments is to provide antibacterial activity to the composite.

In this context, the main objective of this dissertation is to evaluate the antimicrobial capacity of printed specimens, using the FFF technique, from nanocomposite filaments containing copper. For this purpose, two filaments were chosen: (i) one with a polymer matrix of poly(lactic acid), (PLA), biodegradable thermoplastic, and another (ii) with a polyurethane matrix (TPU), thermoplastic with high mechanical strength and chemical resistance, but with a ductility similar to elastomers. As a control, the same polymers were used, but without the addition of metal. All the filaments and printed specimens were subjected to chemical, morphological, thermal and microbial characterization. The printed parameters were optimized regarding the printing temperature and platform temperature, and the printing speed. Also, different geometries and infill percentages of the specimens were chosen in order to understand whether or not they could influence the antimicrobial activity.

The main conclusion of this work is that, although the commercial filaments present some antimicrobial activity against *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* and

Staphylococcus aureus, the printed specimens did not present any antimicrobial activity. This is mainly due to the fact that the copper is present in the surface of the commercial filaments but, after printing, the metallic element is absent from the surface. Consequently, the bacteria are not inhibited to grow and proliferate, as PLA and TPU do not present any chemical hazard for the microorganisms.

Keywords Additive Manufacturing, Fused Filament Fabrication, Polymer, Nanocomposites, Antimicrobial Activity.

Índice

CONTEÚDO

Índice de Figuras	vii
Índice de Tabelas	ix
Simbologia e Siglas	x
Simbologia.....	x
Siglas	x
INTRODUÇÃO.....	1
1. ESTADO DA ARTE	3
1.1. Fabrico Aditivo	3
1.2. A tecnologia FFF	5
1.2.1. A Tecnologia FFF na Indústria.....	7
1.2.2. Principais modos de impressão por FFF.....	9
1.2.3. Parâmetros de impressão	11
1.3. Materiais poliméricos mais utilizados em FFF	13
1.3.1. Propriedades antimicrobianas de materiais processados por FFF	15
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
2.1. Materiais e processamento	17
2.2. Técnicas de caracterização.....	18
2.2.1. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier	18
2.2.2. Microscopia eletrónica de varrimento	19
2.2.3. Análise termogravimétrica	20
2.2.4. Calorimetria diferencial de varrimento.....	20
2.2.5. Teste microbianos.....	21
3. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	22
3.1. Caracterização dos filamentos	22
3.1.1. Caracterização química e morfológica	22
3.1.2. Caracterização Térmica	27
3.2. Caracterização dos provetes impressos.....	30
3.2.1. Caracterização química e morfológica	30
3.2.2. Caracterização térmica	32
3.3. Testes microbiológicos	33
Conclusões.....	36
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Etapas do fabrico aditivo FFF (adaptado) [8]	4
Figura 2 - Esquema do processo FA por FFF (adaptado) [10]	6
Figura 3 - Estágios da técnica FFF (adaptado) [12]	6
Figura 4 - Aplicação do processo FFF em vários setores (adaptado) [16]	8
Figura 5 - Objetos de proteção individual contra a Covid 19, produzidos por FFF (adaptado) [22]	9
Figura 6 - Principais modos de impressão por FFF (adaptado) [6]	10
Figura 7 - Parâmetros de impressão por FFF (adaptado) [29]	11
Figura 8 - Exemplo de várias percentagens dos níveis de enchimento (adaptado) [28]	12
Figura 9 - Estrutura química da unidade estrutural do PLA [37]	14
Figura 10 - Estrutura química da unidade estrutural do ABS [39]	14
Figura 11 - Estrutura química da unidade estrutural da Poliuretana [42]	15
Figura 12 - Diferentes geometrias e percentagens de enchimento dos provetes impressos	18
Figura 13 - Espectros de FTIR de filamentos poliméricos	23
Figura 14 - Análise por SEM-EDS do filamento TPU-Cu: a) micrografia em modo eletrões secundários; b) micrografia em modo eletrões retrodifundidos; micrografia salientando as zonas onde foi feita a análise quantitativa; d) e e) espectros qualitativos dos elementos presentes nas zonas assinaladas a amarelo vermelho na micrografia c)	26
Figura 15 - Análise por SEM-EDS do filamento TPU-Cu: a) micrografia em modo eletrões secundários, mostrando a área em que foram efetuados os mapas de distribuição elementar de carbono b), cobre c) e oxigénio d)	27
Figura 16 - Análise termogravimétrica dos filamentos de PLA com e sem cobre (a) e respetivos gráficos da deriva da perda de massa (b).	28
Figura 17 - Análise termogravimétrica dos filamentos de TPU com e sem cobre (a) e respetivos gráficos da deriva da perda de massa (b).	28
Figura 18 - Eventos térmicos dos filamentos de TPU (a) e PLA (b) analisados por DSC. 29	
Figura 19 - Micografias da superfície dos provetes impressos em TPU-Cu com várias ampliações (a,b e c); d) espectro qualitativo representativo dos elementos químicos na superfície do provete impresso.	31

-
- Figura 20 - Análise DSC de TPU-Cu (a) e PLA-Cu (b) sob a forma de filamento e após impresso..... 32
- Figura 21 - Teste de formação do halo de inibição dos filamentos comerciais com E.coli: a) filamentos sem cobre, TPU-preto e PLA-azul claro; b) filamentos com cobre, TPU-Cu-vermelho e PLA-Cu- azul. Após remoção dos filamentos é visível a formação de zona de inibição (assinalada pelas setas) 33
- Figura 22 - Teste de formação do halo de inibição dos provetes impressos com geometria de poro linear, com 25% (metade superior de cada caixa) e 75% (metade inferior de cada caixa) de enchimento, quando testados com as três estirpes bacterianas. 34

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Principais parâmetros de impressão.	17
Tabela 2 - Identificação dos grupos químicos funcionais dos espectros de FTIR	24
Tabela 3 - Resumo das temperaturas a que ocorrem os eventos térmicos dos filamentos utilizados	29

SIMBOLOGIA E SIGLAS

Simbologia

T_{cc} – Temperatura de Cristalização a Frio

T_g – Temperatura de Transição Vítrea

T_m - Temperatura de Fusão

Siglas

3D – Tri-dimensional

ABS – Copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno

CAD – *Computer aided design*

Cu – Cobre

DO – Densidade ótica

DSC – Calorimetria diferencial de varrimento

DTG – Derivada da curva termogravimétrica

EDS – Espectroscopia de raios X por dispersão de energia

FA – Fabrico aditivo

FFF – Fabrico por filamento fundido

FTIR – Espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier

IR – Radiação infravermelha

PLA – Poli(ácido lático)

SEM – Microscopia eletrónica de varrimento

SLA – Estereolitografia

SLM – Fusão seletiva por laser

SLS – Sinterização seletiva por laser

STL - *Standard triangle language*

TGA – Análise termogravimétrica

TPU – Poliuretana termoplástica

INTRODUÇÃO

A impressão 3D, como vulgarmente é designada a técnica de fabrico por filamento fundido (do inglês, *Fused filament fabrication* - FFF), consiste no fabrico de componentes/dispositivos a partir da extrusão de um filamento, camada a camada, sobre uma plataforma. Esta técnica é uma das tecnologias do fabrico aditivo (FA) com enorme potencial. Com efeito, para além de ser uma das tecnologias mais difundidas do FA, sobretudo devido à simplicidade e baixo custo dos equipamentos, o tempo de produção também é dos mais reduzidos e normalmente não necessita de pós-processamento, ou de muito pouco. Tal como os outros processos de FA permite o fabrico de dispositivos de imensa complexidade geométrica e em multimateriais.

Os dispositivos/componentes/partes obtidos por esta técnica podem ter as mais variadas aplicações e por isso tem sido observada a sua presença em setores industriais variados tais como, aeroespacial, mecânica, elétrica, automóvel e médica.

Os materiais mais utilizados nesta tecnologia são polímeros termoplásticos e compósitos de matriz polimérica, cujo reforço pode ser de metais e até cerâmicos. A incorporação de nanopartículas em matrizes poliméricas permitem a criação de materiais inovadores cujo processamento por impressão 3D é uma mais valia, uma vez que combinam a simplicidade e flexibilidade do processo com a funcionalidade do produto.

A utilização de nanocompósitos tem sempre como finalidade a melhoria das propriedades do dispositivo final, sejam elas óticas, mecânicas, eletrónicas ou antibacterianas. O uso de nanopartículas metálicas é um dos exemplos, pois são usadas, não só para aumentar as propriedades elétricas como também para conferir propriedades antimicrobianas.

A colonização bacteriana e a formação de biofilmes são reconhecidas como questões muito graves em áreas como a medicina, setor alimentar, instrumentos cirúrgicos e tratamento de resíduos. O controlo bacteriano, bem como o uso de superfícies ou materiais biocidas é vista como umas das soluções importantes para o mesmo.

O cobre (Cu) é elemento mineral essencial e amplamente distribuído pela natureza, inclusivamente no nosso organismo onde atua como doador e recetor de eletrões entre os

estados oxidativos Cu (I) e Cu (II). No entanto, a atividade antibacteriana atribuída ao cobre é efetivamente devida aos seus íons. Ou seja, os mecanismos de inibição do crescimento celular, e respetiva letalidade, provêm da toxicidade dos íons cobre quando há a alternância do estado cuproso (Cu (I) ou Cu^+) para cúprico (Cu (II) ou Cu^{2+}).

Neste contexto, o objetivo principal desta dissertação é avaliar a capacidade antimicrobiana de provetes impressos, pela técnica FFF, a partir de filamentos nanocompósitos contendo cobre. Para tal foram escolhidos dois filamentos: (i) um com matriz polimérica de poli(ácido láctico), (PLA), termoplástico biodegradável, e outro (ii) com matriz de poli(uretana) (TPU), termoplástico com alta resistência mecânica e química, mas com ductilidade semelhante aos elastómetros. Como controlo foram usados os mesmos polímeros mas sem a adição de metal.

A presente dissertação apresenta três capítulos principais. No primeiro, é efetuado o estado da arte dos vários tópicos que são desenvolvidos, nomeadamente a tecnologia e os materiais utilizados, bem como a referência a estudos publicados sobre a atividade antimicrobiana de materiais conformados por FFF. No segundo capítulo são descritos os materiais, método de processamento e técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho. Finalmente, no terceiro capítulo são apresentados e discutidos os resultados do trabalho experimental realizado.

1. ESTADO DA ARTE

1.1. Fabrico Aditivo

A procura constante pela diferenciação e pelo progresso intensificam a rivalidade Industrial [1]. Os processos de produção também não são exceção, onde uso de abordagens convencionais, normalmente subtrativa (abordagem *top-down*), acaba por se revelar com limitações, principalmente na falta de complexidade geométrica dos dispositivos ou componentes a produzir e na sustentabilidade da quantidade de matéria prima necessária e na quantidade exagerada de resíduos que produz [2]. As técnicas de fabrico aditivo (do inglês “*Additive Manufacturing*”) (FA), com abordagem *bottom-up*, surgem como uma alternativa capaz de suprir algumas das falhas dos processos convencionais.

FA é a designação genérica dada a um conjunto de técnicas capazes de fabricar objetos tridimensionais, geralmente camada a camada, a partir de dados de modelos tridimensionais (3D) [1, 3]. Estes são produzidos através de *software* CAD (do inglês – *Computer Aided Design*), sendo usualmente o ficheiro convertido para o formato STL (do inglês - *Standard Triangle Language*) [4]. A etapa seguinte consiste no tratamento do ficheiro num programa, que normalmente é específico do equipamento onde vai ser produzido o componente, e que fatia o objeto em planos bidimensionais (2D) [5]. Nesta fase deve ser tida em particular atenção pois neles são definidos os parâmetros tais como a orientação e o posicionamento do objeto, a espessura de cada camada, o tipo de enchimento e respetiva percentagem, e, caso seja necessário, a criação de estruturas de suporte [5].

O processo de fabrico utiliza diferentes tipos de equipamento, e se a tecnologia for a Fabricação por Filamento Fundido (do inglês, *Fused Filament Fabrication-FFF*), que se designam genericamente por impressoras 3D [6]. Independentemente da tecnologia utilizada é essencial a otimização dos parâmetros de impressão, que são sempre influenciados a montante do processo pelo material a utilizar e a jusante pelas características e propriedades que se esperam que o objeto final apresente [1,7]. Por vezes, dependendo da área de aplicação do componente, o mesmo pode ser submetido a pós-processamento, tal

como o polimento e a cura[8]. A figura 1 apresenta as principais etapas associadas ao FA, sendo exemplificado o processo de FFF anteriormente [8].

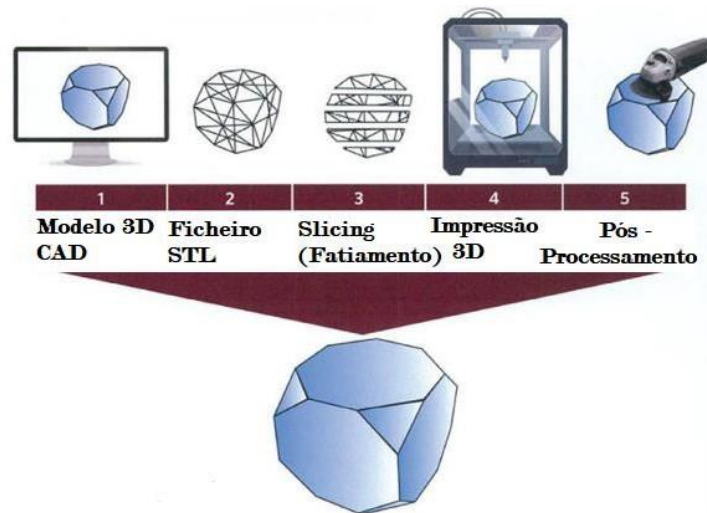


Figura 1 - Etapas do fabrico aditivo FFF (adaptado) [8]

São vários os processos que podem ser utilizadas em FA, a saber: a fotopolimerização, o jato de material, o jato de aglomerante, a extrusão de materiais, a fusão em camada de pós, a laminação de material e a deposição direta de energia [8].

A fotopolimerização consiste no uso de um fotopolímero no estado líquido, que se encontra dentro de uma cuba, e é seletivamente fotopolimerizado através de ativação por luz. A tecnologia mais usada é a estereolitografia (SLA) que utiliza ceras e resinas polimerizáveis por UV, que podem ou não ser reforçados com materiais cerâmicos [3,6].

No jato de material é elaborada uma estrutura 3D a partir de jatos de material, num processo semelhante aos das impressoras de jato de tinta, sendo os materiais mais usados ceras e resinas tratáveis por UV ou por calor [6]. O FA por jato é uma técnica semelhante à anterior, mas onde é depositado um material aglomerante que é espalhado, em locais definidos para a união de materiais em pó. Pode ser utilizado para a produção de objetos em compósitos poliméricos, normalmente reforçados com materiais cerâmicos ou metálicos [6,7].

No caso da extrusão de materiais, estes são conseguidos por modelagem do material através de bico de extrusão onde se inserem materiais termoplásticos ou compósitos

poliméricos. A técnica mais utilizada é a FFF que será abordada em maior detalhe num dos subcapítulos seguintes [7].

As designações de fusão em camada de pós incluem, essencialmente, os seguintes processos: sinterização seletiva por laser (do inglês- *Selective Laser Sintering* - SLS), mais utilizada em polímeros termoplásticos; nas técnicas de fusão seletiva a laser (do inglês – *Selective Laser Melting* - SLM) e de fusão por feixe de elétrons (do inglês – *Electron Beam Melting* - EBM) apenas são usados metais [6].

A laminação de material é um tipo de FA onde as folhas de material metálico ou polimérico termoplástico, são ligadas a fim de formar um objeto por através de fabricação por camadas [6].

Por fim, no que diz respeito à deposição direta de energia apenas podem ser usados metais, pois utiliza energia térmica muito colimada e focada de modo que os materiais sejam fundidos enquanto depositados[6]. A fonte de energia pode ser laser ou feixe de elétrons [6].

Com a variedades de tecnologias bem como os materiais a usar fazem com o fabrico aditivo ofereça uma alta gama de vantagens não só pela grande empregabilidade destas técnicas em vários setores industriais, mas também pela boa adaptação á complexidade geométrica e á sua personalização[9]. Torna-se possível a aplicação de produtos mais leves, produtos multimateriais, produtos ergonómicos com ciclos de produção mais curtos e eficientes o que torna o processo mais sustentável e com um custo menos elevado[9].

1.2. A tecnologia FFF

O presente trabalho irá usar como técnica o FFF que se inclui nos processos de extrusão de materiais [6,8]. Nesta técnica, são utilizados principalmente polímeros termoplásticos sob forma a forma de filamento. Este é inserido no sistema e empurrado por um mecanismo de rotação com o auxílio de um rolamento, que faz parte da engrenagem conectada ao motor[10].

O filamento é aquecido até atingir a sua temperatura de fusão (semi-cristalinos) ou acima da temperatura de transição vítrea (amorfos). Em qualquer um dos casos a temperatura deve permitir que o polímero atinja um estado de viscosidade adequada para ser depositado, a partir do bico de extrusão, camada a camada sobre uma plataforma, que pode ou não ser aquecida [3]. A figura 2 esquematiza o processo de impressão por FFF.

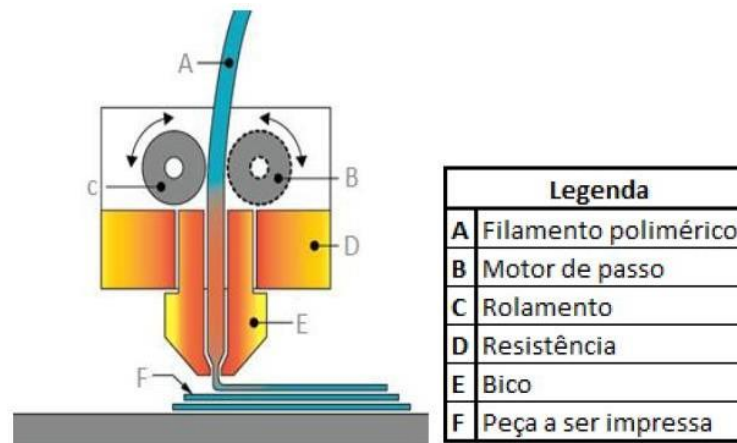


Figura 2 - Esquema do processo FA por FFF (adaptado) [10]

Considerando a complexidade geométrica de algumas peças, por vezes pode ser necessário o uso de materiais ou estruturas de suporte, que podem ser removidas mecânica ou quimicamente no final do processo [11,12]. A figura 3 esquematiza algumas das etapas necessárias para a produção de objetos 3D.

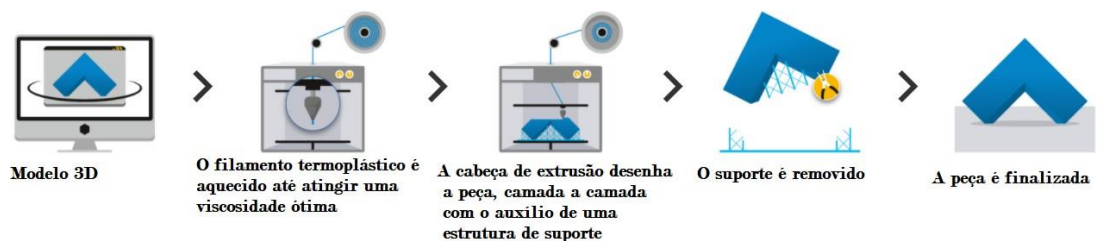


Figura 3 - Estágios da técnica FFF (adaptado) [12]

O FFF é uma técnica muito flexível, pois permite a conjugação e otimização de uma série de parâmetros de impressão que permitem o fabrico de dispositivos, com a possibilidade de alterar o design e efetuar a sua personalização [13]. Além das variedades de polímeros termoplásticos capazes de ser processados por esta técnica, a inovação ao nível dos equipamentos, ou seja, da tecnologia já permite a impressão de multimateriais [13].

Como o FFF é das técnicas mais fáceis de operar e a que apresenta dos mais baixos custos ao nível dos equipamentos, acabada por ser a mais usada e difundida [8]. Para além das vantagens anteriormente referidas é de salientar que em termos ambientais não há desperdícios de material, cerca de 97% do filamento fica incorporado no objeto fabricado, e também produz pouca ou nenhuma quantidade de resíduos [3].

1.2.1. A Tecnologia FFF na Indústria

A tecnologia de impressão 3D tem revolucionado vários setores da indústria, não só na criação de protótipos mas também pela produção de componentes utilizados em aplicações reais com geometrias complexas [2,14].

Tal permite, não só a personalização de dispositivos, mas também a produção de componentes de acordo com as especificações de cada cliente, que por vezes é envolvido no próprio processo de design [15,16].

Por estes e outros motivos, a impressão 3D é cada vez mais procurada por vários setores industriais, tal como pode ser observado na Figura 4 [15,17,18,19].

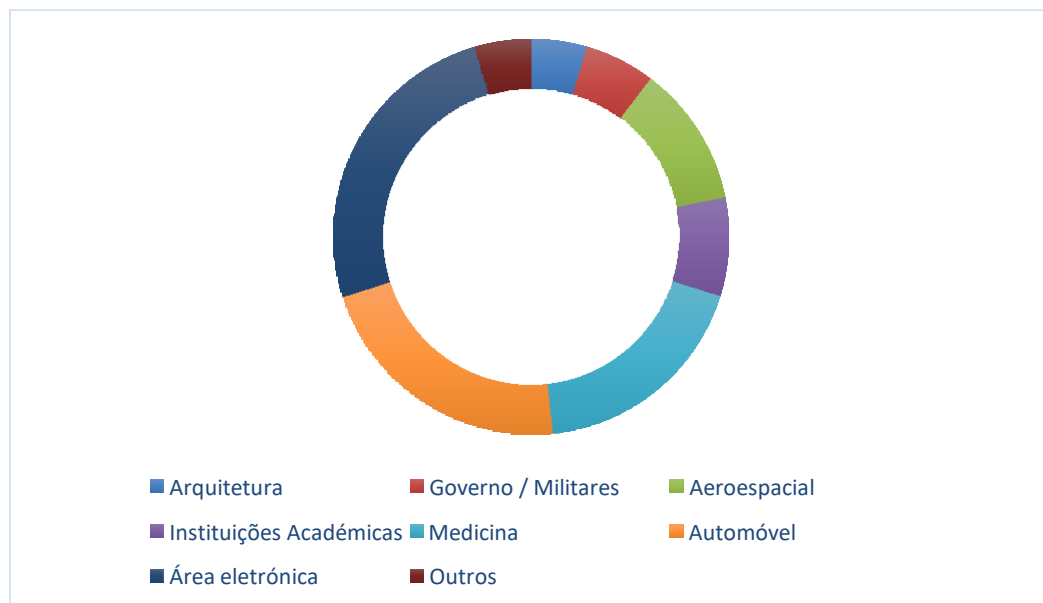


Figura 4 - Aplicação do processo FFF em vários setores (adaptado) [16]

O uso de impressoras 3D, no âmbito da medicina, começa a ser comum para o fabrico de implantes dentários, *scaffolds* simples e para a libertação de fármacos, protótipos de órgãos, incluindo válvulas, e também como próteses ósseas [14,16,17,20].

No ramo automóvel o FFF é usado para produção de peças estruturais, no design de componentes de interiores e até em ferramentas de montagem [18,21]. Na área aeroespacial as aplicações são semelhantes às do ramo automóvel [18].

Como se pode constatar, o fabrico aditivo, mais propriamente a técnica de FFF, consegue estar presente em praticamente todos os setores [2]. A capacidade de adaptação e versatilidade do processo tornou-se ainda mais evidente durante a pandemia Covid 19. Com efeito, dos dispositivos utilizados para proteção individual, excluindo, vestuário foram fabricados por esta tecnologia. Na figura 5, são dados alguns exemplos tais como válvulas de oxigénio, dispositivos para abertura para portas, máscaras faciais, suportes de viseiras e cotonetes nasais [2,22].

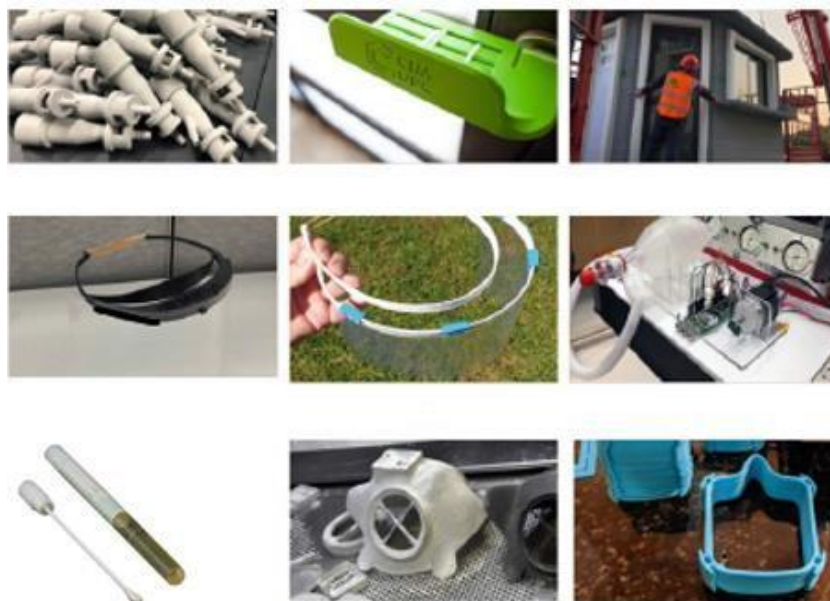


Figura 5 - Objetos de proteção individual contra a Covid 19, produzidos por FFF (adaptado) [22]

1.2.2. Principais modos de impressão por FFF

A técnica de FFF pode ser efetuada de modos distintos dependendo do tipo ou adaptação de impressora a usar [23,24]. Um dos exemplos é o facto de as impressoras 3D poderem ter mais do que uma cabeça de extrusão. Na literatura são reportadas impressoras 3D que podem chegar até 5 cabeças de extrusão, no entanto as mais comuns têm uma ou duas cabeças de extrusão[25].

As três variantes mais comuns de impressão 3D são: o método de cabeça de extrusão única, método pioneiro e mais tradicional; o método de impregnação do bico da extrusora; e a impressão a partir de múltiplas cabeças de extrusão (Figura 6) [6,24,26,27].

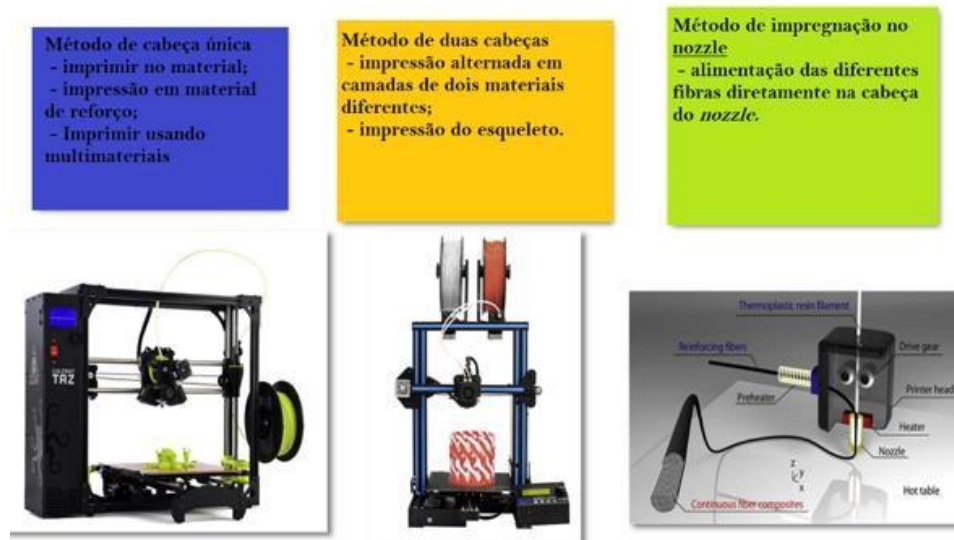


Figura 6 - Principais modos de impressão por FFF (adaptado) [6]

O modo de impressão com cabeça de extrusão única só permite o processamento de apenas um tipo de material polimérico [6]. Para que haja a possibilidade de impressão de multimateriais é necessária uma interrupção predefinida da impressão de modo a ser praticável a alteração do filamento (uso outro material) [6]. Por esta tecnologia há uma maior perda de tempo não só pelas pausas necessárias, mas também pela limpeza do bico de extrusão [7].

O método de impregnação do bico da extrusora, consiste na alimentação de diferentes fibras diretamente no bico de extrusão [6]. Pelo facto de os equipamentos não possuírem cabeças de extrusão independentes, este método acaba por limitar as escolhas dos materiais [6]. Quando se opta por esta técnica devem ser escolhidos materiais com temperaturas de processamento idênticas, para que a adesão entre os materiais ser maximizada. Como vantagem apresenta tempos de processamento inferiores ao método tradicional [24,28].

O método de impressão a partir de duas (ou mais) cabeças de extrusão permite ultrapassar alguns dos problemas descritos. Como os equipamentos possuem cabeças de extrusão independentes, é possível o fabrico de objetos a partir de polímeros, ou compósitos de matriz polimérica, distintos [27]. A escolha de materiais similares deixa de ser um requisito, sendo exequível a impressão de materiais não só com temperaturas de processamento diferentes, mas também com propriedades distintas (materiais dissimilares) [28].

Também é possível a impressão de um só material sendo a segunda extrusora usada para imprimir estruturas de suporte que são retiradas no final do processo [28]. A gama de polímeros disponíveis tem vindo e continua a crescer o que permite também alargar a gama de aplicações para os dispositivos e componentes fabricados por FFF [28].

1.2.3. Parâmetros de impressão

O sucesso da impressão, da obtenção das propriedades desejadas, bem como da qualidade do objeto impresso estão inteiramente relacionados com os vários parâmetros de impressão (Figura 7) [22,29].

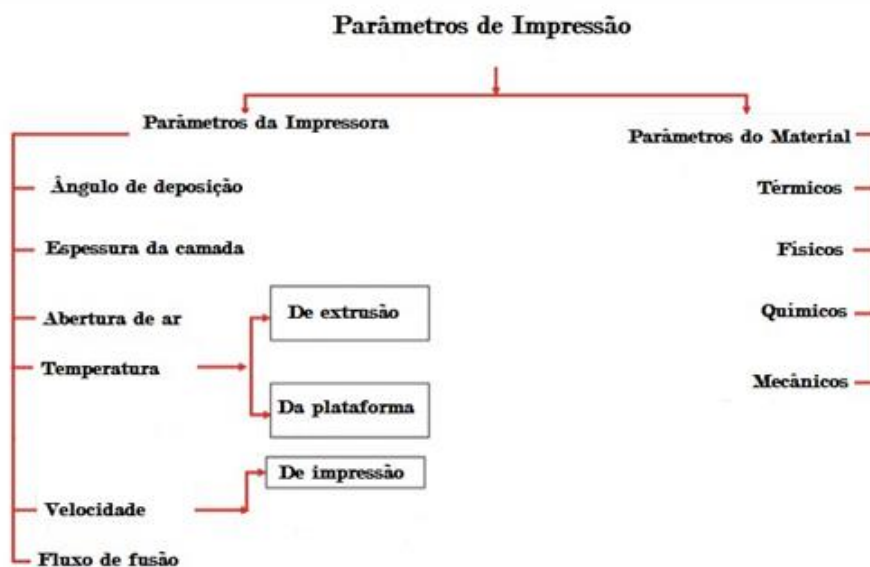


Figura 7 - Parâmetros de impressão por FFF (adaptado) [29]

Estes normalmente são regulados pelo utilizador durante o processamento do ficheiro de extensão STL no programa que efetua o fatiamento em secções 2D [2]. Para que a escolha destes parâmetros seja feita do modo mais informada possível, também as propriedades do material a ser processado devem ser conhecidas, podendo este conjunto de propriedades ser designado como parâmetros do material[2].

As configurações da impressora devem estar sempre em conformidade com o material, com o modelo da peça o diâmetro do filamento e, obviamente, com o tipo de impressora a usar [2]. A espessura de cada camada é definida através do corte virtual efetuado no pré-processamento da impressão do ficheiro STL e pode variar de alguns micrómetros a alguns milímetros [2].

As propriedades com influência no comportamento estrutural do objeto impresso são fortemente dependentes do tipo e da percentagem da densidade de enchimento (Figura 8) [22]. Estes caracterizam o modo e a quantidade com que o material preenche a área do interior da peça, podendo variar de nulo (0%) a total (100%) [22].



Figura 8 - Exemplo de várias percentagens dos níveis de enchimento (adaptado) [28]

Relativamente ao ângulo de deposição, este é definido entre o eixo do XX' e o material depositado, e pode variar entre 0° e 90° [2]. Certas características/propriedades da peça impressa, tais como a rugosidade e as propriedades mecânicas, são dependentes do valor deste parâmetro [30].

A velocidade de impressão é conferida às cabeças de extrusão nos eixos dos XX' e YY' , e deve ser normalizada com a velocidade com que o filamento é alimentado para o bico de extrusão, por forma a que não exista nem excesso nem escassez de material extrudido durante a impressão [22,31,32].

Quanto às temperaturas da extrusora e da plataforma, estas devem ser adaptadas e adequadas aos materiais selecionados [32]. A sua otimização é necessária para melhorar a adesão na impressão (não só entre camadas como também da peça à plataforma) bem com a minimização de defeitos causados por falhas durante a impressão [2]. Dependendo do material a ser processado, pode ser necessário ativar as ventoinhas para refrigerar e permitir uma solidificação mais rápida [22].

No que diz respeito às características/propriedades do material, as propriedades térmicas irão definir diretamente as temperaturas de extrusão e da plataforma e, indiretamente, a velocidade de impressão [2]. A natureza química do material, determina sobretudo a percentagem de aditivos adicionados ao polímero e o modo em como podem, eventualmente, alterar as suas propriedades [2]. No que respeita as propriedades mecânicas, como a resistência à tração e o módulo de elasticidade, têm sobretudo influência na escolha da velocidade de impressão e de alimentação do filamento [2].

Existem também outras causas que podem influenciar a qualidade final e as propriedades da peça impressa, tal como o tipo de impressora: se aberta ou fechada [33].

1.3. Materiais poliméricos mais utilizados em FFF

Atualmente existe uma grande variedade de materiais disponíveis e economicamente viáveis que podem ser utilizados para impressão 3D [8]. Os materiais mais utilizados são os polímeros termoplásticos. Neste tipo de materiais as cadeias poliméricas

são unidas por forças de ligação secundárias, e, por esse motivo, fáceis de quebrar através da energia térmica [9,34]. São recicláveis e podem ser reprocessados algumas vezes, sem que haja perda significativa de propriedades mecânicas [34]. O facto da maioria destes materiais terem baixo custo comercial, faz com sejam materiais bastante utilizados [34]. Os termoplásticos mais referenciados na literatura para utilização em FFF são o poli(ácido láctico) (PLA), o copolímero acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), e o termoplástico poliuretano (TPU) [31], [35].

O PLA é um termoplástico produzido por policondensação ou por polimerização por abertura de anel [36]. A figura 9 apresenta a estrutura química do PLA [37].

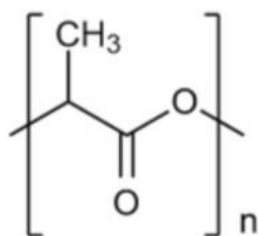


Figura 9 - Estrutura química da unidade estrutural do PLA [37]

Devido às suas propriedades de biocompatibilidade e de biodegradação, o PLA é bastante utilizado em vários setores, principalmente na área da medicina, por exemplo na produção de *scaffolds* (estruturas) ou sistemas para a libertação de fármacos [38].

O ABS é um copolímero amorfo que é obtido através da polimerização de acrilonitrilo e estireno na presença de butadieno (Figura 10)[39].

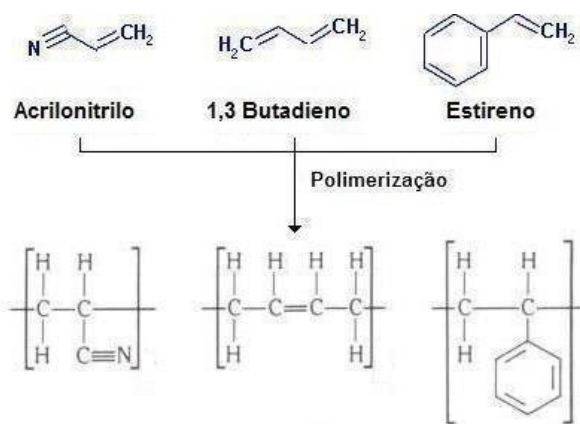


Figura 10 - Estrutura química da unidade estrutural do ABS [39]

O ABS é um polímero definido por 3 propriedades principais; a rigidez, a resistência ao impacto e resistência térmica, o que implica a sua grande utilização e o facto de ser considerado material de referência [31].

A TPU está inserida na categoria dos filamentos flexíveis ou também chamados de elastómeros termoplásticos [40]. É um copolímero em bloco feito de regiões não polares longas que deslizam umas nas outras o que proporciona a flexibilidade, quanto as regiões polares, são curtas estas cristalizam o que torna a estrutura definida [41]. Estas características conferem ao material a possibilidade de desfazer as ligações físicas, por meio de um solvente ou por ação de temperatura permitindo o seu reprocessamento [41]. A estrutura química da TPU é formada a partir de três componentes básicos: um polioliol de cadeia longa, um diisocianato e um diol de cadeia curta, como se pode ser pela figura 11 [27,42].

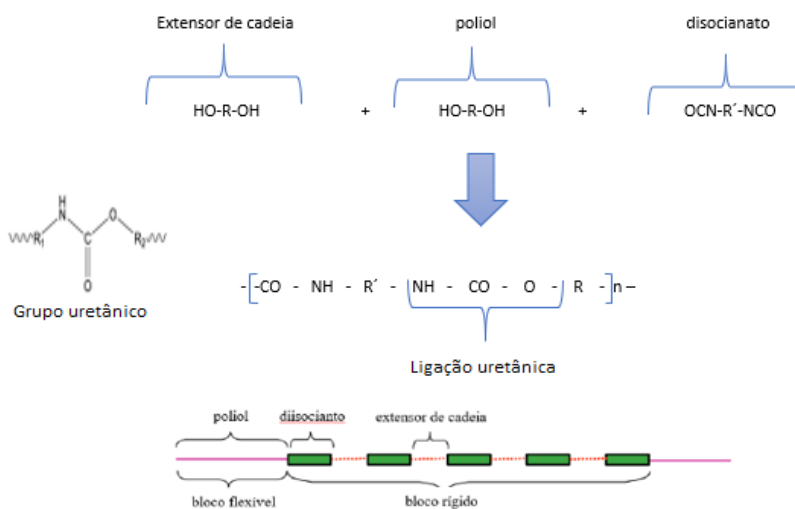


Figura 11 - Estrutura química da unidade estrutural da Poliuretana (adaptado) [41]

É um material que apresenta boa resistência á abrasão, ao desgaste e ao impacto onde mostra uma grande alongação antes da rotura, possui também alta resistência química no que diz respeito a solventes, óleos e até á água [43]. É bastante usado para a confeção de peças esponjosas, como acentos de carros cadeiras entre outro e como tem a vertente de ser biocompatível é também utilizado em áreas de saúde principalmente em tecidos humanos [41,44].

1.3.1. Propriedades antimicrobianas de materiais processados por FFF

O uso de compósitos reforçados com nanomateriais na impressão 3D tem também conhecido um incremento exponencial devido á utilidade que oferecem, sobretudo em termos de propriedades específicas [45]. As inserções de nanopartículas de cobre em filamentos de polímeros termoplásticos permitem que os compósitos resultantes sejam

utilizados como agentes antibacterianos [46]. A sua atividade bactericida acontece por meio de interação biomolecular, ou seja, os íons de cobre, sobretudo Cu^{2+} , conseguem penetrar na célula bacteriana e provocar alteração na síntese proteica, podem promover a degradação do DNA bacteriano e induzir a morte celular [47,48].

Este tipo de materiais veio beneficiar muito a área da saúde, não só em utensílios médicos como bandejas, torneiras, maçanetas, barras de proteção, mas também como dispositivos de reconstrução como próteses, reparação de ossos infetados e tecidos [48].

Na literatura encontram-se descritos compósitos de matriz polimérica com nanopartículas de cobre que são capazes de remover, em horas, 99,9% de bactérias patogênicas tais como *Staphulococcus*, *Escherichia coli*, *Listeria Monocutogenes*, *Salmonella entérica* e *Legionella pneumophila* entre outras [16,48,49].

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a atividade antibacteriana de dois filamentos diferentes, sendo os dois nanocompósitos de cobre e matriz termoplástica; um de PLA e outro de TPU [47].

Estes dois materiais foram selecionados devido às suas propriedades pois o PLA é biodegradável, um dos polímeros mais utilizado para aplicações biomédicas, servindo como material de referência [45]. A TPU, como referido anteriormente, apresenta compatibilidade celular, grande flexibilidade, resistência química, à abrasão, ao desgaste e à tração e é também bastante usado para dispositivos médicos [47]. O comportamento antibacteriano será também comparado com os mesmos materiais, mas sem o reforço de nanopartículas de cobre.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais e processamento

No âmbito da presente dissertação foram estudados dois compósitos de matriz polimérica com nanopartículas de cobre, a saber: o poli(ácido lático) (PLA) e a poliuretana termoplástica (TPU) fornecido pela Filment2Print, Espanha. Ambos os filamentos possuem um diâmetro de 1,75mm. Os mesmos polímeros foram também utilizados, mas sem o reforço de nanopartículas, tendo sido fornecidos pela empresa BeeVeryCreative, Portugal, ambos com diâmetro igual aos filamentos nanocompósitos.

Os principais parâmetros de impressão utilizados no processamento dos filamentos estão sumariados na tabela 1. A figura 12 apresenta os diferentes tipos de geometria e de percentagens de enchimento utilizados neste trabalho.

Tabela 1 - Principais parâmetros de impressão.

Filamento	Temperatura impressão (°C)	Temperatura Plataforma (°C)	Velocidade impressão (mm/s)
TPU	220	70	25
TPU_Cu	220	70	25
PLA	210	50	50
PLA_Cu	210	50	50

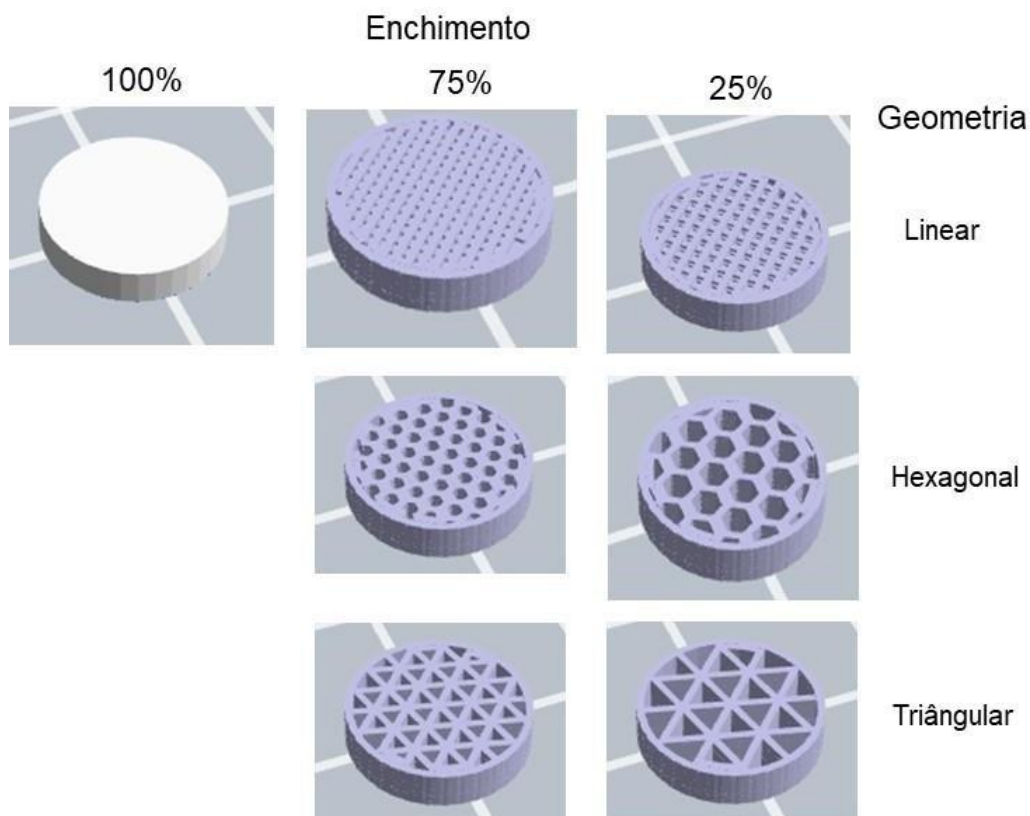


Figura 12 - Diferentes geometrias e percentagens de enchimento dos provetes impressos

2.2. Técnicas de caracterização

2.2.1. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (do inglês, *Fourier transform infrared spectroscopy* – FTIR) é uma técnica rápida, com pouca preparação de amostra, que permite a identificação dos grupos químicos dos materiais orgânicos [50]. Para tal, a amostra é sujeita a radiação infravermelha (IR) que induz diferentes tipos de vibração, para números de ondas específicos, nos grupos químicos [51,52]. As diferentes ligações absorvem frequências diferentes, o que induz a presença de picos para valores de número de onda específicos, permitindo identificar os grupos químicos por comparação com valores tabelados [52].

Neste trabalho, os espectros de infravermelho dos filamentos foram efetuados a 20°C, com recurso a um espectrómetro FTNIR/MIR (PerkinElmer, modelo Frontier) equipado com um acessório de reflexão total atenuada (do inglês, Attenuated total reflectance – ATR), um detetor FR-DTGS e um divisor de feixe de KBr. A aquisição de dados foi conduzida com uma resolução de 4 cm⁻¹, 16 interferogramas de acumulação e força constante de 80 N. O módulo ATR universal com cristal diamante/ZnSe utilizado foi também fornecido pela PerkinElmer.

2.2.2. Microscopia eletrónica de varrimento

A microscopia eletrónica de varrimento (do inglês, Scanning Electron Microscopy-SEM) permite a observação e caracterização da morfologia de materiais heterogêneos orgânicos e inorgânicos sendo observadas as superfícies à escala nanométrica nm, e micrométrica µm [53].

As informações conseguidas por esta técnica são apresentadas como micrografias, cuja resolução depende da afinação dos parâmetros e do tipo de sinal observado, produzidos a partir da interação do feixe de elétrons com a amostra [53]. A interação ocorre dentro de um volume de excitação na superfície em análise [53]. A profundidade desse volume está dependente da composição sólida da amostra, da energia do feixe incidente e do ângulo incidente [53].

As amostras foram analisadas pelo microscópio eletrónico de varrimento ZEISS do modelo, MERLIN61-50, com uma voltagem de aceleração compreendida num intervalo de 1 a 5 kV dependendo do tipo de análise a efetuar: elétrons secundários para as micrografias e energia de raios X para a análise qualitativa da composição química.

Este último tipo de caracterização é efetuada pela espectroscopia de dispersão da energia dos raios X (do inglês, Energy dispersive X-ray spectroscopy- EDS) que é uma técnica analítica que efetua a caracterização da análise elementar química, com base nos raios X característicos emitidos pela amostra [54]. A partir desta técnica é possível a identificação de todos os elementos da tabela periódica com a exceção do Hidrogénio (H), Hélio (He) e Lítio (Li), devido aos limites associados à emissão de raios X por estes elementos [54].

2.2.3. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (do inglês, thermogravimetric analysis – TGA) é uma técnica que avalia a perda de massa de uma amostra, em função da temperatura, o que permite estudar a estabilidade térmica do material [55].

A primeira derivada do sinal obtido por TGA (do inglês, derivative thermogravimetry – DTG) consiste na derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) [55]. As curvas DTG permitem identificar com exatidão, as temperaturas características correspondentes ao início e ao instante em que a velocidade de reação é máxima, e os picos de reação neste método são mais visíveis e mais fáceis de serem distinguidos e identificados [56].

No presente trabalho foi utilizado o equipamento TGA Q500 V20.13 da TA instruments, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, começando nos 25 °C até chegar ao 600 °C, sob um fluxo constante de azoto de 50ml/min.

Os resultados foram analisados com recurso ao software TA Instruments Universal Analysis 2000 (versão 4.5A), fornecido pelo fabricante.

2.2.4. Calorimetria diferencial de varrimento

A calorimetria diferencial de varrimento (do inglês, differential scanning calorimetry – DSC) é uma técnica que utiliza um equipamento capaz de quantificar a energia envolvida nas alterações estruturais que ocorrem devido ao aquecimento de um material. É uma técnica termoanalítica na qual as variações da entalpia da amostra são estudadas com o uso de material de referência termicamente inerte, enquanto ambos são submetidos a um programa de temperatura controlada [55]. Pelo perfil registado do fluxo de calor, em função da temperatura, é possível caracterizar a reação como exotérmica ou endotérmica sendo indicados eventos térmicos como as temperaturas de transição vítrea (do inglês, glass transition temperature - Tg), de cristalização a frio (do inglês, temperature of cold characterization -Tcc) e de fusão (do inglês, melting temperature - Tm) [57].

A fim de serem caracterizados as temperaturas características, no presente estudo foi usado o equipamento DSC Q100 V9.9 da TA instruments, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e com fluxo de azoto constante de 50 ml/min. O intervalo de temperaturas para

os diferentes filamentos (PLA e TPU com e sem nanopartículas de Cu), correspondendo a -80 até 300°C.

2.2.5. Teste microbianos

A finalidade destes testes consiste em avaliar se as bactérias em estudo são ou não sensíveis aos materiais em estudo. O teste efetuado foi em meio sólido permitindo aferir a sensibilidade através da formação de um halo inibitório [58]. Assim, existe uma relação entre a dimensão do halo de inibição, ou seja, quanto maior o diâmetro do halo, melhor é a potencialização do material [58].

Existem vários meios de cultura mediante o tipo de bactérias a serem testados. Neste caso, foi usado o seguinte método experimental, com os filamentos de matriz poliméricas com e sem nanopartículas de cobre, antes e depois de impressos:

Com cada um dos pré-inócuos de *Pseudomonas aeruginosa* (*P.aeruginosa*) e *Escherichia coli* (*E.coli*) foi efetuada uma suspensão em solução de NaCl 0,85% (p/v), com uma densidade ótica (DO) de DO=0,5 na escala de McFarland, e 100 µl foram inoculados em caixas de Petri com meio Luria Bertani (LB) sólido, previamente esterilizados. As superfícies de interesse foram colocadas em contato com o meio inoculado e as caixas de Petri incubadas durante 24 horas a 37°C. Ao fim deste tempo as caixas foram observadas para aferir da existência ou não do halo de inibição.

O meio LB sólido contém os seguintes reagentes (peso por cada 100 ml de volume final): ágar bacteriológico (1,5 g); NaCl (1,0 g); extrato de fermento (0,5 g) e triptona (1,0 g).

3. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados da caracterização dos filamentos poliméricos bem como dos provetes impressos.

3.1. Caracterização dos filamentos

3.1.1. Caracterização química e morfológica

Os filamentos foram adquiridos comercialmente e nenhuma informação é fornecida pelo fabricante quanto à composição química dos mesmos, exceto qual o polímero base na sua constituição. A análise visual dos filamentos torna evidente, pela cor que apresentam, que se trata de filamentos de plásticos (polímero + aditivo) que contém, para além do polímero, pelo menos um corante ou pigmento como aditivo. Por forma a observar se a junção de aditivos não induz a presença de grupos químicos funcionais, para além dos expectáveis pertencentes ao polímero, foi efetuada uma caracterização química por FTIR (Figura 13).

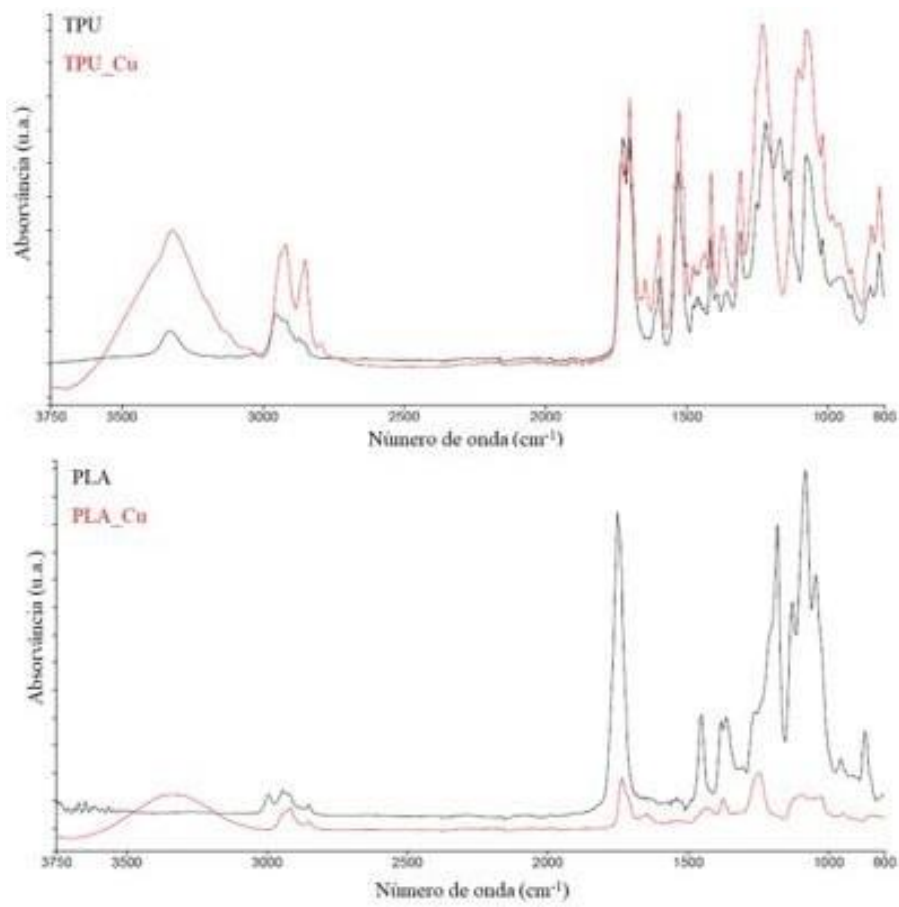


Figura 13 - Espectros de FTIR de filamentos poliméricos

Para confirmar se houve algum tipo de adição ao filamento pelo fornecedor e para determinar os grupos funcionais de cada material bem como a sua composição química, os filamentos foram analisados por FTIR.

A análise dos quatro tipos de filamentos utilizados foi efetuada pela comparação com os resultados reportados na literatura (Tabela 2).

Tabela 2 - Identificação dos grupos químicos funcionais dos espectros de FTIR

Banda (cm^{-1})	Identificação	Polímero	Ref.
3330	N-H, vibração de alongação da uretana	TPU	[59]
2923-2852	CH ₂ , vibração de alongação assimétrica e simétrica	TPU	[60]
2922	C-H, vibração de alongação	PLA	[60]
1736	C=O, vibração de alongação	PLA	[61]
1733-1701	C=O, (da ligação uretana) vibração de alongação	TPU	[49]
1596	Acoplamento das vibrações do grupo C-N ao N-H do grupo -(CO-NH)-	TPU	[49]
1527	N-H, vibração de flexão	TPU	[49]
1453 – 1411	CH ₂ , deformação simétrica	TPU	[49]
1436	C-H, vibração de alongação	PLA	[60]
1376	C-H, vibração de alongação	PLA	[60]
1310	C-N, vibração de alongação	TPU	[49]
1250	C-O-C, vibração de alongação assimétrico	PLA	[61]
1220	-C-O-C, vibração de alongação	TPU	[49]
1097	C-O, vibração de alongação	PLA	[61]

Deve ser considerado que não é expectável que a adição de Cu aos polímeros TPU e PLA vá induzir o aparecimento de bandas adicionais, devido à ligação metálica característica deste elemento.

No caso dos filamentos TPU e TPU-Cu, é possível observar a presença de grupos funcionais característicos deste polímero. Os picos de absorção atribuídos às vibrações de alongamento N-H na gama dos 3330 cm^{-1} , que estão relacionadas com a presença de ligações de hidrogénio entre os grupos éster macrodiol (C=O) [59]. Os picos entre 2923 e 2852 cm^{-1} correspondem a vibrações de alongação simétricas e assimétricas dos grupos

CH₂ alifáticos [59]. Os picos registados na faixa de 1733-1701 cm^{-1} , correspondem ao

alongamento da ligação C=O. Os picos característicos do alongamento C-N são visíveis a 1596 cm^{-1} [59]. As bandas a 1310 cm^{-1} são características das vibrações de alongamento

C-N e, as bandas a 1220 cm^{-1} correspondem às vibrações de alongamento C-O-C em ésteres e éteres, respectivamente [60].

Relativamente aos espectros dos filamentos PLA a vibração de alongamento de C=O está situada a 1736 cm^{-1} consequência da ligação éster do grupo carbonílico [61]. No intervalo de 1250 e 1097 cm^{-1} são atribuídas as vibrações de alongamento C-O-C e C-O[62]. Os picos correspondentes à deformação simétrica e assimétrica da ligação C-H dos grupos CH_3 aparecem a 1436 e a 1376 cm^{-1} . Por fim o pico a 2922 cm^{-1} corresponde ao alongamento da ligação C-H [62].

A caracterização por FTIR apenas evidenciou os picos característicos dos grupos químicos de cada polímero base, não sendo evidente a presença de outros grupos químicos distintos que pudessem indicar a presença de compostos químicos de aditivos. Estes, estão presentes em quantidades reduzidas, ou apresentam os mesmos grupos químicos funcionais do que os polímeros aos quais foram adicionados.

A análise morfológica dos filamentos contendo cobre foi efetuada por SEM. O equipamento utilizado possui detetor de energia dos raios X emitidos, pelo que foi também efetuada uma análise semi-quantitativa dos elementos químicos presentes, bem como mapas de distribuição elementar para tentar perceber a distribuição do elemento metálico nos filamentos.

A Figura 14 apresenta as micrografias da análise por SEM bem como os espectros das análises qualitativas efetuadas em áreas distintas do filamento de TPU-Cu. As observações efetuadas para o filamento PLA-Cu são em tudo semelhantes às resultantes do estudo do TPU-Cu, razão pela qual não são aqui mostradas.

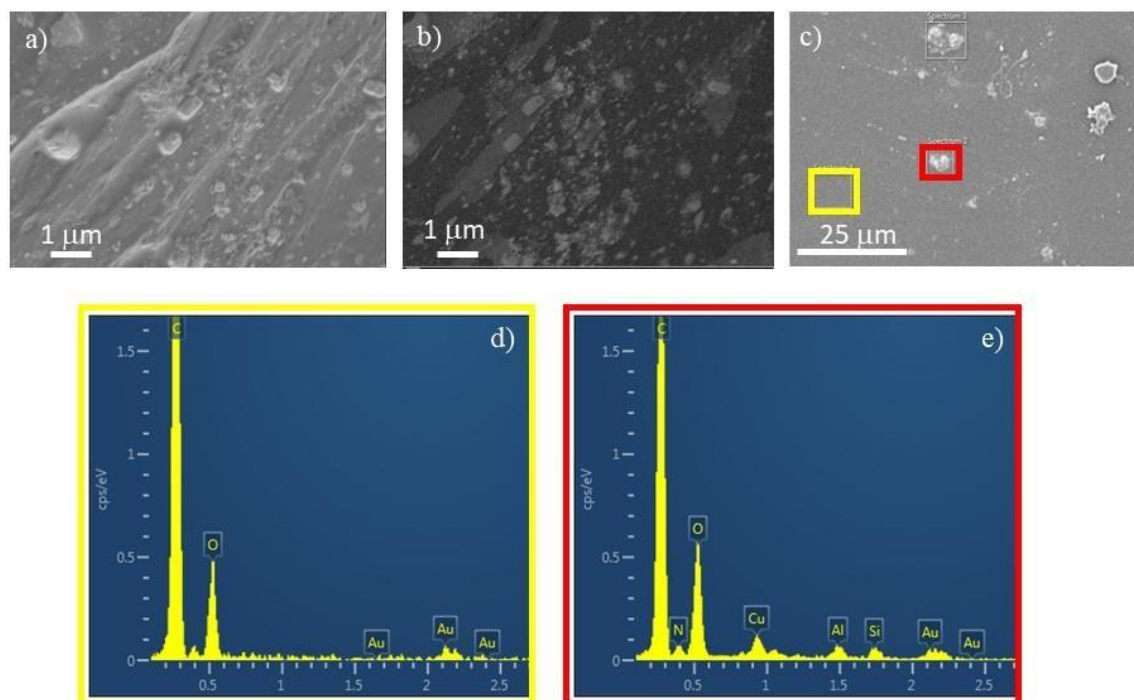


Figura 14 - Análise por SEM-EDS do filamento TPU-Cu: a) micrografia em modo eletrões secundários; b) micrografia em modo eletrões retrodifundidos; micrografia salientando as zonas onde foi feita a análise quantitativa; d) e e) espectros qualitativos dos elementos presentes nas zonas assinaladas a amarelo vermelho na micrografia c)

Os mapas de distribuição elementar dos elementos identificados nos espectros qualitativos da zona com cobre estão representados na Figura 15.

A análise da figura 14 permite concluir que o cobre não se encontra uniformemente distribuído na superfície do filamento. É também possível observar, na micrografia por eletrões retrodifundidos onde o cobre aparece em cinza claro, que, ao contrário do publicitado pelo fornecedor, as partículas do metal não têm dimensões nanométricas. Com efeito, devido a uma possível aglomeração, os tamanhos das partículas de cobre são de dimensões micrométricas.

A figura 15 evidencia que nos locais onde temos maior concentração de cobre (zona a vermelho mais intenso na figura 15(c)) temos também uma maior concentração de oxigénio. Tal facto aponta para a oxidação das partículas de cobre que se encontram à superfície do filamento.

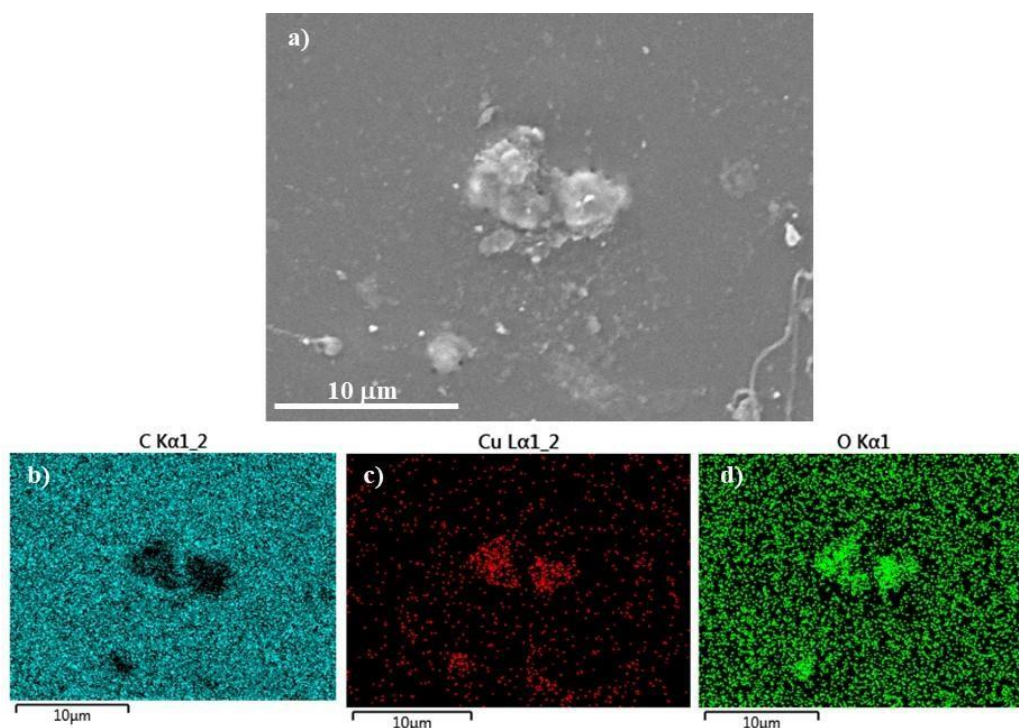


Figura 15 - Análise por SEM-EDS do filamento TPU-Cu: a) micrografia em modo elétrons secundários, mostrando a área em que foram efetuados os mapas de distribuição elementar de carbono b), cobre c) e oxigênio d)

3.1.2. Caracterização Térmica

A caracterização por TGA permite avaliar a estabilidade térmica dos filamentos bem como dos provetes utilizados (com e sem adição de cobre). As curvas termogravimétricas, com as respectivas derivadas estão apresentadas nas Figuras 16 e 17.

No caso da TPU é observado que em ambos os casos os filamentos apresentam dois estágios principais de perda de massa. O primeiro ocorre num intervalo de temperaturas entre 260 a 330°C e o segundo entre 380 a 540°C, como reportado pela literatura [63]. A primeira fase de degradação está relacionada com os danos dos segmentos rígidos que contêm os grupos uretano, e o segundo é associado com a perda dos segmentos flexíveis que são formados por cadeias de polioliol [63]. No filamento TPU-Cu esta distinção é mais evidente, o que pode indicar um maior equilíbrio entre os teores das duas fases. Por outro lado, a massa que fica como resíduo ao fim da análise é muito semelhante, indicando que a percentagem de cobre presente no filamento é muito reduzida.

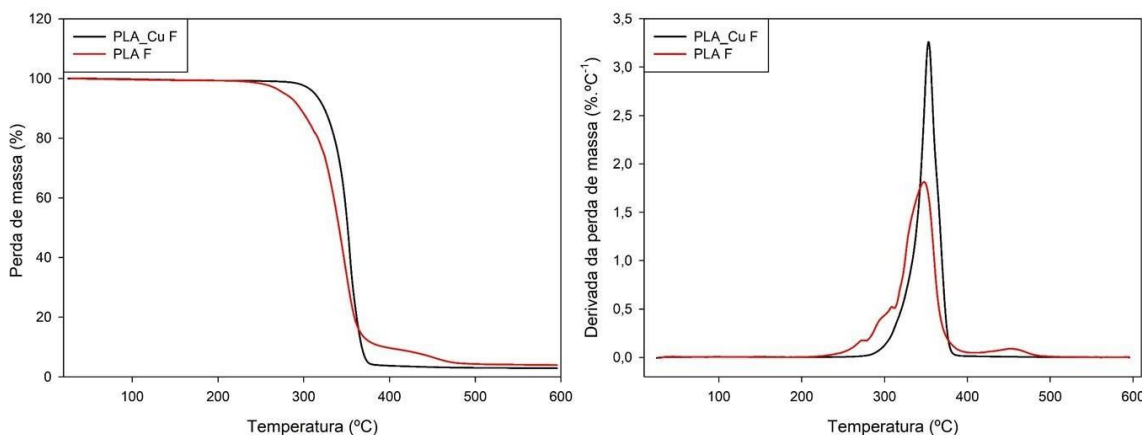


Figura 16 - Análise termogravimétrica dos filamentos de PLA com e sem cobre (a) e respectivos gráficos de deriva da perda de massa (b).

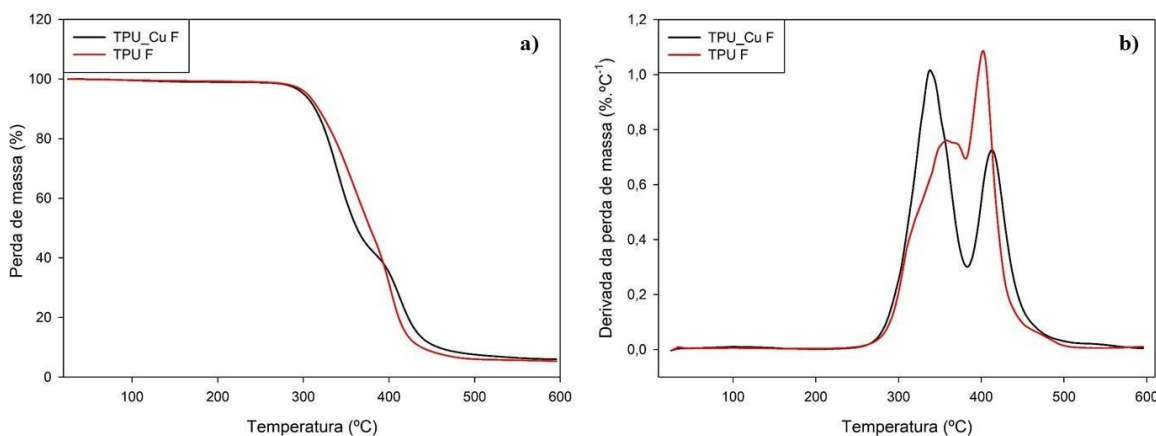


Figura 17 - Análise termogravimétrica dos filamentos de TPU com e sem cobre (a) e respectivos gráficos de deriva da perda de massa (b).

Quanto aos filamentos de PLA, é visível que estes se mantêm estável a temperaturas inferiores de 270°C. O principal estágio de decomposição térmica ocorre numa primeira fase num intervalo de temperaturas de 290°C a 330°C e finaliza perto dos 395°C. A segunda perda de massa acontece perto dos 400°C, até por volta dos 500°C onde é representada pela degradação de cadeias mais longas de PLA que não foram degradadas no primeiro pico [64].

Também neste caso parece ser evidente que o filamento com cobre apresenta uma distribuição mais uniforme do tamanho das cadeias de PLA, pois a derivada de perda de massa apresenta-se como um pico com menor largura e com apenas um único pico. À

semelhança do observado para o caso da TPU, a percentagem de resíduo, no final da caracterização, é semelhante, o que indica reduzido teor de cobre.

A caracterização por DSC teve como objetivo avaliar se a inserção do elemento metálico fazia variar os eventos térmicos característicos de cada polímero base (Figura 18)

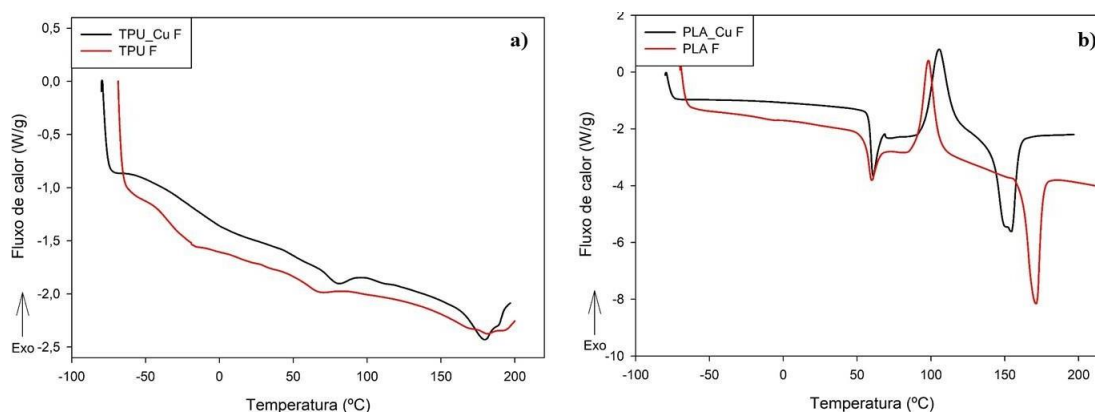


Figura 18 - Eventos térmicos dos filamentos de TPU (a) e PLA (b) analisados por DSC.

O resumo dos eventos térmicos observados está sumariado na Tabela 3.

Tabela 3 - Resumo das temperaturas a que ocorrem os eventos térmicos dos filamentos utilizados.

Filamento	Tg ₁ (°C)	Tg ₂ (°C)	Tcc (°C)	Tm (°C)
TPU	-21,3	66,8	-	180,9
TPU_Cu	-3,1	78,7	-	178,3
PLA	59,8	-	98,4	171,1
PLA_Cu	59,7	-	103,6	149,9 - 153,9

A TPU apresenta duas Tg a cerca de -21 e 67°C, enquanto o TPU_Cu apresenta também dois valores de Tg às temperaturas de cerca de -3 e 79°C. A primeira Tg, de acordo com a literatura, é devida ao movimento das cadeias longas, compostas pelos segmentos macios, e a segunda da movimentação das cadeias curtas, que correspondem aos segmentos rígidos [65]. A presença de cobre parece induzir um aumento do teor de ligação intermolecular, pois é necessária maior quantidade de energia para induzir a movimentação de largas porções de cadeia, quer dos segmentos macios quer dos mais rígidos. Quanto à Tm, não era expectável uma vez que este polímero é reportado na literatura como sendo amorfo [66]. No entanto, ambos os filamentos contendo TPU apresentam valores semelhantes de Tm indicando que os filamentos têm estrutura semi-cristalina e que a introdução de cobre

não promove grandes alterações, dada a semelhança dos valores de temperatura a que ocorre a fusão.

O PLA, com e sem cobre, apresenta valores de Tg semelhantes a cerca de 60°C, valores que se encontram em conformidade com o referido na literatura, tal como as temperaturas a que ocorrem os outros eventos térmicos, Tcc (temperatura de cristalização a frio) e Tm [67].

A adição de cobre, apesar de em concentrações baixas altera ligeiramente os valores de Tcc e Tm. O primeiro aumenta ligeiramente, ainda que dentro dos valores reportados na literatura [68], o que está de acordo com caracterizações anteriores, nomeadamente o TGA, que indicou a possibilidade de no PLA-Cu as cadeias de polímero serem de maiores dimensões. Tal facto implica que o ordenamento das cadeias que ocorre durante o aquecimento necessite de maior quantidade de energia.

3.2. Caracterização dos provetes impressos

3.2.1. Caracterização química e morfológica

Os provetes com os polímeros contendo cobre foram analisados por SEM e EDS. Não se considerou necessário proceder à análise por FTIR, pois os dados de TGA indicam que, à temperatura a que é feita a extrusão do material, não ocorre degradação do mesmo. À semelhança do que foi observado para os filamentos, também nos provetes impressos os resultados observados entre os provetes impressos em TPU-Cu e PLA-Cu são semelhantes, pelo que apenas são apresentados os resultados relativos aos provetes de TPU- Cu (Figura 19).

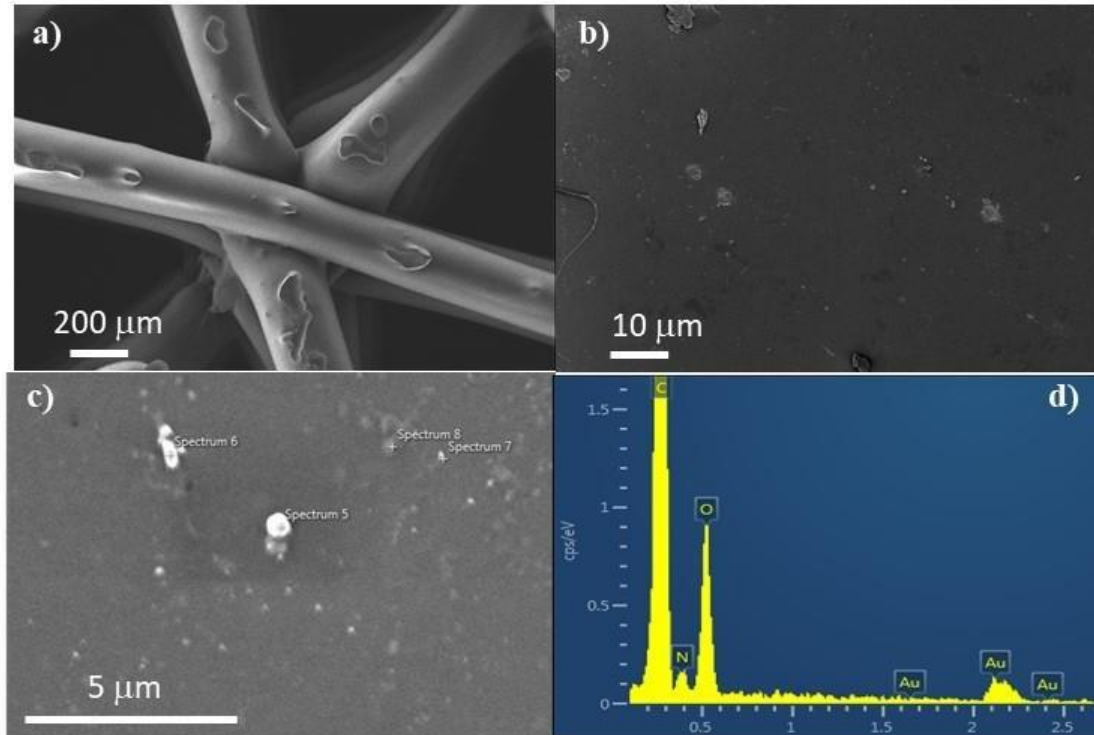


Figura 19 - Micrografias da superfície dos provetes impressos em TPU-Cu com várias ampliações (a,b e c); d) espectro qualitativo representativo dos elementos químicos na superfície do provete impresso.

Da análise das micrografias e espectro da figura 19 é evidente que na superfície dos provetes não foi possível identificar a presença de cobre. Tal facto pode ser devido à maior coesão entre as partículas de cobre, do que adesão entre estas e o polímero. Nesta situação, e devido à menor energia de superfície que os materiais poliméricos apresentam quando comparados com os materiais metálicos, é viável que o metal se encontre “enterrado” no interior de cada “fio” de polímero extrudido.

3.2.2. Caracterização térmica

A caracterização térmica dos provetes que contêm cobre foi efetuada por DSC. Por uma questão de facilidade na comparação são apresentados na figura 20 as caracterizações por DSC dos filamentos e dos provetes dos polímeros com cobre.

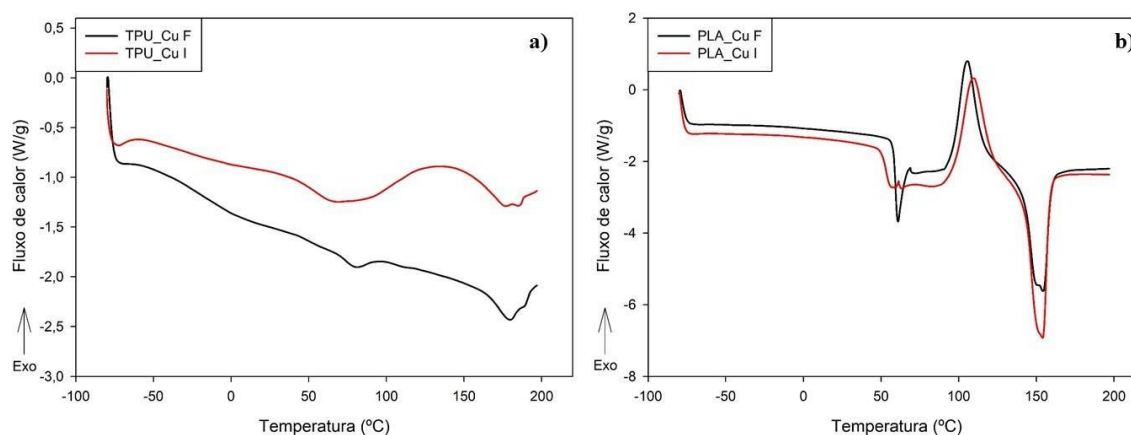


Figura 20 - Análise DSC de TPU-Cu (a) e PLA-Cu (b) sob a forma de filamento e após impresso.

Pela caracterização efetuada fica evidente que os eventos térmicos característicos dos polímeros com cobre não sofreram alterações significativas devido ao processo de conformação por impressão 3D. Com efeito, os materiais, metal e polímero, em si não sofreram alteração pelo processo de extrusão, apenas a sua distribuição espacial, de acordo com os resultados de SEM-EDS.

3.3. Testes microbiológicos

A inibição da atividade bacteriana materiais de matriz polimérica com e sem nanopartículas de Cu, os mesmos foram testados na forma de filamento e após impressão. Os testes foram realizados por contacto com meio sólido, para avaliar a formação de halo de inibição, com as bactérias *P. aeruginosa*, *E.coli*, ambas bactérias Gram-negativa, aeróbias e com forma de bastonete, e *S.aureus*, bactéria Gram-positiva, aeróbia e com forma esférica. Os provetes tinham diferentes tipos de geometria de poro (hexagonal, triangular e quadrangular), para aferir a influência da geometria na possível atividade de inibição da atividade bacteriana. Como controlo foram também impressos provetes sem porosidade, tal como referido no capítulo 2. Como os resultados foram iguais, independentemente da estirpe bacteriana, da geometria de poro, ou da sua ausência, são apenas apresentados alguns dos resultados.

Na figura 21 estão apresentados os resultados para os filamentos comerciais utilizados quando testados com *E.coli*.

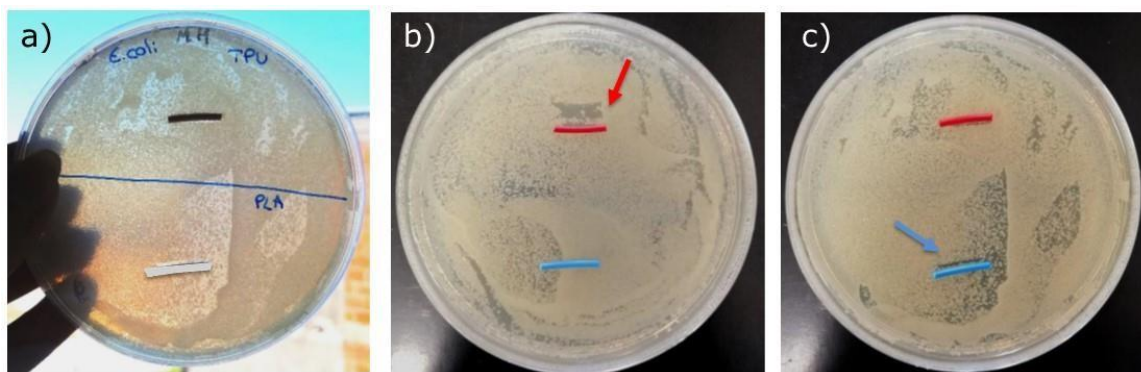


Figura 21 - Teste de formação do halo de inibição dos filamentos comerciais com *E.coli*: a) filamentos sem cobre, TPU-preto e PLA-azul claro; b) filamentos com cobre, TPU-Cu-vermelho e PLA-Cu- azul. Após remoção dos filamentos é visível a formação de zona de inibição (assinalada pelas setas)

Na figura 22 estão apresentados os resultados da formação do halo de inibição para os provetes, com e sem cobre, com a geometria de poro linear, para 25% e 75% de enchimento e com as três estirpes de bactérias em estudo.

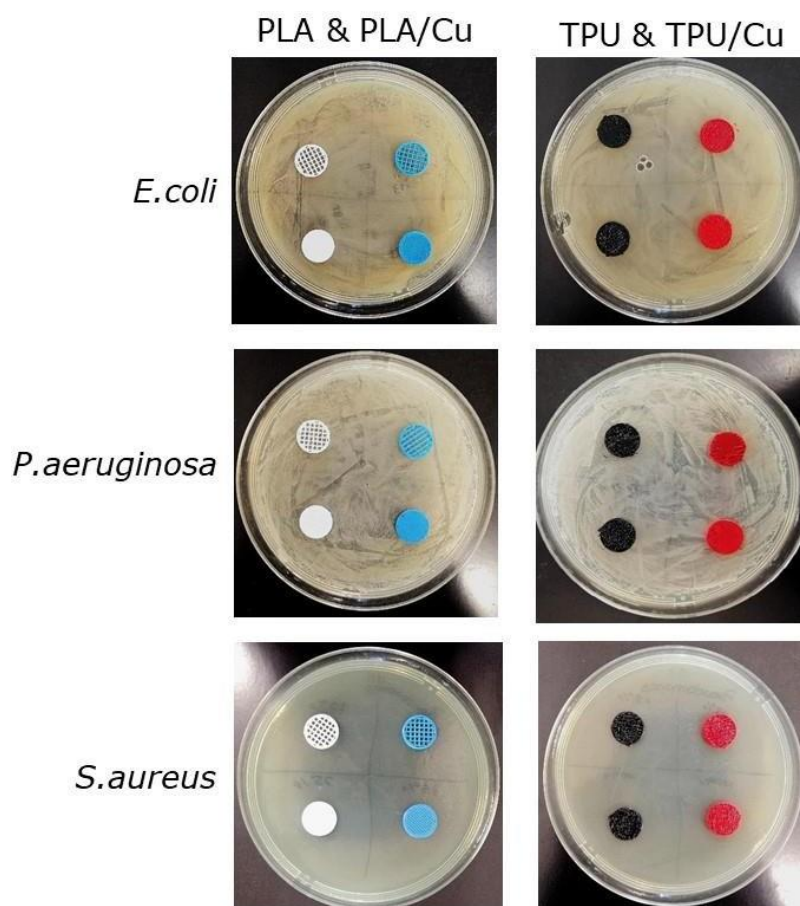


Figura 22 - Teste de formação do halo de inibição dos provetes impressos com geometria de poro linear, com 25% (metade superior de cada caixa) e 75% (metade inferior de cada caixa) de enchimento, quando testados com as três estirpes bacterianas.

Os testes microbiológicos evidenciam que a atividade antimicrobiana dos filamentos comerciais não se observa nos provetes impressos, independentemente da geometria de poro o da percentagem de enchimento.

Estes resultados não são de todo surpreendentes, tendo em consideração as caracterizações química e morfológica efetuadas aos filamentos e aos provetes, com efeito, nem o PLA nem a TPU são conhecidos por apresentar atividade antimicrobiana. Por esta razão se adiciona cobre a estes polímeros para alcançar a inibição do crescimento bacteriano.

As caracterizações efetuadas mostraram que enquanto os filamentos apresentam cobre na sua superfície, o mesmo não acontece com os provetes. Assim, os provetes não tendo cobre na sua superfície não são capazes de induzir a desejada ação antimicrobiana.

Os resultados deste estudo mostram que é necessário ter bastante cautela na aquisição de filamentos comerciais pois as propriedades que os materiais exibem na forma de filamento, podem não existir após a conformação por FA, nomeadamente pela tecnologia FFF.

CONCLUSÕES

O grande objetivo desta dissertação passa por avaliar a capacidade antimicrobiana dos provetes impressos pela técnica FFF, a partir de filamentos nanocompósitos de PLA e TPU contendo cobre.

Para tal o primeiro passo consistiu na caracterização do filamento, química morfológica e termicamente de modo a confirmar se os grupos funcionais eram os esperados bem como o seu comportamento. O segundo passo baseou-se em comparar as técnicas utilizadas antes e após os filamentos serem impressos. Foram estabelecidos parâmetros de impressão do filamento, a sua temperatura de impressão e consequentemente da plataforma, a velocidade e as diferentes geometrias e percentagens de enchimento dos provetes, sendo elas linear, hexagonal e triangular com um enchimento de 100%, 75% e 25%.

Por último foram realizados os testes microbiológicos de matriz polimérica com e sem de Cu em filamento e após a impressão.

A partir da análise química e morfologia os resultados relativamente á técnica de FTIR, foram evidenciados os picos característicos de cada polímero base o que revelou que a adição de Cu nos polímeros não causasse o aparecimento de bandas adicionais. Relativamente a SEM-EDS, antes da impressão foi possível verificar que o Cu está presente na superfície do filamento apesar de em dimensões micrométricas e não nanométricas como anunciado pelo comerciante. Após a impressão dos provetes, as partículas de Cu não foram detetadas na superfície.

A partir dos testes microbiológicos foi confirmado os resultados anteriores. Ou seja, o halo de inibição bacteriológico só foi visível nos filamentos com Cu. Após a impressão não houve inibição o que é explicado pela falta de presença de partículas de cobre, na superfície.

Os resultados deste estudo mostram que não é só necessário haver elementos metálicos para que haja ação antimicrobiana, mas também há a necessidade de conseguir manter as propriedades após a extrusão do filamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P.F.M.J. Tiago, “Desenvolvimento de um sistema autónomo de produção contínua de filamento para Prototipagem Rápida,” *repositorium.sdum.uminho*, pp-94, 2014.
- [2] F. M. Mwema and Esther Titilayo Akinlabi, “Basics of Fused Deposition Modelling (FDM),” *springer, cham*, pp. 1–15, 2020.
- [3] J. Y. Lee, J. An, and C. K. Chua, “Fundamentals and applications of 3D printing for novel materials,” *Appl. Mater. Today*, vol. 7, pp. 120–133, 2017.
- [4] W. Gao *et al.*, “Computer-Aided Design The status , challenges , and future of additive manufacturing in engineering,” *Comput. Des.*, vol. 69, pp. 65–89, 2015.
- [5] J. Francisco and M. Fernandes, “Estudo da Influência de Parâmetros de Impressão 3D nas Propriedades Mecânicas do PLA,” 2016.
- [6] S. C. Daminabo, S. Goel, S. A. Grammatikos, H. Y. Nezhad, and V. K. Thakur, “Fused deposition modeling-based additive manufacturing (3D printing): techniques for polymer material systems,” *Mater. Today Chem.*, vol. 16, p. 100248, 2020.
- [7] L. Behalek, J. Safka, and M. Seidl, “FUSED DEPOSITION MODELLING VS . INJECTION MOULDING : INFLUENCE OF FIBER ORIENTATION AND LAYER THICKNESS ON THE MECHANICAL PROPERTIES,” pp. 2722–2726, 2018.
- [8] J. R. C. Dizon, A. H. Espera, Q. Chen, and R. C. Advincula, “Mechanical characterization of 3D-printed polymers,” *Addit. Manuf.*, vol. 20, pp. 44–67, 2018.
- [9] A. L. Luque, J. M. Jurado, and F. R. Feito, “Advances for 3D printing : Remote control system and multi-material solutions,” vol. 4617, no. Cd, pp. 160–163, 2018.
- [10] F. M. Jesuíno, V. J. do Prado, and E. B. O. Filho, “Desenvolvimento de um Projeto Para Impressão 3D Multimaterial Utilizando um Módulo Extrusor Duplo Para Impressões Pessoais,” *Res. Soc. Dev.*, vol. 9, no. n.4, pp. 1–23, 2020.
- [11] N. Aliheidari, R. Tripuraneni, A. Ameli, and S. Nadimpalli, “Fracture resistance measurement of fused deposition modeling 3D printed polymers,” *Polym. Test.*, 2017.
- [12] “Fused Deposition Modeling | FDM | 3D Printing at Materialise.” [Online]. Available: <https://www.materialise.com/en/manufacturing/3d-printing-technology/fused-deposition-modeling>. [Accessed: 28-Sep-2021].
- [13] S. Waheed *et al.*, “3D printed microfluidic devices: Enablers and barriers,” *Lab Chip*, vol. 16, no. 11, pp. 1993–2013, 2016.
- [14] J. W. Stansbury and M. J. Idacavage, “3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities,” *Dent. Mater.*, vol. 32, no. 1, pp. 54–64, 2016.

-
- [15] M. Savastano, C. Amendola, F. D. Ascenzo, and E. Massaroni, “3-D Printing in the Spare Parts Supply Chain : An Explorative Study in the Automotive Industry,” 2016.
- [16] S. Yeole, S. Nidhi, and H. Kesav, “Importance and Utilization of 3D Printing in Various Applications Importance and Utilization of 3D Printing in Various Applications,” no. January, 2016.
- [17] C. Mawere, X. Ali, T. P. Mporfu, and M. Mukosera, “The Impact and Application of 3D Printing Technology Cephass Mawere Influence of Binders and Thickeners of Pigment Printing paste on Light Fastness and Crocking Fastness... The Impact and Application of 3D Printing Technology,” *Int. J. Sci. Res.*, 2014.
- [18] B. Hao and G. Lin, “3D Printing Technology and Its Application in Industrial Manufacturing 3D Printing Technology and Its Application in Industrial Manufacturing,” 2020.
- [19] A. Ben-ner and E. Siemsen, “Decentralization and Localization of Production: The Organizational and economic consequences Of additive manufacturing (3d Printing),” *Calif. Manage. Rev.*, vol. Vol. 59(2), pp. 5–23, 2017.
- [20] M. P. Jose Munoz, “Trends in Analytical Chemistry 3D-printed biosensors for electrochemical and optical applications,” *Elsevier*, vol. 128, 2020.
- [21] A. Hamidi and Y. Tadesse, “Single step 3D printing of bioinspired structures via metal reinforced thermoplastic and highly stretchable elastomer,” *Compos. Struct.*, 2018.
- [22] J. José and L. Moreira, “Otimização de uma impressora 3D Delta e desenvolvimento da impressão simultânea de 3 cores,” *sigarra.up*, pp-93, 2017.
- [23] W. Kempin *et al.*, “Development of a dual extrusion printing technique for an acid- and thermo-labile drug,” *Eur. J. Pharm. Sci.*, vol. 123, no. March, pp. 191–198, 2018.
- [24] M. L. Smith and J. F. X. Jones, “Dual-extrusion 3D printing of anatomical models for education,” *Anat. Sci. Educ.*, vol. 11, no. 1, pp. 65–72, 2018.
- [25] M. H. Ali, N. Mir-Nasiri, and W. L. Ko, “Multi-nozzle extrusion system for 3D printer and its control mechanism,” *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 86, no. 1–4, pp. 999–1010, 2016.
- [26] F. Roger and P. Krawczak, “3D-printing of thermoplastic structures by FDM using heterogeneous infill and multi-materials : An integrated design-advanced manufacturing approach for factories of the future Abstract :,” pp. 1–7, 2015.
- [27] J. F. Christ, N. Aliheidari, P. Pötschke, and A. Ameli, “Bidirectional and stretchable piezoresistive sensors enabled by multimaterial 3D printing of carbon nanotube/thermoplastic polyurethane nanocomposites,” *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 1, 2018.
-

-
- [28] L. Li, Q. Lin, M. Tang, A. J. E. Duncan, and C. Ke, “Advanced Polymer Designs for Direct-Ink-Write 3D Printing,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 25, no. 46, pp. 10768–10781, 2019.
- [29] S. M. Damas, “The Processing of Binder Jet Multi-Material 3D Printing to Improve upon Material Properties,” *tigerprints.clemson.edu*, pp-128. December, 2019.
- [30] N. E. M. MARTINHÃO, “Estudo do impacto de fatores de impressão 3d nas dimensões em peças fabricadas em abs pela manufatura aditiva,” *Cat. na Fonte Sist. Bibl. UFPR Bibl. Ciência e Tecnol.*, 2019.
- [31] L. R. Lopes, “Impressão FDM de Pares de Materiais Funcionais,” *repositorium.sdum.uminho.pt*, 2015.
- [32] F. M. R. DA SILVA, “Projeto De Extrusora De Filamento Para Impressora 3D Projeto De Extrusora De Filamento Para Impressora 3D,” *repositorio.roca.utfpr.edu.br*, pp-58, 2018.
- [33] R. R. T. P. Coutinho, “AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE PROCESSO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PEÇAS DE PLA/PBAT FABRICADAS POR IMPRESSÃO 3D,” *monografias.poli.ufrj.br*, p. 63, 2017.
- [34] S. V. Canevarolo Jr., *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo - Brasil: coordenação editorial, 2017.
- [35] S. de O. Martins and R. O. C. Lima, “ESTUDO COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE POLÍMEROS DE IMPRESSÃO 3D E DE PLÁSTICOS DE ENGENHARIA UTILIZADOS EM INDÚSTRIAS,” *repositorio.ufersa.edu.br*, pp. 1–11, 2020.
- [36] A. C. Pinho, C. S. Buga, and A. P. Piedade, “The chemistry behind 4D printing,” *Appl. Mater. Today*, vol. 19, p. 100611, 2020.
- [37] “Vetor do Stock: Polylactic acid (PLA, polylactide) bioplastic, chemical structure. Compostable polymer used in medical implants, 3D printing, packaging materials, etc. Skeletal formula. | Adobe Stock.” [Online]. Available: <https://stock.adobe.com/pt/images/polylactic-acid-pla-polylactide-bioplastic-chemical-structure-compostable-polymer-used-in-medical-implants-3d-printing-packaging-materials-etc-skeletal-formula/222431100>. [Accessed: 01-Oct-2021].
- [38] A. M. Stahl, “Systematic characterization of 3D-printed PCL / b -TCP scaffolds for biomedical devices and bone tissue engineering : In fl uence of composition and porosity,” 2018.
- [39] “Plásticos | Ciência e Tecnologia da BorrachaCiência e Tecnologia da Borracha.” [Online]. Available: <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/aplicacoes/calçado/materiais-para-o-fabrico-de-calçado/plasticos/>. [Accessed: 04-
-

- Oct-2021].
- [40] D. N. da Silva, “A TRIDIMENSIONALIDADE DA SUPERFÍCIE VESTÍVEL E A IMPRESSÃO 3D : A TRIDIMENSIONALIDADE DA SUPERFÍCIE VESTÍVEL E A IMPRESSÃO 3D : PROCESSOS , ESTRATÉGIAS E EXPERIMENTAÇÕES,” *Repositório Inst. UNESP*, p. 173, 2020.
- [41] T. J. Touchet and E. M. Cosgriff-Hernandez, *Hierarchal Structure-Property Relationships of Segmented Polyurethanes*. Elsevier Ltd, 2016.
- [42] “-Estrutura química do poliuretano | Download Scientific Diagram.” [Online]. Available: https://www.researchgate.net/figure/Figura-12-Estrutura-quimica-do-poliuretano_fig5_335004931. [Accessed: 04-Oct-2021].
- [43] T. Lazaros, M. Petousis, S. Grammatikos, and V. Nectarios, “materials Carbon Nanotube Nanocomposites : A Novel Approach towards the Fabrication of Flexible and,” *MDPI*, p. 16, 2020.
- [44] L. R. Lopes, A. F. Silva, and O. S. Carneiro, “Multi-material 3D printing: The relevance of materials affinity on the boundary interface performance,” *Addit. Manuf.*, vol. 23, no. June, pp. 45–52, 2018.
- [45] D. Podstawczyk *et al.*, “Preparation of antimicrobial 3D printing filament: In situ thermal formation of silver nanoparticles during the material extrusion,” *Polym. Compos.*, vol. 41, no. 11, pp. 4692–4705, 2020.
- [46] F. Yang, J. Zeng, H. Long, J. Xiao, Y. Luo, and J. Gu, “Micrometer Copper-Zinc Alloy Particles-Reinforced Wood Plastic Composites with High Gloss and Antibacterial Properties for 3D Printing.”
- [47] J. Valeria Prado, A. Roberto Vidal, and T. Claudia Durán, “Application of copper bactericidal properties in medical practice,” *Rev. Med. Chil.*, vol. 140, no. 10, pp. 1325–1332, 2012.
- [48] T. Abudula, R. O. Qurban, and S. O. Bolarinwa, “3D Printing of Metal / Metal Oxide Incorporated Thermoplastic Nanocomposites With Antimicrobial Properties,” vol. 8, no. September, pp. 1–8, 2020.
- [49] J. Domínguez-Robles *et al.*, “3D printing of drug-loaded thermoplastic polyurethane meshes: A potential material for soft tissue reinforcement in vaginal surgery,” *Pharmaceutics*, vol. 12, no. 1, 2020.
- [50] C. F. C. Ruschel, C. Te Huang, D. Samios, and M. F. Ferrão, “Análise exploratória aplicada a espectros de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR) de blendas de biodiesel/diesel,” *Quim. Nova*, vol. 37, no. 5, pp. 810–815, 2014.
-

-
- [51] M. J. B. Cardoso, R. C. Barbosa, A. Ries, T. Fidelis, and M. V. L. Fook, “Ensaio Físico-Químico e Mecânico de Membranas de Quitosana com Cobre, Zinco e Magnésio,” *Rev. Eletrônica Mater. e Process.*, vol. 1, no. 7, pp. 1–6, 2012.
- [52] C. Berthomieu and R. Hienerwadel, “Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy,” *Photosynth. Res.*, vol. 101, no. 2–3, pp. 157–170, 2009.
- [53] P. Echlin, *Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 2009.
- [54] D. E. Newbury and N. W. M. Ritchie, “Is scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDS) quantitative?,” *Wiley Period. Inc.*, vol. 35, no. 3, pp. 141–168, 2013.
- [55] D. P. Rocha *et al.*, “Coordenação de metais a antibióticos como uma estratégia de combate à resistência bacteriana,” *Quim. Nova*, vol. 34, no. 1, pp. 111–118, 2011.
- [56] S. Vyazovkin, “Thermogravimetric Analysis: Characterisation of Materials,” *Charact. Mater.*, vol. 1, pp. 344–362, 2012.
- [57] T. S. Plivelic, S. N. Cassu, M. do C. Gonçalves, and I. L. Torriani, “Experiências simultâneas de espalhamento de raios X e calorimetria diferencial de varredura (SAXS/WAXD/DSC) com resolução temporal utilizando radiação síncrotron,” *Polímeros*, vol. 15, no. 3, pp. 199–206, 2005.
- [58] E. J. G. Seabra, I. P. C. Lima, S. V. Barbosa, and K. C. Lima, “Atividade antimicrobiana ‘in vitro’ de compostos a base de hidróxido de cálcio e tergentol em diferentes concentrações sobre bactérias orais,” *Acta Cir. Bras.*, vol. 20, no. suppl 1, pp. 12–18, 2005.
- [59] A. Haryńska, I. Gubanska, J. Kucinska-Lipka, and H. Janik, “Fabrication and characterization of flexible medical-grade TPU filament for Fused Deposition Modeling 3DP technology,” *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 12, 2018.
- [60] Q. Tang and K. Gao, “Structure analysis of polyether-based thermoplastic polyurethane elastomers by FTIR, ¹H NMR and ¹³C NMR,” *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, vol. 22, no. 7, pp. 569–574, 2017.
- [61] E. Pamuła, M. Błazewicz, C. Paluszkievicz, and P. Dobrzyński, “FTIR study of degradation products of aliphatic polyesters-carbon fibres composites,” *J. Mol. Struct.*, vol. 596, no. 1–3, pp. 69–75, 2001.
- [62] P. L. A. H. Bionanocomposites, “Chemical and Hydrophobic Properties of Chemical and Hydrophobic Properties of PLA / HNTs-ZrO₂ Bionanocomposites,” 2018.
- [63] R. Fiorio, “Efeitos da incorporação de oligoureanos nas propriedades térmicas e reológicas do poliuretano termoplástico UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

-
- Escola de Engenharia Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas , Metalúrgica e de Materiais Efeit,” no. April, 2004.
- [64] V. S. Giita Silverajah, N. A. Ibrahim, W. Md Zin Wan Yunus, H. A. Hassan, and C. B. Woei, “A comparative study on the mechanical, thermal and morphological characterization of poly(lactic acid)/epoxidized palm oil blend,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 13, no. 5, pp. 5878–5898, 2012.
- [65] G. Kim, E. Barocio, R. B. Pipes, and R. Sterkenburg, “3D printed thermoplastic polyurethane bladder for manufacturing of fiber reinforced composites,” *ELSEVIER*, vol. 29, p. 10, 2019.
- [66] M. Yahiaoui, J. Denape, J. Y. Paris, A. G. Ural, N. Alcalá, and F. J. Martínez, “Wear dynamics of a TPU/steel contact under reciprocal sliding,” *Wear*, vol. 315, no. 1–2, pp. 103–114, 2014.
- [67] S. Jia, D. Yu, Y. Zhu, Z. Wang, L. Chen, and L. Fu, “Morphology, Crystallization and Thermal Behaviors of PLA-Based Composites: Wonderful Effects of Hybrid GO/PEG via Dynamic Impregnating,” 2017.
- [68] K. do N. Ferreira, “Estudo Da Liberação Controlada De Sinvastatina Utilizando Nanofibras De Pla / Peg Produzidas Por Utilizando Nanofibras De Pla / Peg Produzidas Por Fiação Por Sopro Em Solução,” p. 90, 2017.