



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS - UFAM
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO - PROPESP
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS
MESTRADO ACADÊMICO

WALDEIR SILVA DIAS

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILAMENTOS E IMPRESSÃO 3D A
PARTIR DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS PLA/NANOPARTÍCULAS DE
COBRE COM AÇÃO VIRUCIDA

MANAUS

2022

WALDEIR SILVA DIAS

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILAMENTOS E IMPRESSÃO 3D A
PARTIR DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS PLA/NANOPARTÍCULAS DE
COBRE COM AÇÃO VIRUCIDA

Dissertação apresentada como requisito
para obtenção do título de Mestre em
Ciência e Engenharia de Materiais pelo
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais - PPGCEM da
Universidade Federal do Amazonas -
UFAM.

Orientador: Prof. Dr. José Costa de Macedo
Neto

MANAUS

2022

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILAMENTOS E IMPRESSÃO 3D A
PARTIR DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS PLA/NANOPARTÍCULAS DE
COBRE COM AÇÃO VIRUCIDA

WALDEIR SILVA DIAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas - UFAM, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Aprovada em, Manaus, 30 de Junho de 2022 pela seguinte banca examinadora:

Prof. José Costa de Macedo Neto, D.Sc - Ph.D da UFAM - Presidente

Prof. Roger Hoel Bello, - Ph.D da UEA

Prof. Jean Carlo Hoepfner – Ph.D UEPG

MANAUS

2022

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente ao meu Deus por ter me dado forças para chegar ao mestrado mesmo depois de tantas barreiras transpostas, me deu segurança para seguir nessa jornada de vitórias e de derrotas também, que só serviram para o meu crescimento.

Aos meus pais e minha irmã, que caminharam essa estrada sinuosa ao meu lado. Quero agradecer ao amor e entendimento ao longo dessa jornada.

Ao meu orientado Professor Dr. José Costa de Macedo Neto, pela amizade, entendimento, orientação e o apoio de sempre.

Aos amigos de laboratório, Jorge Freitas e Thiago Maquiné pelo companheirismo e brincadeiras, que serviram como incentivo para superar as dificuldades.

Ao suporte do time do laboratório CMABio pela ajuda na microscopia eletrônica.

“Nunca deixe ninguém te dizer que não pode fazer alguma coisa. Se você tem um sonho tem que correr atrás dele. As pessoas não conseguem vencer e dizem que você também não vai vencer. Se você quer uma coisa corre atrás”

À Procura da Felicidade

RESUMO

No ano de 2020 o mundo parou devido à pandemia de COVID-19 causada pelo novo Coronavírus SARS-CoV-2 e a busca por alternativas para a redução do impacto desse vírus na sociedade tem se intensificado a cada dia. Mesmo com endurecimento das medidas sanitárias e de confinamento não foi possível evitar completamente a rápida difusão da doença entre a população. Um exemplo dessa rápida difusão e impacto na sociedade é o retrato da doença na população brasileira, que fez mais de 600 mil vítimas fatais. A produção de nanomateriais tendo como base as nanopartículas metálicas com propriedades virucidas dispersas em matriz polimérica vem se destacando. Outra alternativa rápida e eficaz é a produção de materiais pelo método de Manufatura aditiva (MA) ou impressão 3D. Neste sentido, este estudo teve por objetivo investigar o uso de nanopartículas de cobre (NPCu) em diferentes proporções como agente virucida em compósitos com matriz polimérica de Políácido láctico nos quais foram produzidos materiais por meio de manufatura aditiva. Essas amostras foram caracterizadas por termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), resistência à tração, dureza Shore D, análise morfológica por meio de Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura. Os compósitos foram produzidos obedecendo a um delineamento de mistura com concentrações variando de 1 a 2% de nanopartículas de cobre em uma extrusora mono rosca. A análise térmica do material mostrou que as NanoCu favoreceram o aumento na temperatura de degradação e na cristalização do PLA. Os testes de resistência à tração e dureza Shore D amostras se destacaram, S7 com 287N (composição: 98,75% de PLA e 1,25% de NanoCu) e S3 com 211N (composição: 98,67% de PLA e 1,33% de NanoCu) muito por conta de uma boa coesão do material, evidenciado nas análises de microscopia, mas foi notado que para as demais amostras dos compósitos as propriedades mecânicas formaram materiais fracos devido à uma falha na deposição do material no momento do processamento. Em relação as análises virucidas os compósitos em sua maioria apresentaram o resultado de inibição ao vírus, somente a amostra S1 não reagiu.

Palavras-chave: Nanocompósitos, Virucida, poliácido láctico (PLA), impressão 3D.

ABSTRACT

In 2020, the world stopped due to the COVID-19 pandemic caused by the new Coronavirus SARS-CoV-2 and the research for alternatives to reduce the impact of this virus in our society has intensified every day. Even with the tightening of sanitary and confinement measures, it was not possible to completely prevent the rapid spread of the disease among the population. An example of this dissemination and impact on society is the portrayal of the disease in the Brazilian population, which claimed more than 600,000 deaths. The production of nanomaterials based on metallic nanoparticles with virucidal properties dispersed in a polymeric matrix has been highlighted. Another fast and effective alternative is the production of materials using the Additive Manufacturing (AM) method or 3D printing. In this sense, this study aimed to investigate the use of copper nanoparticles (NPCu) in different proportions as a virucidal agent in composites with a polymeric matrix of polylactic acid in which the materials were produced through additive manufacturing. These samples were characterized by thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC), tensile strength, Shore D hardness, morphological analysis by means of Optical Microscopy and Scanning Electron Microscopy. The composites were produced following a mixing design with concentrations ranging from 1 to 2% of copper nanoparticles in a single screw extruder. The thermal analysis of the material showed that the NanoCu was important point in the degradation temperature and in the crystallization of PLA increases. The tests of tensile strength and hardness Shore D samples stood out, S7 with 287N (composition: 98.75% of PLA and 1.25% of NanoCu) and S3 with 211N (composition: 98.67% of PLA and 1, 33% of NanoCu) largely due to the good cohesion of the material, evidenced in the microscopy analyses, but it was noted that for the other samples of the composites the mechanical properties formed weak materials due to a failure in the deposition of the material at the time of processing. Regarding the virucidal analysis, the composites mostly showed the result of virus inhibition, only sample S1 did not react.

Keywords: Nanocomposites, Virucide, polylactic acid (PLA), 3D printing.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - O que é impressão 3D? Para que serve a impressora 3D? [Guia Definitivo 2021].....	25
Figura 2 - Funcionamento esquemático de uma impressora 3D FDM. Adaptado (GROSS et al., 2014).....	27
Figura 3 - Triangulação das superfícies de um arquivo STL Adaptado (GROSS et al., 2014).....	28
Figura 4 - Processo de impressão 3D. Adaptado (ZHANG; DONG; SADDIK, 2015). ..	29
Figura 5 - Parâmetros de um processo de extrusão de material. Adaptado de ALAFAGHANI et al. (2017).	29
Figura 6 - Isômeros de ácido láctico. Adaptado de Rasala, Janorkarc e Hirta (2010)...	30
Figura 7 - Conversão de ácido pirúvico em lactato pela enzima lactato desidrogenase (LDH) na presença da coenzima NADH.....	31
Figura 8 - Diagrama esquemático SARS-CoV-2. Adaptado de JAGARAN e SINGH, 2020.....	24
Figura 9 - Fluxograma da sequência experimental utilizada nessa pesquisa.	42
Figura 10 - Impressora 3D FAB 10.....	44
Figura 11 - Materiais utilizados (a) Nanopartículas de Cobre, (b) PLA Erro! Indicador não definido.	
Figura 12 - Filamento produzido para esta pesquisa de PLA+NPCu.....	50
Figura 13 - Corpo de Prova produzido por manufatura aditiva para o ensaio de tração. 52	
Figura 14 - Amostras preliminares dos corpos de prova para o ensaio de tração (a) PLA e (b) PLA+NPCu.....	54
Figura 15 - Análise termogravimétrica da amostra de PLA puro.....	58

Figura 16 - Análise termogravimétrica das amostras de PLA com adição de nanopartículas de cobre.	59
Figura 17 - Análise calorimétrica da amostra de PLA puro.	61
Figura 18 - Análise calorimétrica das amostras de PLA com nanopartículas de cobre. .	62
Figura 19 - Espectro de FTIR para as amostras de PLA puro e das amostras de PLA com nanopartículas de cobre.	65
Figura 20 - Carga máxima, em Newton, aplicada no ensaio de tração das amostras.	68
Figura 21 - Tensão de tração em MPa aplicada nas amostras.	69
Figura 22 - Módulo de elasticidade das amostras estudadas, PLA puro e PLA com nanopartículas de cobre.	71
Figura 23 - Dureza shore D das amostras estudadas, PLA puro e PLA com nanopartículas de cobre.	73
Figura 24 - Avaliação da massa dos compósitos gerados e para a amostra padrão de PLA sem a presença da nanopartícula de cobre.	75
Figura 25 - Micrografia obtidas por MO da seção transversal da amostra PLA (massa média:1,45g) (10X)	77
Figura 26 - Micrografia obtidas por MO da seção transversal da amostra PLA (massa média:1,45g) (40X).	78
Figura 27 - Micrografia obtida por MO da seção transversal da amostra PLA (massa média:1,45g) (100X).	78
Figura 28 - Micrografia obtida por MO da seção transversal da amostra PLA (massa média:1,45g) (40X).	79
Figura 29 - - Micrografia obtidas por MO da seção transversal da amostra S1 (massa média:0,77g) (40X).	79
Figura 30 - Micrografia obtida por MO da seção transversal da amostra S1 (massa média:0,775g) (100X).	80

Figura 31 - Micrografia obtida por MO da superior da amostra S1 (40X).	80
Figura 32 - Micrografia obtida por MO da superior da amostra S3 (40X)	81
Figura 33 - Micrografia obtida por MO da superior da amostra S7 (40X).	82
Figura 34 - Micrografias de MEV da superfície de fratura dos corpos de prova PLA de resistência a tração.....	83
Figura 35 - Micrografias de MEV da superfície de fratura dos corpos de prova amostra S1 (NanoCu-2%) de resistência a tração.	85
Figura 36 - Micrografias de MEV da superfície de fratura dos corpos de prova amostra S2 (NanoCu-1,67%) de resistência a tração.	86
Figura 37 - Micrografias de MEV da superfície de fratura dos corpos de prova amostra S3 (NanoCu-1,33%) de resistência a tração.	87
Figura 38 - Micrografias de MEV da superfície de fratura dos corpos de prova amostra S4 (NanoCu-1,00%) de resistência a tração.	88
Figura 39- Micrografias de MEV da superfície de fratura dos corpos de prova amostra S5 (NanoCu-1,50%) de resistência a tração	89
Figura 40 - Micrografias de MEV da superfície de fratura dos corpos de prova amostra S6 (NanoCu-1,75%) de resistência a tração	90
Figura 41 - Micrografias de MEV da superfície de fratura dos corpos de prova amostra S7 (NanoCu-1,25%) de resistência a tração	91
Figura 42 - Monocamada de linhagem celular sem efeito citopático b) Monocamada após sofrer efeito.....	93
Figura 43 - Análise de Dureza Shore D amostra PLA.	106
Figura 44 - Análise de Dureza Shore D amostra S1.....	106
Figura 45 - Análise de Dureza Shore D amostra S2.....	107
Figura 46 - Análise de Dureza Shore D amostra S3.....	107

Figura 47 - Análise de Dureza Shore D amostra S4.....	108
Figura 48 - Análise de Dureza Shore D amostra S5.....	108
Figura 49 - Análise de Dureza Shore D amostra S6.....	109
Figura 50 - Análise de Dureza Shore D amostra S7.....	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Tempo de biorreabsorção, T_m , T_g e módulo elástico de PLA e PCL. Adaptado de (BARBANTI, ZAVAGLIA e DUEK, 2005).....	33
Tabela 2- Principais aplicabilidades do PLA. Adaptado de (GUPTA, REVAGADEA e HILBORN, 2007).....	34
Tabela 3 - Propriedades físicas e mecânicas do PLA Plus de acordo com o fabricante. 47	
Tabela 4 - Dados dos elementos e da composição da nanopartícula de Cobre de acordo com o fabricante.	Erro! Indicador não definido.
Tabela 5 - Planejamento experimental NanoCu X PLA	48
Tabela 6 - Massa e diferenças obtidas entre a massa real e a teórica, para amostras fabricadas com diferentes temperaturas de extrusão PLA-NPCu.	57
Tabela 7 - Comportamento térmico das amostras.	60
Tabela 8 - temperaturas de transição vítrea (T_g), inicial de cristalização a frio (T_{cc}) e temperatura inicial de fusão das amostras de PLA e PLA com nanopartículas de cobre.	63
Tabela 9 - Carga máxima, em Newton, aplicada no ensaio de tração das amostras.	67
Tabela 10 - Estatísticas realizadas para a carga máxima aplicada nas amostras.	68
Tabela 11 - Tensão de tração em MPa aplicada nas amostras.....	69
Tabela 12 - Estatísticas realizadas para o ensaio de tração das amostras.....	70
Tabela 13 - Módulo de elasticidade em GPa das amostras estudadas, PLA puro e PLA com nanopartículas de cobre.	70
Tabela 14 - Estatísticas realizadas para o ensaio de módulo de elasticidade das amostras.....	71

Tabela 15 - Dureza shore D das amostras estudadas, PLA puro e PLA com nanopartículas de cobre.	72
Tabela 16 - Estatísticas realizadas para o ensaio de dureza shore D das amostras.	73
Tabela 17 - Avaliação da massa dos compósitos gerados e para a amostra padrão de PLA sem a presença da nanopartículas de cobre.	74
Tabela 18 - Estatísticas realizadas para a avaliação das massas dos compósitos.....	75
Tabela 19 - Resultados inativação viral das amostras.	92

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3D	–	Três Dimensões
AP	–	Adesão à plataforma de construção
ASTM	–	<i>American Society for Testing and Materials</i> – Sociedade Americana para Ensaio de Materiais
CAD	–	<i>Computer Aided Design</i> – Desenho assistido por computador
CP	–	Corpo de Prova
DOE	–	<i>Design of Experiments</i> – Delineamento dos Experimentos
DP	–	Deposição
DSC	–	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> – Calorimetria Diferencial de Varredura
ER	–	Engenharia Reversa
FDM	–	<i>Fused Deposition Modeling</i> – Modelagem por Fusão e Deposição
FFF	–	<i>Fused Filament Fabrication</i> – Fabricação por Filamento Fundido
FTIR	–	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
F Fator	–	F para análise de variância
GPa	–	Giga Pascal
ISSO	–	<i>International Organization for Standardization</i> – Organização internacional de Normalização
LOM	–	<i>Laminated Object Manufacturing</i> – Fabricação de Objetos Laminados
MA	–	Manufatura Aditiva
MEV	–	Microscópio Eletrônico de Varredura
MO	–	Microscopia óptica
MOR	–	Módulo de Ruptura
Mpa	–	Mega Pascal
N	–	Newton
NanoCu	–	Nanopartícula de Cobre
NPCu	–	Nanopartícula de Cobre
PLA	–	<i>Poly Lactic Acid</i> – Poli Ácido Láctico
SLA	–	<i>Stereolithography</i> – Estereolitografia

SLM	–	<i>Selective Laser Melting</i> – Fusão Seletiva a Laser
STL	–	<i>Standard Tessellation Language</i> – Estereolitografia
T_c	–	Temperatura de cristalização
T_{cc}	–	Temperatura de cristalização
T_m	–	<i>Temperatura de Melting</i> – Temperatura de fusão cristalina do material polimérico
T_g	–	Temperatura de transição vítrea
TGA	–	<i>Thermogravimetric Analysis</i> – Análise Termogravimétrica

SUMÁRIO

RESUMO	6
ABSTRACT	7
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	15
1 INTRODUÇÃO	19
2 OBJETIVOS	22
2.1 OBJETIVO GERAL	22
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
3 REVISÃO DA LITERATURA	23
3.1 MANUFATURA ADITIVA	25
3.1.1 Técnicas de impressão 3D	26
3.2 O CÓDIGO STL	28
3.3 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS NO PROCESSO DE IMPRESSÃO 3D	29
3.4 MATERIAIS PARA IMPRESSORAS 3D FDM	29
3.4.1 PLA	30
3.5 UTILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS	36
3.6 NANOPARTÍCULAS PARA A IMPRESSÃO 3D	39
3.6.2 PACTIVE AN1 (Antibacteriano)	40
3.7 CORONA VÍRUS – SARSCOV2	23
3.8 NANOPARTÍCULAS (NP)	40
3.9 COBRE POR SUAS PROPRIEDADES ANTIVIRAIS	37
4 MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1 EQUIPAMENTO	43
4.2.1 Ficha técnica filamento PLA Plus	46

4.2.2 Ficha técnica Nanopartícula de Cobre (composição)	Erro! Indicador não definido.
4.3 MÉTODOS	47
4.3.1 Delineamento dos Experimentos (DOE)	47
4.3.2 Procedimentos de fabricação dos filamentos-compósitos.	48
4.3.3 Manufatura aditiva dos CPs.....	50
4.3.4 Caracterização morfológica.....	52
4.3.5 Caracterização química por FTIR.....	53
4.3.6 Análise térmica por DSC e TGA	53
4.3.7 Propriedades Mecânicas	53
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA	57
5.1.1 Termogravimetria (TG)	57
5.1.2 Ensaio de calorimetria por varredura (DSC)	61
5.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA	65
5.2.1 Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	65
5.3 ANÁLISE MECÂNICA	67
5.3.1 Resistência a tração	67
5.3.2 Dureza Shore D.....	72
5.4 ANÁLISE MORFOLÓGICA	76
5.4.1 Microscopia óptica.....	76
5.4.1 Microscopia eletrônica de Varredura.....	83
5.5 ANÁLISE VIRUCIDA.....	92
6 CONCLUSÃO.....	94
7 REFERÊNCIAS	96

1 INTRODUÇÃO

O novo corona vírus surgiu na cidade de Wuhan na China e causou uma doença respiratório grave definida como síndrome respiratória aguda grave 2 (SARS-CoV-2) ou coronavírus-2019 (COVID-19). Devido ao grande aumento do número de contaminados por COVID-19, a OMS declarou como uma pandemia em 11 de março de 2020 (Gorbalenya, Baker e Baric, 2020; OMS, 2020). A covid -19 pode ser transmitida por meio de aerossóis, contato físico entre pessoas e entre pele contaminada e superfícies de alto contato como caixas eletrônicas, telefones celular, cédulas e outras (Julian; Leckie; Boehm, 2010; Wang et al., 2021; Akter et al., 2021).

Estudos mostraram que aerossóis podem permanecer infeccioso no ar por mais de 3 horas em temperatura ambiente de 21-23 °C, umidade relativa de 65%, (Doremalen; Bushmaker; Munster, 2020). Por outro lado, trabalhos mostraram que diferentes materiais apresentam tempos diferentes de permanência do Covid-19 em suas superfícies à temperatura ambiente como plástico 3-4 dias, aço inoxidável 3 dias, vidro 2 dias e cobre 4 horas (Chin et al., 2020; van Doremalen et al. 2020). Observa-se que dentre as superfícies a de cobre apresentou uma maior resistência ao vírus mostrando que este material é promissor para ser utilizado em superfícies de alto contato humano.

Além métodos de descontaminação de superfícies tradicionais como a utilização solução de hipoclorito de sódio, álcool 70% e peróxido de hidrogênio, outras tecnologias de descontaminação de superfícies já são empregadas como radiação de irradiação UV, tratamento térmico, campos elétricos e vernizes virucidas. As soluções tradicionais inativam do vírus em até 5 minutos já as outras tecnologias inativem em alguns minutos (Orel; Hugues; Patrice, 2020; Kramer et al., 2006; McEvoy; Rowan, 2019; Inconcryl, 2021; Barton, 2020).

Uma outra tecnologia de combate ao vírus bastante estudada é a utilização de materiais com dimensões nanométricas e que apresentam propriedades virucidas. Esses materiais nanométricos encontram-se importância pelo fato de vírus também apresentar dimensões nanométricas (Berni et al., 2008). Assim, nanomateriais podem ser modificados para serem utilizados em farmacologia para fins diagnósticos, juntamente com a prevenção, controle e tratamento direcionado de doenças (Tinkle et al., 2014). Com o cobre retratando propriedades virucidas em seu estado natural, pode-se supor que

explorar essa propriedade em nanoescala pode resultar em resultados terapêuticos mais significativos. No próximo item será abordado a parte da nanomedicina que utiliza as NPsCu como uma alternativa viável de combate ao COVID-19.

Devido ao presente quadro de contaminação pela COVID-19 e suas novas variantes, vem se intensificando cada vez mais pesquisas em materiais que apresente resistência a contaminação de superfícies. Para se combater este problema, superfícies e revestimentos capazes de minimizar a presença de vírus ativos patogênicos estão sendo pesquisadas para aplicação em uma variedade de configurações, como máscaras faciais, para reduzir exposição humana e mitigar a propagação de doenças infecciosas (KIEL et al, 2022; EL-ATAB et al, 2021). Uma área de muita importância na transmissão de doenças infecciosas é a capacidade dos micróbios sobreviverem em superfícies, tanto em ambientes de saúde quanto nos ambientes comuns (IMANE et al., 2020).

A sobrevivência do Corona vírus em superfícies varia de 2 h a 9 dias. Os vírus infecciosos como o SARSCoV-2 que permanecem viáveis em superfícies representam um grande risco para transmissão através da rota de superfície, destacando a necessidade urgente para soluções eficazes que evitam a sobrevivência de vírus em superfícies (IMANE et al., 2020).

Alguns materiais apresentam propriedades virucidas como aço inoxidável, prata, ouro e o cobre (RAFIEI et al., 2016; LEVINA et al., 2016; BOTEQUIM et al., 2012; LYSENKO et al., 2018; SUCIPTO et al., 2017). O cobre é um dos materiais antibacterianos e virucidas mais amplamente reconhecidos, utilizados e bem caracterizados até o momento. Esse material é utilizado na medicina, como agente antisséptico e anti-inflamatório, há milênios atrás. Essa grande utilização se justifica cientificamente por meio de pesquisas modernas que identificaram vários mecanismos antimicrobianos para o cobre. Um dos mecanismos é a ruptura da membrana devido às forças eletrostáticas exercidas pelos íons de cobre sobre a membrana plasmática externa das células (IMANE et al., 2020).

Uma forma para produzir materiais nanocompósitos poliméricos com resistência à vírus é utilizar nanoenchimentos “nanofiller” nanopartículas com propriedades virucidas como Ag, TiO₂, ZnO e o Cu. Esses materiais podem ser utilizados em superfícies de alto contato humano de ambientes públicos e hospitalares como maçanetas, mesas, cadeiras, pisos, corrimãos (INGLE; DURAN; RAI, 2014).

Muitos desses objetos de alto contatos como cadeiras, mesas, pisos e outros podem ser produzidos por processos tradicionais como injeção plástica e extrusão.

Porém, um dos processos mais promissores nos últimos anos é a manufatura aditiva (MA) ou impressão 3D. Esse processo está relacionado a um grupo de técnicas que se baseiam na confecção de objetos em três dimensões, tornando-se possível a confecção de materiais e dando a possibilidade de produção de formas mais complexas. (HONNIBAL, 2010). Os principais materiais utilizados nesta categoria de máquinas são os filamentos termoplásticos de Poli(ácido láctico) (PLA) e Politereftalato de Etileno Glicol (PETG) (CICALA; LATTERI; DEL CURTO, 2017). Por apresentarem baixa temperatura de fusão, viscosidade adequada para o processo de deposição camada por camada e baixo custo esses materiais são utilizados como matrizes em compósitos aditivados para produção de filamentos para MA.

Esta pesquisa busca investigar e analisar os efeitos químicos, mecânicos e virucidas causados pela presença das Nano Partículas de cobre inseridas em uma matriz polimérica. Muitas pesquisas têm sido feitas buscando o entendimento em relação a tais propriedades, porém, poucas abordam a particularidade relacionada as formas de processamento desses materiais, como por exemplo por meio da manufatura aditiva.

Com base nas análises foi possível observar que acima da composição de 1% de NanoCu já temos boas respostas ao processo antiviral. Relacionando à ligação e lesão do envelope viral. Em relação a análise térmica, é possível observar as influências de processamento na temperatura de fusão do material (Tg) teve seu grau ampliado proporcionalmente a inserção das NanoCu. A adição da NanoCu provocou um aumento no grau de cristalinidade, indicando que as partículas micronizadas desse material atuaram como agentes de nucleação para a cristalização. As propriedades se apresentaram inferiores ao compósito sem a presença das NanoCu, porém as amostras S3 e S7 apresentaram valores muito relevantes dentro do estudo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desta pesquisa foi produzir filamentos de nanocompósitos (PLA/NanoCu) para a impressão 3D e identificar a quantidade ideal de nanopartícula de cobre para se obter melhores propriedades mecânicas e atividade virucida dos filamentos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo principal da pesquisa os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- i. Produzir nanocompósitos com a matriz polimérica de PLA, utilizando uma variação de 1 a 2% m/m de carga de nanopartículas de cobre;
- ii. Produzir filamentos dos nanocompósito PLA+NPCu para a utilização em MA;
- iii. Imprimir corpos de prova para a avaliação de propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas, toxicidade e atividade antiviral;

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 CORONA VÍRUS – SARSCOV2

As infecções virais são atualmente consideradas um problema persistente de saúde pública. Os vírus podem ser definidos como agentes submicroscópicos não vivos responsáveis por várias doenças humanas, principalmente compostas por cepas de RNA ou DNA (DA SILVA ANTONIO et al, 2020). Os exemplos mais famosos de doenças virais são o vírus da imunodeficiência humana (HIV), o vírus do herpes simplex, a hepatite, a gripe e o vírus da dengue (DENARO et al, 2019; LIN et al, 2014; HUSSAIN et al, 2017). A maior preocupação com esse tipo de infecção está relacionada às características intrínsecas dos vírus, como seus efeitos de mecanismo de replicação e capacidade de mutação. A propagação de infecções virais em um organismo vivo depende da inoculação do vírus em uma célula saudável. Após a inoculação, o vírus se replica usando os mecanismos da célula hospedeira. Assim, ele pode modificar profundamente o funcionamento e o metabolismo do organismo, de modo que as funções vitais podem ser prejudicadas. Além disso, os vírus podem sofrer mutações em resposta a características bióticas e abióticas do hospedeiro (DA SILVA ANTONIO et al, 2020).

COVID-19 é uma doença viral causada pelo coronavírus da síndrome respiratória aguda grave (SARS-CoV-2). Esse vírus, SARS-CoV-2, atingiu o mundo todo pelos altos casos e continua causando grandes estragos em quase atingiu o mundo todo pelos altos casos, causando estragos em quase todas as áreas dos setores econômico e de saúde. Este vírus de RNA de fita simples de sentido positivo pertence à família dos *Coronaviridae* (ZHANG et al, 2020; JO et al, 2020). Esses vírus são encontrados naturalmente como partículas pleomórficas, envelopadas ou esféricas, cada uma variando entre 150 - 160 nm de tamanho (KANNAN et al., 2020). O vírus (Figura 1) apresenta um tamanho de genoma de ~ 30 quilobases que codificam proteínas virais essenciais para entrada bem-sucedida nas células hospedeiras, como resultado da glicoproteína de pico (S), bem como para neutralizar as respostas imunes do hospedeiro

através de um supressor viral proteína de RNAi (VSR), expressa pela proteína do nucleocapsídeo (N) (KANNAN et al., 2020).

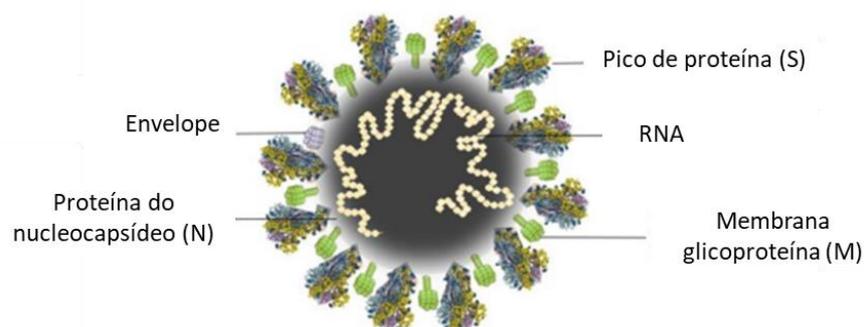


Figura 1 - Diagrama esquemático SARS-CoV-2. Adaptado de JAGARAN e SINGH, 2020.

O SARS-CoV-2 foi detectado pela primeira vez em Wuhan, China, em dezembro de 2019 e declarado pandemia em 13 de março de 2020. Quinze dias (28 de março) após sua classificação como pandemia, COVID-19 infectou 571.689 pessoas em todo o mundo com 26 493 mortes confirmadas (World Health Organization, 2020). Como a taxa de mortalidade do COVID-19 permanece incerta devido às dificuldades no rastreamento dos casos e aos diferentes protocolos de contenção utilizados por cada país, sua rápida disseminação sem precedentes pelo mundo criou urgência para o desenvolvimento de um tratamento. Por exemplo, em 2020, 23 de maio de quase três meses após COVID-19 classificação como pandemia, o número global de pessoas infectadas foi de 5 103 006, com 333 401 casos fatais (World Health Organization, 2020).

As opções de tratamento atuais dependem de antivirais e vacinas para conter a disseminação do vírus (MEHTA et al., 2020). Até o momento, nenhum medicamento ou vacina específica foi desenvolvida para prevenir ou tratar COVID-19, com autocuidado por meio de medidas de isolamento agressivas sendo implementadas, predominantemente, em todo o mundo: abordagens novas e diferentes destinadas a abordar COVID-19 precisam ser exaustivamente pesquisadas e estabelecido (JAGARAN e SINGH, 2020).

Uma dessas abordagens é a exploração do cobre por suas propriedades antivirais, que foi trazida à tona e amplamente utilizada desde o século XIX como desinfetante (VINCENT et al., 2018). O SARS-CoV-2 permanece viável por até 4 horas em cobre sólido em comparação com plástico e aço inoxidável. Possui tempos de viabilidade de

2 a 3 dias e papelão por até 24 horas (VAN DOREMALEN et al., 2020). No corpo, o cobre é conhecido por desempenhar um papel vital na manutenção e função do sistema imunológico por meio de sua capacidade de produzir anticorpos específicos, auxiliar na imunidade mediada por células e matar micróbios infecciosos. Isso é alcançado por meio de seu envolvimento nas funções de neutrófilos, macrófagos, células T helper, células natural killer e células B (RAHA et al., 2020).

3.2 MANUFATURA ADITIVA

Manufatura aditiva (MA) é um dos sinônimos para se referir à impressão em três dimensões (3D) (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2015). Este termo vem substituindo cada vez mais outras terminologias, como prototipagem rápida e forma livre sólida, principalmente por causa do crescimento da gama de aplicações que a tecnologia está servindo hoje. Precisamente, o termo “Prototipagem rápida” foi usada inicialmente para se referir ao processo de construção de um conceito não comercial, daí a palavra “protótipo”. No entanto, conforme a tecnologia se desenvolveu ao longo dos anos, a impressora 3D tornou-se uma máquina de manufatura que pode construir produtos para serem usados diretamente no usuário final e, portanto, tornou-se um fabricante ao invés de um produtor de protótipos. O conceito de impressão 3D é converter um desenho 3D auxiliado por computador em um objeto físico por meio de uma máquina de construção automatizada. Na maioria dos casos, a construção deste objeto físico é feita por aplicações sucessivas de finas camadas de seção transversal umas sobre as outras (ALZHRANI, 2017). A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** representa a sequência de como ocorrem as impressões 3D.

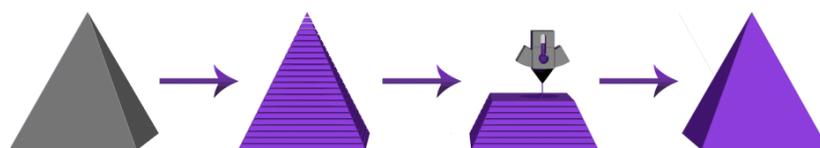


Figura 2 - O que é impressão 3D? Para que serve a impressora 3D? [Guia Definitivo 2021].

Acredita-se que o grande potencial desta técnica de construção reside na nossa

capacidade de usar diferentes tipos de materiais de construção e, portanto, aumentando as indústrias que a tecnologia pode contribuir para. O desenvolvimento da manufatura aditiva, no entanto, depende de diversas tecnologias que quando integrado pode tornar a impressão 3D mais eficiente. Já que a impressão 3D converte software desenhos a objetos, o desenvolvimento de ferramentas de desenho beneficia significativamente a indústria. Outro método que está sendo usado no desenvolvimento de modelos 3D é Engenharia reversa (ER), onde um dispositivo é usado para capturar o design de um objeto existente e projetar os dados coletados em um computador em uma forma de modelo 3D. Este método salva o cliente, bem como do designer, momento em que se deseja copiar um modelo existente. Além disso, o desenvolvimento em máquinas de impressão 3D também é crucial para expandir as aplicações de 3D impressão.

As especificações e tecnologias que são adotadas em uma impressora 3D determinam vários aspectos no objeto impresso, tais como: a resolução do objeto, a velocidade de construção de objetos, materiais de construção que podem ser usados, etc. Além disso, desenvolver matérias-primas de engenharia que pode ser usado na impressão 3D também é uma área importante na qual os pesquisadores estão trabalhando para tornar a indústria mais capaz.

A personalização do material de construção pode ser da natureza química ou física do material. Por exemplo, alterando a composição química de o material é frequentemente executado para melhorar o desempenho desse material quando impresso em 3D. Este processo geralmente começa com a seleção de um material candidato que tem o potencial de ser desejado por usuários de impressão 3D e alterá-lo quimicamente para um melhor desempenho. Alteração da natureza química do material permite personalizar propriedades como resistência ao calor, resistência química, taxa de cristalização, força, tenacidade, etc. Tais propriedades determinam os possíveis usos de um objeto impresso, bem como a qualidade do produto (ALZHRANI, 2017).

3.2.1 Técnicas de impressão 3D

Nos dias atuais as técnicas de impressão 3D têm sido aplicadas desde ambientes industriais até a técnicas mais recentes em desenvolvimento em laboratórios de pesquisa, que têm aplicações mais específicas e direcionadas a alguns processos, como

na área médica. Em geral essas técnicas se baseiam em uma solidificação seletiva ou ligação de partículas líquidas ou sólidas específicas, fusão e solidificação, polimerização ou alguma reação química (GROSS et al., 2014).

Dentre as principais tecnologias de prototipagem podem ser destacadas principalmente: Stereolithography (SLA), Selective Laser Melting (SLM), Laminated Object Manufacturing (LOM), e Fused Deposition Modeling (FDM). A impressão 3D se destaca dentre os mais diferentes métodos de fabricação devido à versatilidade e à grande possibilidade de geométrica imaginável a uma escala micrométrica (μm). Cada tecnologia de impressão 3D possui suas particularidades, vantagens e processamento de material próprio, dessa maneira, foi criado em 2015 o padrão ISO / ASTM 52900 (GROSS et al., 2014).

O primeiro processo de manufatura aditiva baseado na extrusão de materiais foi patenteado como FDM (Fused Deposition Modeling) ou modelagem por fusão e deposição de material, que consiste na utilização de um polímero termoplástico fundido, extrudado e posteriormente depositado camada por camada (ISO/ASTM 52900, 2015).

No âmbito da Impressão 3D, a Modelagem por Fusão e Deposição (FDM) caracteriza-se por uma das técnicas mais comuns, devido principalmente à sua facilidade de uso e boa relação de custo benefício (WOJTYLA; KLAMA; BARAN, 2017).

No processo de FDM, Figura 3, a matéria-prima polimérica usualmente na forma de filamentos é fundida em um canal aquecido e extrudada por um mecanismo para extrudar o material, que descreve movimentos nos planos x-y sobre uma mesa com movimentos no eixo z.

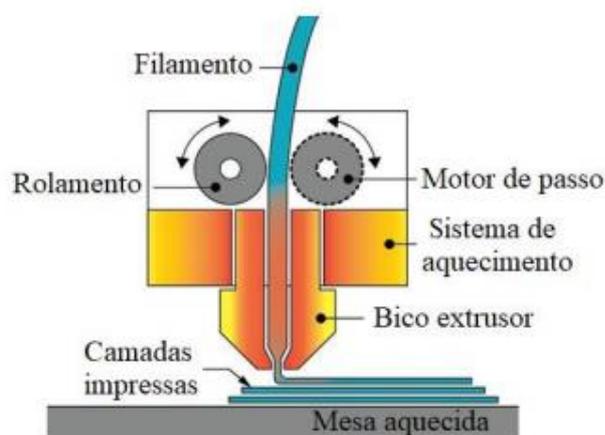


Figura 3 - Funcionamento esquemático de uma impressora 3D FDM. Adaptado (GROSS et al., 2014).

3.3 O CÓDIGO STL

A impressão 3D é primordialmente gerada por meio de um programa de desenho auxiliado por computador (CAD), dentre eles os mais populares são o AutoCAD, SolidWorks, Inventor, entre outros. O projeto original é elaborado no programa CAD e depois é convertido em um arquivo do tipo STL (Standard Tessellation Language ou StereoLithography). Esse formato de arquivo foi desenvolvido por Charles Hull na 3D Systems e é o formato padrão de transmissão de dados no setor da Impressão 3D. O objetivo do código é gerar as coordenadas dos vértices e dessa forma definir em um arquivo texto com as informações necessárias para o input no software do equipamento de impressão 3D. A Figura 4 exemplifica como um arquivo STL triangula as superfícies definidas.

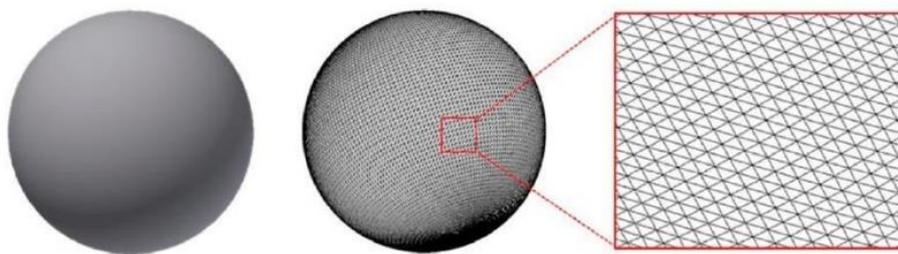


Figura 4 - Triangulação das superfícies de um arquivo STL Adaptado (GROSS et al., 2014).

Com base nas informações fornecidas do arquivo no formato STL, a impressora 3D interpreta e converte o arquivo em um arquivo com o código G por meio de um software “fatiador” do modelo. O arquivo G é um sequenciador do arquivo STL em várias seções transversais horizontais com duas dimensões. Um modelo desse processo de modelagem 3D é ilustrado na Figura 5.



Figura 5 - Processo de impressão 3D. Adaptado (ZHANG; DONG; SADDIK, 2015).

3.4 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS NO PROCESSO DE IMPRESSÃO 3D

Com o passar das metodologias utilizadas hoje para a técnica de impressão FDM há uma grande possibilidade de alteração nos parâmetros do processo de fabricação, tais como a velocidade de impressão, espessura da camada, diâmetro do bico extrusor e distanciamento entre os filamentos depositados por passada. A manipulação destes fatores influencia diretamente a microestrutura e o comportamento mecânico de peças fabricadas.



Figura 6 - Parâmetros de um processo de extrusão de material. Adaptado de ALAFAGHANI et al. (2017).

Entre os parâmetros do processo de maior influência na qualidade das peças impressas estão: ângulo de varredura, espessura de camada, largura de varredura, largura de contorno, número de contornos, espaçamento entre varreduras e entre contornos e varredura.

3.5 MATERIAIS PARA IMPRESSORAS 3D FDM

O presente trabalho de dissertação faz uso da técnica de impressão FDM. Por

essa técnica possuir baixo custo, fácil montagem, equipamentos de baixo custo e ter uma gama de possibilidades de matéria-prima termoplástica. Neste tópico serão abordadas as principais matérias-primas utilizadas por esse método e que serão utilizadas no referido estudo dessa dissertação.

3.5.1 PLA

O ácido láctico é um ácido orgânico natural que pode ser encontrado em carne de mamíferos e em fluidos animais, como leite e sangue. O ácido láctico (ácido 2-hidroxi- propanóico), monômero empregado na síntese do PLA é um α -hidroxiácido, ou seja, composto de cadeia carbônica de três carbonos que possui um grupamento carboxila terminal com um grupamento hidroxila na posição alfa (NARDIN; GUTERRES, 1999). Este possui isomeria óptica, apresentando dois isômeros espaciais: a forma levogira, L-ácido láctico, e a forma dextrogira, D-ácido láctico, como mostrado na figura 1. As formas diferem entre si apenas na organização espacial dos átomos que a compõem, porém possuem a mesma ordenação dos átomos e mesmas ligações interatômicas (RASAL; JANORKAR; HIRT, 2010).

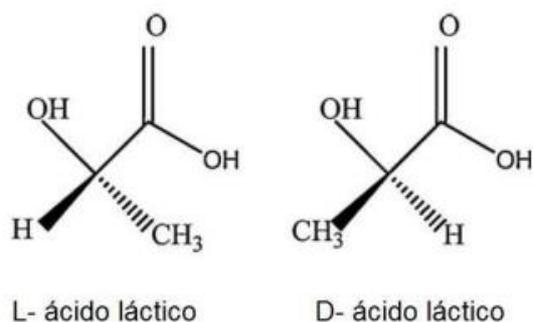
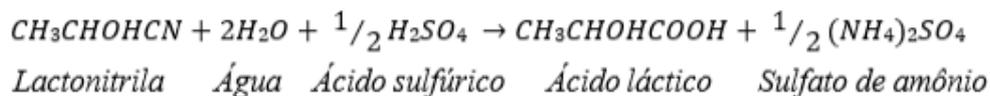


Figura 7 - Isômeros de ácido láctico. Adaptado de Rasala, Janorkarc e Hirta (2010).

O ácido láctico pode ser produzido por síntese fermentativa ou química. A síntese química ocorre, principalmente, a partir da hidrólise por um ácido forte de lactonitrila, um derivado petroquímico, resultando em uma mistura racêmica de L-ácido láctico e D-ácido láctico (Equação 1). Há outras vias de síntese química de ácido láctico, como: oxidação de propileno e propilenoglicol e hidrólise de ácido acético, ácido nítrico e ácido 2-cloro- propiônico. As vias de síntese química constituem processos de produção de ácido láctico mais caras que as vias de produção fermentativas (DATTA,

TSAI, et al., 1995).

Equação 1 -Mistura racêmica



O processo mais utilizado para a produção de ácido láctico é o de fermentação bacteriana. As bactérias lácticas são um grupo de bactérias fermentadoras composto, principalmente, por espécies de cocos Gram-positivos (dos gêneros *Lactobacillus*, *Lactococcus*, *Pediococcus*, *Aerococcus*, *Enterococcus*, *Oenococcus*, *Vagococcus*, *Tetragenococcus*, entre outros) capazes de produzir ácido láctico como produto metabólico da fermentação de diversos substratos. A fermentação pode ser homoláctica, na qual há degradação de glicose pela via glicolítica, que gera unicamente ácido pirúvico como produto, que posteriormente será reduzido a ácido láctico. E a fermentação pode ser heteroláctica, onde a degradação de glicose ocorre pela via oxidativa, que gera aldeído acético além de ácido pirúvico. Dessa forma outros produtos são gerados juntamente com o ácido láctico (CAPELLARI, 2010). Então, a partir de uma fonte de carbono – açúcares como glicose, sacarose ou lactose puros ou em forma de cana-de-açúcar, melão, amido, entre outros – os microrganismos homolácticos pertencentes aos gêneros *Lactobacillus* e, principalmente, *Streptococcus*, são capazes de quebrar a molécula de glicose para obtenção de piruvato que é, posteriormente, reduzido a lactato pela enzima lactato desidrogenase, como visto na figura 6 (LASPRILLA, MARTINEZ, et al., 2012).

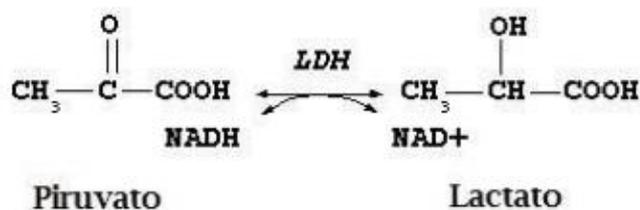


Figura 8 -Conversão de ácido pirúvico em lactato pela enzima lactato desidrogenase (LDH) na presença da coenzima NADH.

O ácido láctico necessita ser isolado para que torne viável a síntese do PLA. Portanto, a depender do processo de síntese de ácido láctico utilizado e do polímero que se deseja obter, faz-se necessária a purificação do ácido láctico. O método tradicional de separação por precipitação de lactato de cálcio não é ecológico, uma vez que produz

contaminantes ambientais (BERNARDO, 2014). Por isso, vários estudos atuais tratam de como viabilizar a purificação barata e ecologicamente viável do ácido láctico. O método de troca iônica poder ser uma solução viável, uma vez que utiliza materiais não muito caros e simples, como evidenciado no estudo de Sosa et al (SOSA, OCHOA e PEROTTI, 2001). Outros pesquisadores vêm estudando outras formas de promover essa separação, como Järvinen e seus colaboradores que utilizaram o método de extração reativa, no qual há formação de complexos reversíveis de ácido láctico (JÄRVINEN, KEISKI e SOHLO, 1999); Persson et al. estudou o método de separação por membrana, utilizando uma membrana cerâmica de microfiltração com sistema de bombas de permeação (PERSSON, JÖNSSON e ZACCHI, 2011) e Lee analisou o processo de extração por eletrodialise (LEE, 2005).

3.5.1.1 PROPRIEDADES DO POLI(ÁCIDO LÁCTICO)

O PLA é um polímero termoplástico semicristalino que possui alto módulo de elasticidade em torno de 3GPa, resistência à tração entre 50- 70MPa, módulo de flexão de em torno de 5 GPa, resistência à flexão de em cerca 100MPa, alongação na ruptura em torno de 4%. Sua temperatura de transição vítrea (T_g) situa-se por volta de 60°C e sua temperatura de fusão (T_m) por volta de 180°C. O PDLLA é geralmente amorfo. Portanto não possui T_m e suas as propriedades mecânicas podem variar em relação ao semicristalino, assim como a tem T_g (SÖDERGARD e STOLT, 2002). Possui como vantagens a biocompatibilidade, ou seja, não produz efeitos tóxicos ou carcinogênicos na maioria dos seres vivos. É também biorreabsorvível – ocorre a diminuição da cadeia polimérica in vivo com a posterior eliminação do material por vias metabólicas do organismo. Além de ser ecologicamente correto, uma vez que necessita entre 25 a 55% menos de energia para ser produzido (BARBANTI, ZAVAGLIA e DUEK, 2005). A tabela 1 compara o tempo de biorreabsorção do PLLA e do PDLLA. A Tabela 1 apresenta também as principais transições térmicas e valores de módulo de elasticidade desses polímeros. As propriedades típicas do PCL também estão apresentadas na tabela.

Tabela 1- Tempo de biorreabsorção, Tm, Tg e módulo elástico de PLA e PCL.

Adaptado de (BARBANTI, ZAVAGLIA e DUEK, 2005).

Polímero (Sigla)	Tg (C°)	Tm (°C)	Módulo de elasticidade (GPa)	Tempo de biorreabsorção (meses)
Poli (L-ácido láctico) (PDLA)	60-65	173-178	2,7	>24
Poli (D-L-ácido láctico) (PDLA)	55-60	Amorfo	1,9	12-16
Poli (caprolactona) (PCL)	(-65)-(-60)	58-63	0,4	24-36

Comparado a outros biopolímeros, o PLA tem boa processabilidade, podendo ser processado por injeção, extrusão, moldagem por sopro, termoformagem, fiação e extrusão- sopro (RASAL, JANORKAR e HIRT, 2010). Em contrapartida, tem baixa tenacidade e é essencialmente frágil, com elongação em cerca de 4% antes da ruptura, o que torna sua utilização limitada para usos que necessitem de alta tenacidade e deformação plástica em níveis de exigência mecânica elevado (SÖDERGARD e STOLT, 2002). Apresenta também como limitante taxa lenta de degradação, hidrofobicidade e falta de grupos laterais reativos, que torna o PLA quimicamente inerte. A taxa lenta de degradação dificulta sua degradação in vivo, processo que pode durar anos, assim como a degradabilidade no meio ambiente. A hidrofobicidade interfere na afinidade celular do polímero, podendo acarretar em processo inflamatório (RASAL, JANORKAR e HIRT, 2010). A fim de aproveitar as vantagens e minimizar as limitações do PLA, muitos pesquisadores investem em blendas poliméricas de PLA com outros polímeros que apresentam diferentes propriedades mecânicas complementares às observadas no PLA. Dentre eles, pode-se citar: Poli(óxido etileno) (POE), Poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT), Polihidroxibutirato (PHB), Amido termoplástico (ATp), Poli(ε-caprolactona) (PCL), entre outros. Sendo que as principais aplicações para as blendas são biomédicas ou industriais, principalmente, na área de embalagens (GARLOTTA, 2001).

3.5.1.2 APLICABILIDADE DO PLA

O PLA é um polímero que possui características como biodegradabilidade, biocompatibilidade, processabilidade termoplástica e é ecologicamente correto. Portanto, torna-se versátil em termos de aplicabilidade, podendo ser utilizado tanto como “commodities” quanto como biomaterial. A tabela 2 relaciona algumas aplicabilidades do PLA relatadas na literatura (GUPTA e KUMAR, 2007). Tabela 2- Principais aplicabilidades do PLA. Adaptado de (GUPTA, REVAGADEA e HILBORN, 2007).

Tabela 2- Principais aplicabilidades do PLA. Adaptado de (GUPTA, REVAGADEA e HILBORN, 2007).

Principais aplicações do PLA

Vestuário

Produto de Higiene

Produtos farmacêuticos

Embalagens

Próteses e suturas

Suportes para engenharia de tecido

Móveis

Produtos para construção civil

Produtos agrícolas

O PLA possui baixa inflamabilidade e quando queimado produz pouca fumaça, o que o torna um produto desejado na área e construção civil. A alta resistência aos raios ultravioletas e a baixa absorção de umidade são características atraentes no setor têxtil esportivo. Assim como o baixo índice de refração e baixa densidade são propriedades valorizadas na indústria de embalagens que procura materiais leves e que apresentem certo nível de transparência. Além disso, é um polímero biocompatível e bioabsorvível, portanto apresenta pouca ou nenhuma rejeição do organismo de mamíferos, tornando um dos principais polímeros estudados para fins biomédicos e farmacêuticos (GUPTA e

KUMAR, 2007; GUPTA, REVAGADEA e HILBORN, 2007).

Aplicação da indústria atual: O PLA destaca-se principalmente por possuir vantagens como a biocompatibilidade, não produção de efeitos tóxicos ou carcinogênicos na maioria dos seres vivos, além de ser ecologicamente interessante, uma vez que utiliza entre 25 e 55% menos de energia para ser produzido quando comparado aos polímeros convencionais, como por exemplo PET ou PP. (RASAL, et al., 2010). Por ser um polímero que possui boas características como biodegradabilidade, biocompatibilidade, processabilidade, o PLA torna-se versátil em termos de aplicabilidade, podendo ser utilizado tanto como “commodities” quanto como biomaterial (GUPTA & KUMAR, 2007).

O PLA possui baixa inflamabilidade e quando queimado produz pouca fumaça, o que também o torna um produto desejado na área de construção civil. A alta resistência aos raios ultravioletas e a baixa absorção de umidade são características atraentes no setor têxtil esportivo. Assim como o baixo índice de refração e baixa densidade são propriedades valorizadas na indústria de embalagens que procura materiais leves e que apresentem certo nível de transparência. Além disso, é um polímero biocompatível e bioabsorvível, portanto apresenta pouca ou nenhuma rejeição no organismo de mamíferos, tornando um dos principais polímeros estudados para fins biomédicos e farmacêuticos (GUPTA, et al., 2007). A fim de aproveitar as vantagens e minimizar as limitações, principalmente mecânicas, do PLA, muitos pesquisadores investem em blendas poliméricas juntamente com outros polímeros que apresentam diferentes propriedades mecânicas, sendo que as principais aplicações para as blendas são biomédicas ou industriais, principalmente, na área de embalagens (GARLOTTA, 2001).

Polímeros como o PLA normalmente trabalham abaixo da T_g , e com isso, ganham resistência mecânica. Outros polímeros, como os elastômeros, trabalham acima da T_g , e isso terá influência nas propriedades mecânicas. A temperatura de fusão cristalina (T_m) é o valor médio da faixa de temperatura em que, durante o aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas. Neste ponto, a energia do sistema é suficiente para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina, mudando do estado borrachoso para o estado viscoso (fluido). Este fenômeno só ocorre na fase cristalina. (William D. Callister, 2007). Dependendo do processamento, os polímeros sofrerão diversos tipos de deformação em virtude da geometria do equipamento e das condições de processamento (temperatura, velocidade, tempo). No

caso do PLA, onde a T_m pode variar de 125° a 250° C, e a temperatura de processamento poderá ser entre 20° e 100° C acima de T_m . (Van De Velde e Kiekens, 2001; 2002; Bigg, 2005).

3.6 UTILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Por causa de seu tamanho uniforme e distribuição de tamanho nítida em nanômetros; nanopartículas metálicas têm recebido muita popularidade. No campo da nanotecnologia, nanopartículas metálicas têm mostrado número de propriedades e desbloqueou muitos novos caminhos em nanotecnologia. Nanopartículas metálicas têm especialidade com grupos funcionais apropriados. Pode ser sintetizado e modificado que permitiria que eles se ligassem a ligantes, anticorpos, drogas (SEKAR; KULANDAIVEL, 2013).

Por conta das propriedades únicas as nanopartículas de metal, conquistaram um lugar especial no campo da nanotecnologia. A característica mais importante das nanopartículas é sua área de superfície para relação de volume, onde facilmente lhes permite interagir com outras partículas. Em nanopartículas, alta área de superfície para a relação de volume torna a difusão mais rápida e é viável em menor temperaturas. E este campo achou mais interessante, sem perturbador e envenenamento de células saudáveis, podemos tratar diretamente células e tecidos afetados. Em intensificação de fluorescência e superfície espectroscopia Raman aprimorada e em ambiente refrativo nanopartículas de detecção de índice encontraram aplicação adicional no aprimoramento do processo óptico sensível ao campo. O óptico propriedades de nanopartículas de metal desempenham um papel fundamental devido ao Plasmon de superfície com comprimento de onda de ressonância na região visível. Nanopartículas de prata e ouro são eficazes na inibição do crescimento de bactérias gram-positivas e gram-negativas. Para a produção de nano dispositivos, o organismo vivo tem um potencial enorme. no entanto requer muito mais experimentação (KUMAR et al., 2018).

Os principais requisitos, incluindo a entrada celular através da barreira hematoencefálica e barreira sangue-ar, resistência e descarga de controle direcionada são viáveis com nanomateriais, assim, qualificando esses materiais como potenciais novos candidatos para uso em terapia biomédica (IANEVSKI et al., 2020) -

(AGOSTINI et al., 2018). As nanopartículas têm sido amplamente utilizadas na terapia antiviral nas últimas décadas, devido ao desenvolvimento de estratégias de funcionalização de superfície (SZUNERITS et al., 2015). Por exemplo, Ag, Au (RAFIEI et al., 2016), TiO₂ (LEVINA et al., 2016), Nanopartículas de SiO₂ (BOTEQUIM et al., 2012), CeO₂ (LYSENKO et al., 2018) e CuCl₂ (SUCIPTO et al., 2017) têm sido empregadas contra diferentes vírus incluindo vírus (MAZURKOVA et al., 2010) H3N2 e H1N1 (MAZURKOVA et al., 2010), HIV-1 (LARA et al., 2010), vírus herpes simplex (HSV) (HU et al., 2014), estomatite vesicular, febre aftosa (RAFIEI et al., 2016) e vírus da dengue tipo 2 (SUCIPTO et al., 2017).

Recentemente, Sportelli et al. (2020) afirmou que os pesquisadores precisam se concentrar no desenvolvimento de produtos baseados em nanomateriais soluções tecnológicas para combater o COVID-19. Portanto, vários artigos são esperados para fornecer o conhecimento básico sobre nanomateriais e descrever como usar esses materiais para o desenvolvimento de terapias antivirais. Considerando a gravidade da transmissão de doenças infecciosas e o potencial de nanomateriais no tratamento dessas doenças, nossa revisão se concentra primeiro no mecanismo de entrada de vírus em células hospedeiras e, em seguida, sobre o uso de tipos principais e importantes de nanomateriais, como prata, ouro, pontos quânticos, nanopartículas orgânicas, lipossomas, dendrímeros e polímeros contra vários tipos de infecções virais. Além disso, discutimos mecanismos antivirais, abordagens terapêuticas de nanopartículas e os efeitos das nanopartículas nos CoVs. Por fim, fornecemos nossa perspectiva sobre o potencial de uso nanopartículas no futuro para tratar doenças infecciosas.

3.7 COBRE POR SUAS PROPRIEDADES ANTIVIRAIS

O cobre (Cu) é um importante oligoelemento, que é absorvido no intestino delgado para um reservatório de plasma. Este elemento desempenha um papel crítico na função e manutenção do sistema imunológico, especificamente para o funcionamento das células B, células natural killer, células T auxiliares, macrófagos e neutrófilos (RAHA et al., 2020). Consequentemente, o Cu é essencial na imunidade celular e na produção de anticorpos específicos em resposta aos micróbios infecciosos.

Seguindo um estudo conduzido pelo Instituto Nacional de Saúde dos Estados Unidos (NIH), e conforme mencionado anteriormente, a sobrevivência viral foi menor em superfícies de cobre em comparação com papelão, aço inoxidável e plástico (VAN DOREMALEN et al., 2020). O efeito do Cu é visto como dependente do tempo e da concentração, resultando em danos irreversíveis ao vírus e destruição das paredes celulares (WARNES, LITTLE e KEEVIL, 2015). Essa ação é alcançada por meio de três mecanismos:

- a. Ruptura da membrana viral e do envelope, destruindo assim o RNA do vírus,
- b. Proporcionando interferência nas proteínas essenciais necessárias para o funcionamento do vírus e
- c. Geração de reativos espécies de oxigênio (ROS) que inevitavelmente matam o vírus, conforme demonstrado pelo SARS-CoV (HORIE et al., 2008; RUPP et al., 2017).

Além disso, estudos realizados com base em marcadores inflamatórios e níveis de Cu sugerem que o Cu desempenha um papel na luta contra a inflamação. Isso foi observado em estudos anteriores no qual verificaram que o uso de Cu nas artérias dos ratos são capazes de reduzir a artrite induzida (NEVE et al., 1988). Embora não haja conhecimento do mecanismo exato envolvido, observou-se que o aumento da interleucina 6 (IL6) resultou em aumento da produção e secreção de ceruloplasmina, uma proteína Cu-carrying (MASTERS, 2006). Isso é especificamente de suporte em casos de COVID-19 devido aos altos níveis de ferritina sérica (reservas de ferro) exibidos nos pacientes.

O Cu pode induzir autofagia em resposta a uma infecção viral. Esse mecanismo fornece às células a capacidade de sobreviver ao estresse externo causado pelo vírus. No caso do Cu, já foi elucidado que a indução desse mecanismo e a formação de vacúolos autofágicos, juntamente com a apoptose, são decorrentes da presença do Cu no corpo do hospedeiro. Essas descobertas retrataram o Cu como um candidato ideal e um potencial agente terapêutico (CHERUKURI et al., 2005).

Para uso terapêutico, a toxicidade do Cu para os humanos foi descrita como muito rara, como resultado dos mecanismos homeostáticos que reduzem a ingestão excessiva de Cu. A suplementação de Cu, entretanto, apresenta efeitos adversos quando ingerida em quantidades excessivas (> 10 mg / dia) em curto período (ANDREOU et al.

2020). Para uma absorção ideal de Cu, uma dieta de diminuição de fibras, ácido ascórbico, metais divalentes, zinco, ferro, frutose e cisteína com aumento da ingestão de proteínas e aminoácidos polibásicos tem sido recomendada (LÖNNERDAL, 1998). Cu, portanto, retrata resultados favoráveis contra vírus, em geral, com um papel terapêutico potencial contra SARS-CoV-2 especificamente. Esta ingestão dietética e suplementação de Cu no corpo fornecem maior imunidade contra COVID-19. Cu nesta forma, no entanto, não pode ser conjugado a outras terapêuticas, tais como drogas ou genes, para eliminação viral aumentada, necessitando de novas abordagens para o uso de Cu. Uma dessas abordagens é explorar a área da nanomedicina.

Antes da entrada do vírus no hospedeiro, a contaminação da superfície representa uma ameaça significativa na transmissão do COVID-19. Isso foi identificado após um aumento do número de casos positivos entre profissionais de saúde, apesar do uso de equipamento de proteção individual (EPI) adequado e seguindo estritas precauções de barreira (ONG et al., 2020). O cobre foi identificado como um material que inativa o vírus em um período mais curto, em comparação com outros materiais comumente usados, como aço inoxidável e plástico (VAN DOREMALEN et al., 2020). Isso foi confirmado por um estudo anterior que investigou a cepa CoV-229E. Este estudo observou que o latão contendo um mínimo de 70% de Cu foi mais eficaz contra o CoV-229E e que a eficácia aumentou com o uso de porcentagens mais altas de Cu (20). Esta inativação foi atribuída ao ROS gerado pelos íons Cu (VAN DOREMALEN et al., 2020).zz

3.8 NANOPARTÍCULAS PARA A IMPRESSÃO 3D

3.8.1.1 COPPER 3D

Copper3D é um fabricante de filamentos antibacterianos. O seu trabalho centra-se o desenvolver e fabricar materiais válidos para qualquer impressora 3D FDM do mercado e assim poder fabricar peças livres de bactérias. Graças à liga dos seus filamentos com nanopartículas de cobre, estes apresentam a propriedade de eliminar fungos, bactérias e vírus em poucas horas.

Mais de 40% dos amputados e também muitos outros pacientes que utilizam próteses, sofrem algum transtorno dérmico devido à alta carga bacteriana que apresentam estes produtos médicos em contacto com a pele. Para cobrir esta cadencia, Copper3D desenvolveu uns novos polímeros para impressão 3D com um aditivo que contém nanopartículas de cobre, altamente efetivas para eliminar fungos, vírus e bactérias, mas seguro para os humanos nas concentrações corretas.

3.8.2 PACTIVE AN1 (Antibacteriano)

PACTIVE AN1 é um novo nanocompósito formado por PLA de alta qualidade e um aditivo de nanopartículas de cobre (1-2%) com avançadas propriedades como a eliminação de 99.9 % dos fungos, vírus e outras bactérias. É válido para fabricar próteses postoperatorias e equipas cirúrgicos. Além disso, é um filamento termoconformado e respetuoso com o médio ambiente.

As propriedades avançadas antibacterianas do PACTIVE AN1 com ideais para todo a ecossistema médico e a sua facilidade de impressão o faz acessível para todo o tipo de utentes e impressoras 3D.

3.9 NANOPARTÍCULAS (NP)

Com os avanços recentes na medicina, especificamente na nanomedicina, novas opções de tratamento podem se tornar disponíveis. A nanomedicina pode ser uma alternativa atraente à medicina tradicional, exibindo eficiência na sua aplicação, com a vantagem de baixo custo. A nanomedicina despertou interesse na prática clínica devido ao uso de nanopartículas (NPs) como veículos de entrega para terapia gênica e medicamentosa, além de seu potencial diagnóstico e terapêutico. As nanopartículas permitem a transferência eficiente de genes e drogas com eficácia máxima, maior biodisponibilidade e células / tecidos específicos alvo com farmacocinética de liberação controlada (MAYO E SINGH, 2020; ZHANG et al., 2020).

A nanomedicina avançou recentemente para formular uma nova opção de tratamento, utilizando membranas celulares, apresentando proteínas-alvo. Esta

abordagem é contraditória a muitas outras porque não tem como alvo os agentes causadores, concentrando-se, portanto, nas células hospedeiras afetadas. Após a ligação da membrana ao NP, o NP possui a capacidade de expressar proteínas que o vírus SARS-CoV-2 necessita para sua infectividade (ZHANG et al., 2020). Esses NPs, ou melhor descritos como nanoesponjas, absorvem esses vírus, minimizando assim a infectividade celular e, posteriormente, desencorajando o contágio do CoV (ZHANG et al., 2020).

Assim, nanomateriais podem ser modificados para serem utilizados em farmacologia para fins diagnósticos, juntamente com a prevenção, controle e tratamento direcionado de doenças (TINKLE et al., 2014). Com o cobre retratando propriedades antivirais em seu estado natural, pode-se supor que explorar essa propriedade em nanoescala pode resultar em resultados terapêuticos mais significativos. No próximo item será abordado a parte da nanomedicina que utiliza as NPsCu como uma alternativa viável de combate ao COVID-19.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 9 apresenta um fluxograma que descreve sucintamente o esquema que será utilizado nos procedimentos experimentais desta pesquisa. Conforme exposto no fluxograma, o início do trabalho se dá nos estudos e análises referentes ao PLA e as Nano Partículas de Cobre (NPCu). Após o estudo do referencial teórico foi realizado o delineamento experimental pelo método de Design of experiments (DOE). O próximo passo foi realizar o processo de extrusão do material analisando o comportamento do compósito (PLA + NPCu) frente as diferentes temperaturas e tempo de processamento. O processo posterior foi de processamento por impressão 3D (Manufatura aditiva) para a produção dos CP's e os mesmo foram utilizados para as análises.

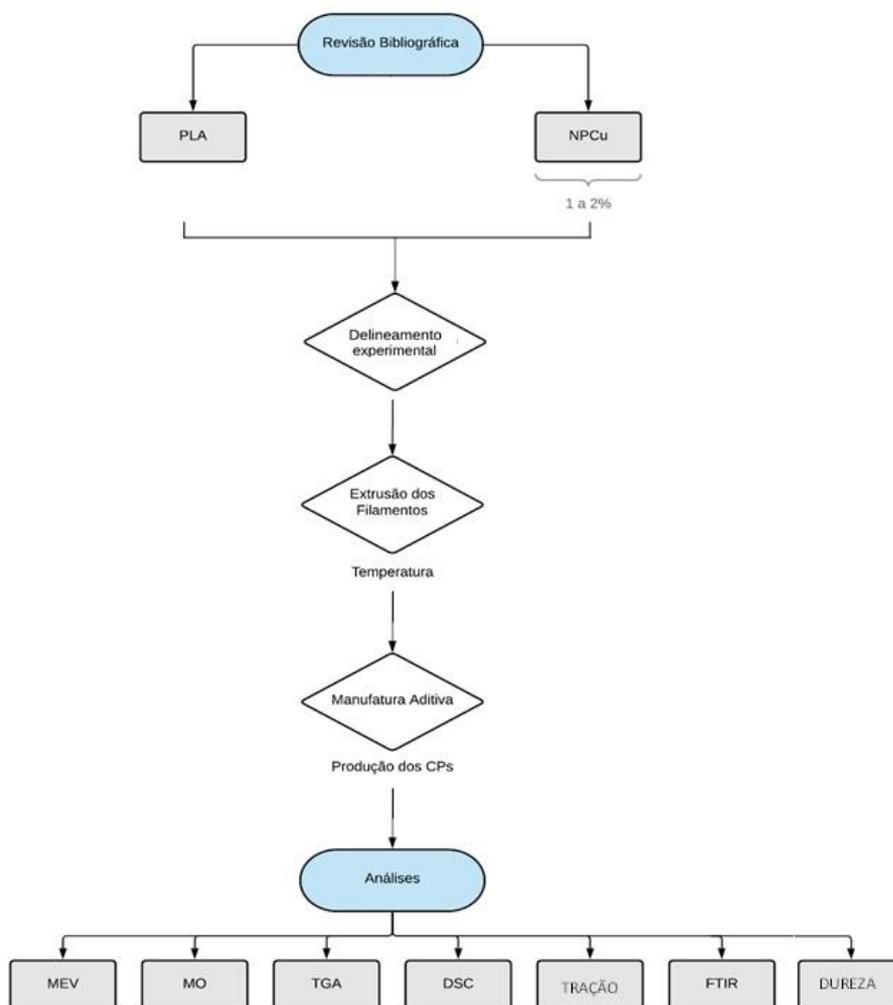


Figura 9 - Fluxograma da sequência experimental utilizada nessa pesquisa.

4.1 EQUIPAMENTO

O equipamento utilizado para a fabricação das amostras, Figura 10, foi uma Impressora 3D (Faber 10 – PCYes, Faber, Brasil). O equipamento apresenta uma cinemática, onde o cabeçote extrusor realiza uma movimentação ao longo dos eixos X e Z, e a plataforma de construção em Y. Com boa capacidade em relação a área de impressão, é possível produzir peças de até 40 cm de altura.

O cabeçote extrusor é outra importante parte do equipamento. O sistema é constituído por um módulo puxador e por um bico aquecido com extremidade calibrada. O extrusor MK-10 com uma capacidade de aquecimento de até 260 °C.

Filamentos compatíveis com o equipamento: PLA, PETG, ABS, TPU, PVA, HIPS, Fibra de carbono, filamentos condutíveis, filamentos flexíveis, filamentos de metal, filamentos de madeira. Resolução da impressão: 100 a 400 microns - Dimensões da mesa de impressão: 300 x 300 x 400 mm - Velocidade de impressão: 40 - 200mm/s - Diâmetro do filamento: 1.75mm (± 0.07 mm).

Tipos de arquivo suportados "3MF /STL /OBJ /FPP /BMP /PNG /JPG / JPEG. Os comandos eletrônicos e o software (de controle) são baseados em um firmware, parte essa responsável pelos comandos e ações do equipamento com base na interpretação de coordenadas geradas no momento de criação do protótipo em STL e posteriormente transformado em código G. A ação de controle é realizada pelo conjunto da placa , acoplada ao mesmo, que dispõe dos circuitos acionadores dos motores de passo (drivers), controles de temperatura da plataforma de construção e do cabeçote extrusor, receptores dos sinais dos interruptores de fim de curso e sensores de temperatura, entre outros.

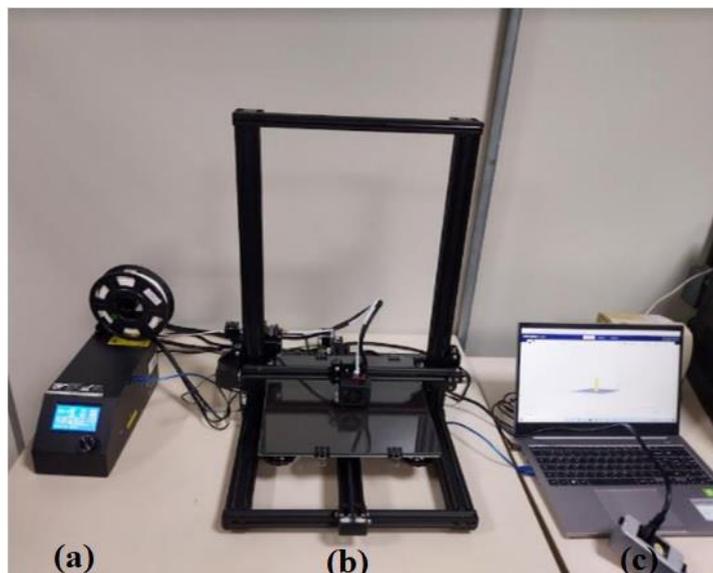


Figura 10 – a) Controlador processo de impressão , b) Impressora 3D FAB 10 e c) computador para controle do Software.

4.2 MATERIAIS UTILIZADOS

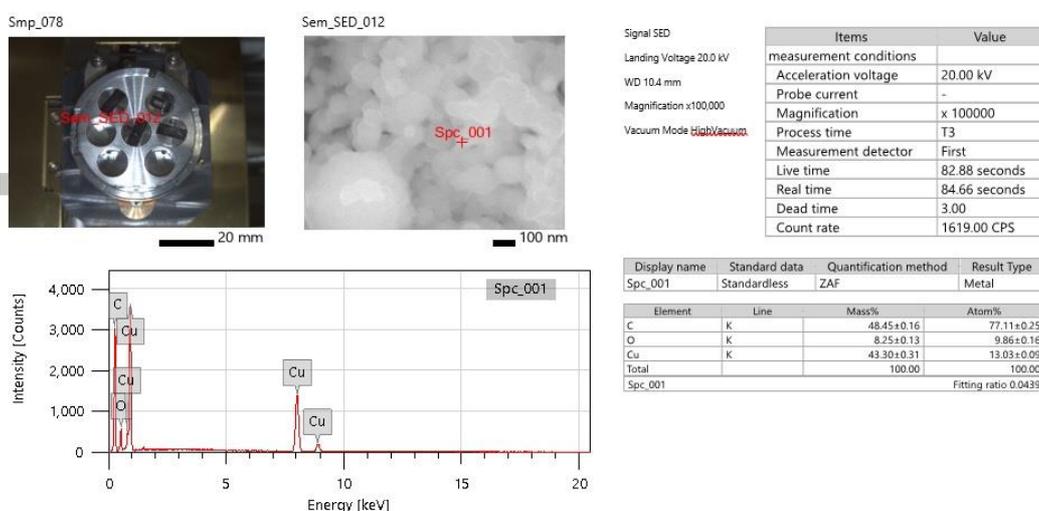
4.2.1 Ficha técnica Nanopartícula de Cobre (composição)

A composição das nanopartículas de cobre utilizadas nessa pesquisa está informada na Tabela 4. Todos os elementos apresentados foram informados pela fabricante Hwnanomaterial.

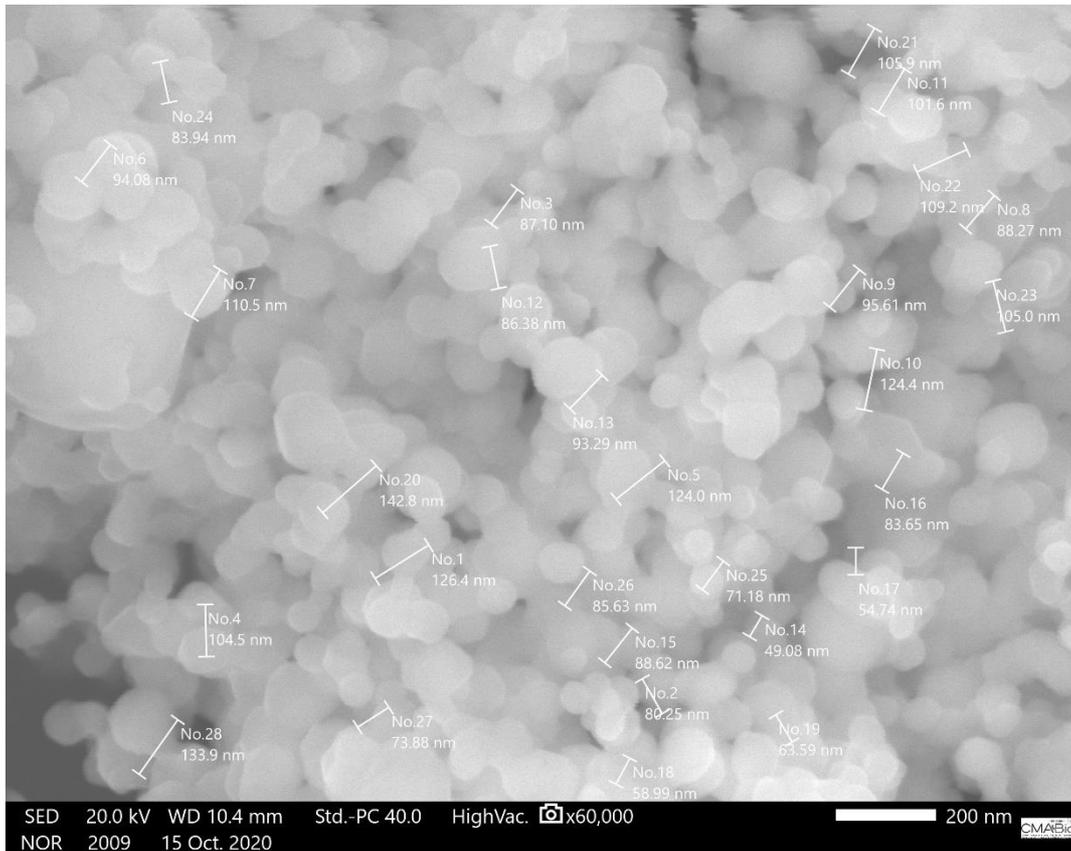
Tabela 3 - Dados dos elementos e da composição da nanopartícula de Cobre de acordo com o fabricante.

Elemento	Composição (%)
Cu	99.90
As	0.002
Bi	0.001
Pb	0.001
Sb	0.001
Fe	0.005
Ni	0.004
Sn	0.001
Zn	0.04

Neste trabalho foi avaliado um filamento poliméricos de 1,75 mm de diâmetro, utilizado para impressão 3D sendo ele um Filamento (PLA Plus, 3DM da Amazônia, Brasil) e as nanopartículas de cobre (Hwnanomaterial, China) com um tamanho médio de partícula de: 100 nm; cor: marron escuro e forma: esférica. As Figuras 11a e b mostram as imagens de MEV e EDS das NPCu.



(a)



(b)

Figura 11 – a) Mostra o MEV-EDS das nanopartículas utilizadas, b) Mostra a morfologia e dimensões das nanopartículas utilizadas.

4.2.2 Ficha técnica filamento PLA Plus

Os dados e informações obtidos pelo fabricante do filamento de PLA utilizado nessa pesquisa estão apresentados na Tabela 4. Bem como as normas internacionais de análise padrão para os dados informados.

Tabela 4 - Propriedades físicas e mecânicas do PLA Plus de acordo com o fabricante.

Propriedades Físicas		Método/Norma
Densidade	1,24 g/cm ³	ASTM D792
Fuidez	(210 °C – 2,16 kg	ASTM D1238
Ponto de Fusão	165 – 180 °C	ASTM D3418
Temperatura de transição vítrea	55 – 60 °C	ASTM D3418
Propriedades Mecânicas		Método/Norma
Resistência à tração	50 MPa	ASTM D638
Alongamento a ruptura	3,3%	ASTM D638
Resistência ao Impacto (IZOD)	118 (J/m)	ASTM D256

4.3 MÉTODOS

4.3.1 Delineamento dos Experimentos (Design of experiments - DOE)

Foi realizado três planejamentos de experimentos, de mistura com vértices extremos com réplicas e 2 componentes de mistura (PLA, NPCu). A combinação entre cada fator foi realizada pelo Software Minitab, versão 19.2. A Tabela 5 apresenta a interação entre cada parâmetro, valores aplicados e codificação para as amostras com PLA e NPCu.

Tabela 5 - Planejamento experimental NanoCu X PLA

Amostra	NPCu	PLA	NPCu (g)	PLA (g)
S1	2,00%	98,00%	0,40	19,60
S2	1,67%	98,33%	0,33	19,67
S3	1,33%	98,67%	0,27	19,73
S4	1,00%	99,00%	0,20	19,80
S5	1,50%	98,50%	0,30	19,70
S6	1,75%	98,25%	0,35	19,65
S7	1,25%	98,75%	0,25	19,75

Ainda de acordo com a Tabela 5 apresenta a quantidade em porcentagem de nanopartículas de cobre e PLA e apresenta também a quantidade em gramas no qual corresponde ao lote de processo. Isso é, a quantidade mínima de processamento que a extrusora permite para produzir um lote de filamento.

4.3.2 Procedimentos de fabricação dos filamentos-compósitos.

Os filamentos foram produzidos em uma extrusora mono rosca (AX16LD26MM, AXplástico, Brasil) específica para a fabricação de filamentos de impressão 3D. O equipamento está localizado no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento (P&D) da Escola Superior de Tecnologia (EST/UEA). Os materiais foram extrudados na temperatura de 220 °C. Foi utilizado para todas as amostras produzidas a velocidade de rosca de 50 rpm e um resfriamento em temperatura ambiente.



Figura 11 - Extrusora e Filamentos

As amostras foram projetadas com o uso do software SolidWorks, e posteriormente foram convertidas para o formato STL (Standard Tessellation Language). As mesmas passaram pelo fatiamento no software Craftware 1.13 beta, em que foi obtido o código G, antes de serem finalizadas pelo software Pronterface. O procedimento de impressão iniciou-se com o alinhamento do eixo X em relação ao eixo Z, sendo este último responsável pelo movimento vertical do eixo X, que se dá por meio do trabalho de dois motores de passo, que estão acoplados individualmente em dois eixos paralelos. Na prática, o nivelamento foi realizado através do ajuste das extremidades, devendo estas exibirem igual altura.

Na sequência, foi executado o alinhamento da plataforma de construção, e para isto, a mesa foi aquecida até sua temperatura de trabalho, para posteriormente realizar movimentos com o cabeçote extrusor, partindo do centro da mesa até regiões periféricas. Padronizou-se a distância de 0,2 mm entre a mesa e o bico extrusor. A limpeza do bico extrusor foi feita através da extrusão livre, após a sua temperatura de trabalho ser atingida. A impressão das amostras iniciou-se com a impressão de um contorno ou raster ao redor da amostra, de forma a eliminar o material mantido em contato com o bico. As amostras foram fabricadas de forma individual e posicionadas no centro da mesa, levando-se a menores flutuações térmicas e uma maior confiabilidade em relação a temperatura real e fixada no software Craftware 1.13 beta. O filamento não foi mantido em contato com o bico extrusor e o canal aquecido por intervalos prolongados de tempo, com o intuito de evitar a degradação térmica do material. A matéria-prima, quando não utilizada, foi protegida do ambiente e intempéries, com o uso de uma embalagem

plástica, contendo material desumidificante em seu interior. Os filamentos produzidos para esta pesquisa estão ilustrados na Figura 12.



Figura 12 - Filamento produzido para esta pesquisa de PLA+NPCu.

4.3.3 Manufatura aditiva dos CPs

Nesta etapa da pesquisa foi realizado um estudo de parâmetros de processo definidos a partir da revisão bibliográfica e com base nas características do equipamento utilizado buscando investigar influência dos mesmos sobre a qualidade da união entre os filamentos adjacentes que compõe a estrutura da peça final. A Figura 13 foi retirada do software de modelagem 3D para a produção dos CP's. A Figura 14 mostra os CP's após o processo de manufatura aditiva.

Densidade da impressão a 100%

Estatística da impressão	
Tempo estimado de impressão	7 min e 41 seg
Contagem de camadas	15
Totais de linhas	5606
Precisão do filamento	614 mm

Densidade da impressão a 50%

Estatística da impressão	
Tempo estimado de impressão	5 min e 27 seg
Contagem de camadas	15
Totais de linhas	4508
Precisão do filamento	482 mm

Parâmetros	PLA-NPCu
Densidade (%)	100
Velocidade de impressão (mm/s)	50
Temperatura da mesa	45
Temperatura de impressão (°C)	220

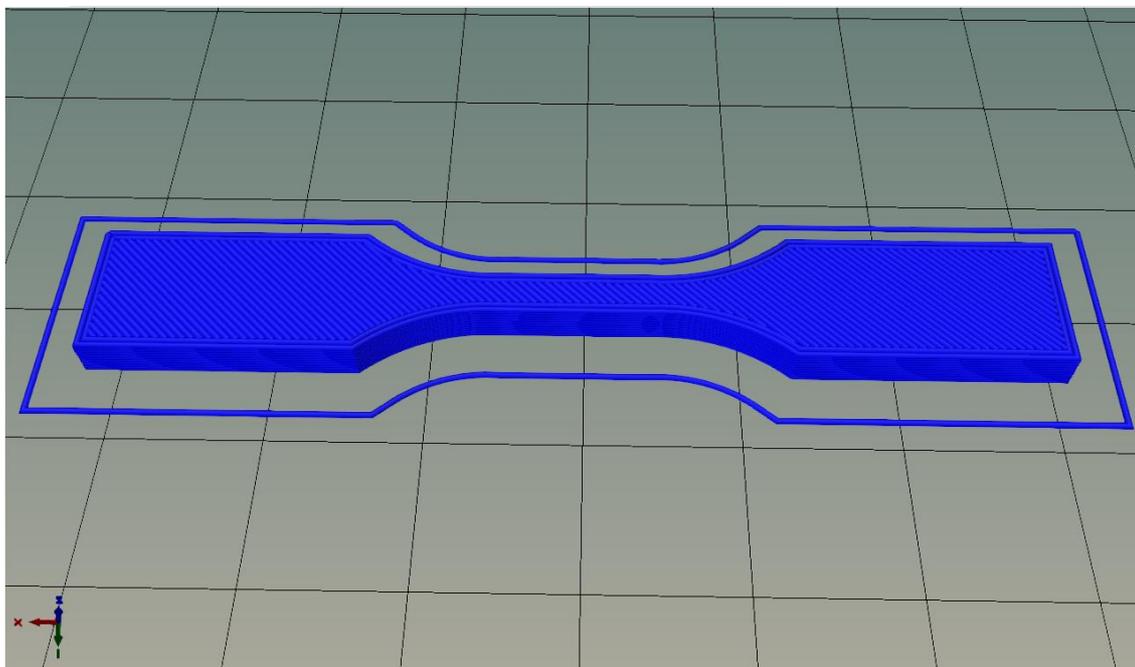


Figura 13 - Corpo de prova projetado software repetier host.

Os corpos de prova foram impressos com os padrões e dimensões da ASTM D638 e está exemplificado na Figura 14.



Figura 14 - Corpo de Prova produzido por manufatura aditiva para o ensaio de tração.

4.3.4 Caracterização morfológica

4.3.4.1 Microscópio óptico (MO)

Os corpos de prova fabricados foram submetidos à análise de imagens microscópicas óptica (MO). Foram avaliadas as superfícies superiores e a região da fratura das amostras, com objetivo de analisar a sistemática de união entre os filamentos, a presença de vazios e a variação geométrica dos filamentos depositados. O equipamento utilizado nesta etapa de análise foi um Microscópio vertical CX 31 - OLYMPUS, localizado no laboratório de materiais e processamento da Universidade do estado do Amazonas – Escola Superior de tecnologia.

4.3.4.2 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

A morfologia das amostras foi realizada com o equipamento de microscopia eletrônica de Varredura (MEV-EDS), da marca JEOL modelo IT500HR, com o objetivo de identificar as nanopartículas, a interseção das deposições das camadas, a morfologia do material e a característica da fratura das amostras. A dispersão das partículas metálicas no compósito desempenha papel fundamental na eficiência da atividade virucida. As amostras foram recobertas com a metalização de ouro, na espessura de 15 a 20nm e a voltagem utilizadas no equipamento foi de 5 kV.

4.3.5 Caracterização química por FTIR

Os espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos utilizando o equipamento IRAffinity - 1S, Shimadzu, Japão. As medidas foram efetuadas na faixa de 4000-400 cm^{-1} e resolução nominal de 4 cm^{-1} . Os dados foram obtidos utilizando o software IRsolution. A medição do espectro de infravermelho das amostras foi obtida pelo método reflexão total atenuada (ATR) utilizando um acessório (MIRacle-10, Shimadzu, Japão) acoplado ao equipamento.

4.3.6 Análise térmica por DSC e TGA

Neste trabalho foram utilizadas as técnicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para caracterização da temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão cristalina dos compósitos (T_m) e de análise termogravimétrica (TGA) da marca TG/DTA Seiko, 6200, USA, para quantificar as partículas metálicas nos compósitos. As amostras utilizadas na análise foram obtidas na forma de pó. Elas foram pesadas em balança analítica e levadas ao equipamento. Foram utilizados cadinhos de alumina como porta amostra que serão aquecidas a 20°C/min. O aquecimento será sob atmosfera de argônio com vazão de 100 mL/min.

4.3.7 Propriedades Mecânicas

4.3.7.1 Ensaio de tração

Para a realização do ensaio de tração foi utilizada uma máquina de ensaios universal de ensaios mecânicos da marca INSTRON, modelo 5582, célula de carga 1,0kN, resolução 0,01kg.f, velocidade de ensaio 0,5mm/min. O ensaio será realizado conforme ASTM - D638, em sala com temperatura controlada entre $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade

relativa $50 \pm 5\%$ e tempo de estabilização destas condições superior a 3 horas. Foram testados 04 corpos de prova para cada composição, conforme os dados apresentados na Tabela 5.

As amostras produzidas para essa pesquisa estão ilustradas na Figura 15, nos quais representam os corpos de prova de PLA e PLA+NPCu.

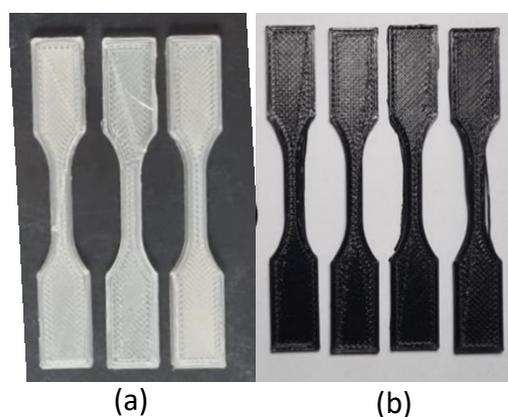


Figura 15 - Amostras preliminares dos corpos de prova para o ensaio de tração
(a) PLA e (b) PLA+NPCu.

4.3.7.2 Dureza Shore D

O ensaio de dureza foi realizado a temperatura ambiente, através do durômetro Shore do tipo D, modelo Dp-100, da marca Instrutherm de acordo com a norma ASTM D2240. Foram realizadas 5 endentações para cada condição e foram realizadas em uma das faces das amostras, calculando-se um valor médio das durezas.

4.3.7.3 Determinação de atividade virucida em superfícies de tecidos ou porosas.

Ensaio realizado: ISO 18184

Essa caracterização tem por objetivo avaliar a inativação de partículas virais em diferentes logs após contato com a superfície/tecido tratado.

Modelos virais utilizados:

- Murine hepatitis vírus (MHV-3) – modelo de vírus envelopado
- Adenovírus humano (HAdV-2) – modelo de vírus não envelopado

Procedimento: Após aplicação de vírus em contato direto com amostra esta é eluída e aplicada dentro de uma placa contendo tapete celular respectivo à aquela linhagem de vírus (que permite a infecção e replicação do vírus) em suas cavidades. Linhagens respectivas: L929 – ATCC CCL-1 CCL-1- Fibroblasto de rato – permissiva ao MHV-3 A549 – ATCC- CCL-185 – Carcinoma de pulmão humano – permissiva ao HAdV-2 Réplicas e duplicatas foram realizadas neste ensaio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 INVESTIGAÇÃO E SELEÇÃO DOS PARÂMETROS DE PROCESSO DE IMPRESSÃO.

As definições referentes aos parâmetros de processo são fundamentais para o processo de manufatura aditiva. Os parâmetros como velocidade de impressão, temperatura do bico de impressão e temperatura da mesa são determinantes na qualidade do material impresso. Por conta disso, as temperaturas de extrusão foram investigadas e testadas para obter-se o CP com a maior qualidade possível. Os testes foram realizados no processo de manufatura aditiva e tiveram como ferramentas de análise: as informações do software de modelagem 3D (massa estimada) e análise cosimética dos CP's. O processo inicial para a produção das amostras para essas análises teve 180°C como limite inferior (valor acima da temperatura de fusão do material) e 200°C como limite superior para o PLA- NPCu.

Para o PLA processado com o valor de 180 °C foram observados defeitos, como falhas e empenamento do CP, relacionados com a falta de preenchimento na região central do CP (área útil) por conta de uma menor fluidez do material durante a extrusão. Após a produção experimental dos CP's foi verificada uma diferença de massa (41% para os CP's produzidos com 180 C° e 29% para os CP's produzidos com 200 C°) conforme a Tabela 6.

Tabela 6 - Massa e diferenças obtidas entre a massa real e a teórica, para amostras fabricadas com diferentes temperaturas de extrusão PLA-NPCu.

Temperatura de extrusão (°C)	Massa da amostra (g)	Diferença entre massa da amostra e a massa teórica (g)	Diferença entre massa da amostra e a massa teórica (%)
180	0,155	0,108	41
200	0,186	0,076	29

A partir desta investigação e medição com paquímetro, foi observado que as amostras extrudadas com temperatura de 200 °C, exibiram variações dimensionais menores e com ausência de interrupções no fluxo de material durante o processamento de extrusão. Logo, a temperatura de 200 C° foi selecionada para produzir os filamentos a serem impressos em 3D.

5.2 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

Esta seção apresentará os dados obtidos para as análises térmicas das amostras de PLA e PLA com nanopartículas de cobre (Nanocompósitos). As análises térmicas aplicadas foram análise termogravimétrica - *thermogravimetric analysis* (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura - *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) para verificar as possíveis diferenças em relação ao comportamento térmico das amostras e acompanhar os processos térmicos em cada etapa das temperaturas.

5.2.1 Análise termogravimétrica - *thermogravimetric analysis* (TGA)

Em relação as propriedades térmicas do PLA e dos compósitos de PLA/NanoCu, a caracterização por termogravimetria foi utilizada para determinar a perda de massa em

relação ao tempo, imprimindo uma taxa crescente de temperatura, para obter a temperatura de degradação do material em análise.

A Figura 16 ilustra as curvas de TGA referente ao filamento de PLA. A figura Figura 17 ilustra o compósito de PLA com as frações de Cobre. Através dessas curvas é possível determinar a perda de massa bem como a temperatura de degradação dos materiais em análise. De acordo com (NADEEM, et al., 2016), a perda de massa antes dos 200°C é atribuída à dessorção das moléculas de água, bem como a degradação completa de pequenas impurezas presentes no material, representando uma perda de massa inferior a 1% da massa total. A perda de massa entre 200 °C e 400 °C está associada a degradação do PLA. O principal estágio de decomposição térmica do PLA tem início com a uma temperatura de aproximadamente 320 °C e finaliza em 380 °C, com pico centralizado em 362,50 °C, e redução de 96,4% da massa inicial do material. Comparando os resultados obtidos com estudos da literatura associados ao PLA, não limitados à Manufatura Aditiva, observou-se que a temperatura inicial de decomposição bastante próxima dos valores encontrados por (SANTANA, et al., 2018), neste caso de 342,2 °C, 337,5 °C, e 330 °C, respectivamente. No estudo de (CARRASCO, et al., 2010), foi identificado uma redução de 95% da massa inicial de PLA em 377°C, e para o estudo de (SANTANA, et al., 2018), foi identificado uma redução de 98% da massa inicial de PLA em 395°C, resultados similares aos reportados neste trabalho.

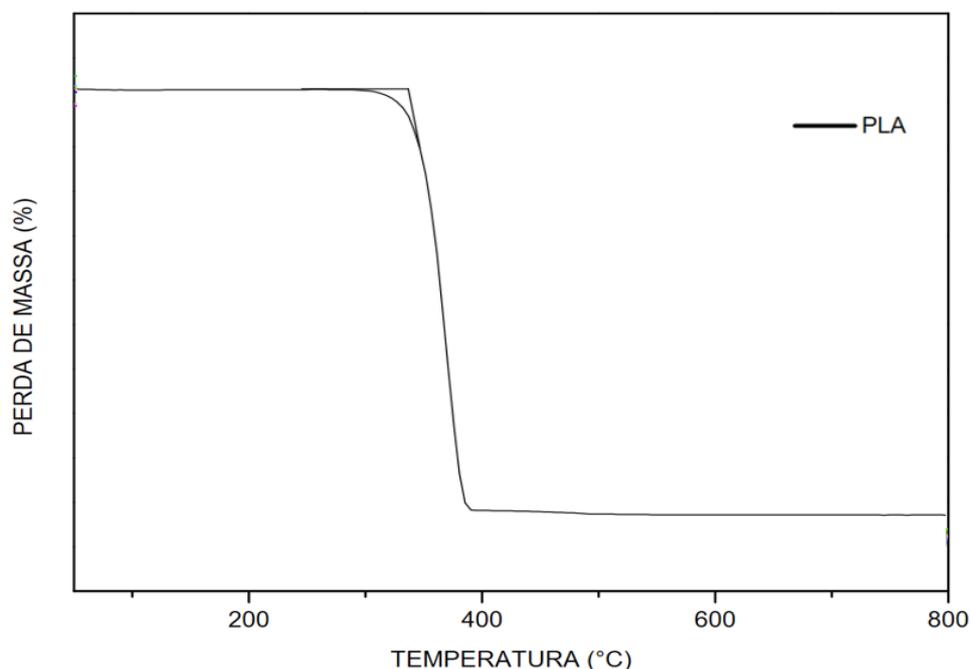


Figura 16 - Análise termogravimétrica da amostra de PLA puro.

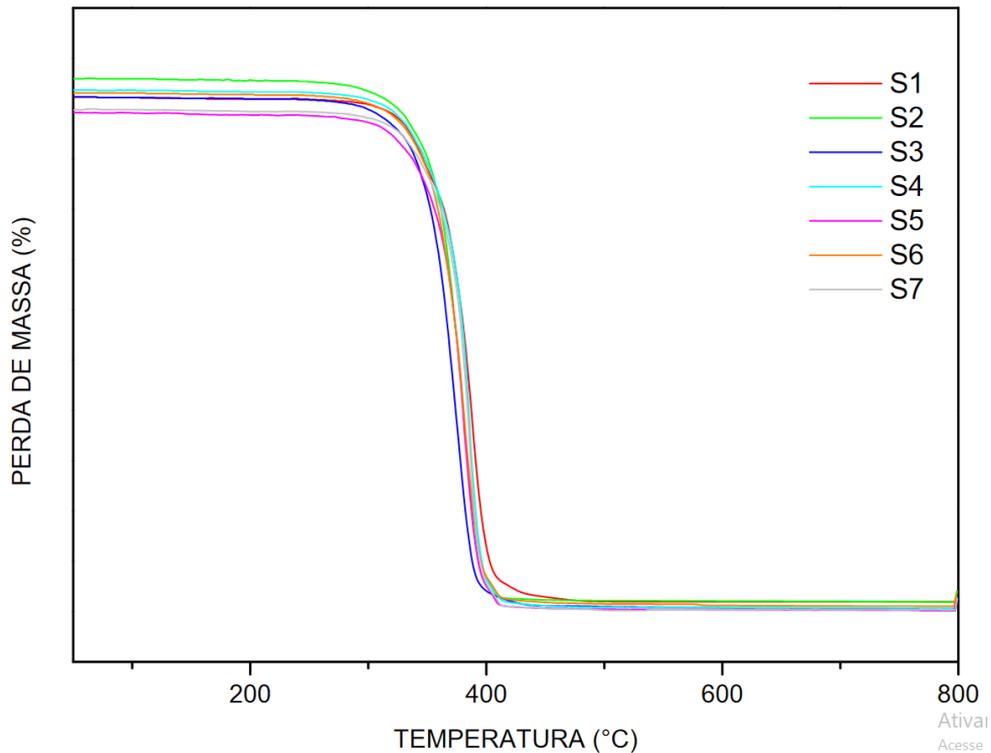


Figura 17 - Análise termogravimétrica das amostras de PLA com adição de nanopartículas de cobre.

A caracterização por TGA nos permite aproximarmos de uma conclusão mais coerente sobre a porcentagem em peso de cobre distribuída sobre a matriz polimérica de PLA.

A Tabela 7 apresenta o comportamento térmico, por TGA, dos compósitos PLA/NanoCu com diferentes proporções de NanoCu inseridas na matriz. Na análise da Figura 17 constatou-se que os compósitos degradaram em temperaturas superiores ao do PLA. De acordo com a Tabela 7 levando em consideração as temperaturas de degradação (onset e endset) é possível notar um aumento dessas temperaturas e esse aumento é diretamente proporcional à porcentagem de cobre inseridos na matriz do PLA.

Tabela 7 - Comportamento térmico das amostras.

Amostras	Temperatura de decomposição térmica, C°			Perda (800 C°)
	<i>T</i> onset	<i>T</i> endset	<i>T</i> d	
PLA	320,15	376,80	362,50	96,40%
S1 (2,00)	369,28	404,78	385,64	98,18%
S2 (1,67%)	351,29	399,33	375,01	98,23%
S3 (1,33%)	345,79	391,25	366,20	99,80%
S4 (1,00%)	337,13	387,53	381,69	99,13%
S5 (1,50%)	351,82	397,39	373,40	98,78%
S6 (1,75%)	352,79	398,66	376,10	98,19%
S7 (1,25%)	345,16	391,87	368,99	98,65%

Segundo Qin Xu et al., 2019, isso se deve a duas situações, quando as nanopartículas são inseridas nas cadeias do PLA uma restrição adicional será produzida para restringir a mobilidade da das ramificações da cadeia. A influência da temperatura será transmitida das cadeias do PLA para as NanoCu.

Em relação aos compósitos com as NanoCu é possível notar 3 regiões bem específicas. A primeira delas se encontra na região antes dos 200 °C, uma segunda região entre 200 °C e 400 °C, a terceira região entre 400 °C e 800 °C.

É possível perceber desta forma, ao final da Região 2 – Figura 17 (temperatura de 380 °C) temos apenas o cobre presente na caracterização. As porcentagens em massa nesta temperatura em relação aos compósitos (PLA+NanoCu), corresponde ao percentual de massa de cobre presente no filamento compósito. A perda de massa final na termografia, entre 380 °C e 800 °C (Região 3 – Figura 17), está associada aos processos de oxidação do cobre metálico pelo oxigênio. Segundo (FENG, et al., 2003), a oxidação das partículas de cobre decorre, em sua maioria, da formação de vários óxidos dentro das etapas do processo. Os óxidos de cobre mais comuns são o Cu₂O e CuO, sendo que o Cu₂O se torna mais abundante com o aumento da temperatura acima de aproximadamente 800 °C, devido à sua estabilidade térmica.

5.2.2 Ensaio de calorimetria por varredura (DSC)

Outra caracterização térmica realizada foi a Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC). Na Figura 18 são apresentadas as curvas térmicas do fluxo de calor em função do tempo e da temperatura para o PLA e para os compósitos com NanoCu. As temperaturas de transição vítrea (T_g), inicial de cristalização a frio (T_{cc}) e temperatura inicial de fusão são apresentadas também na Tabela 8.

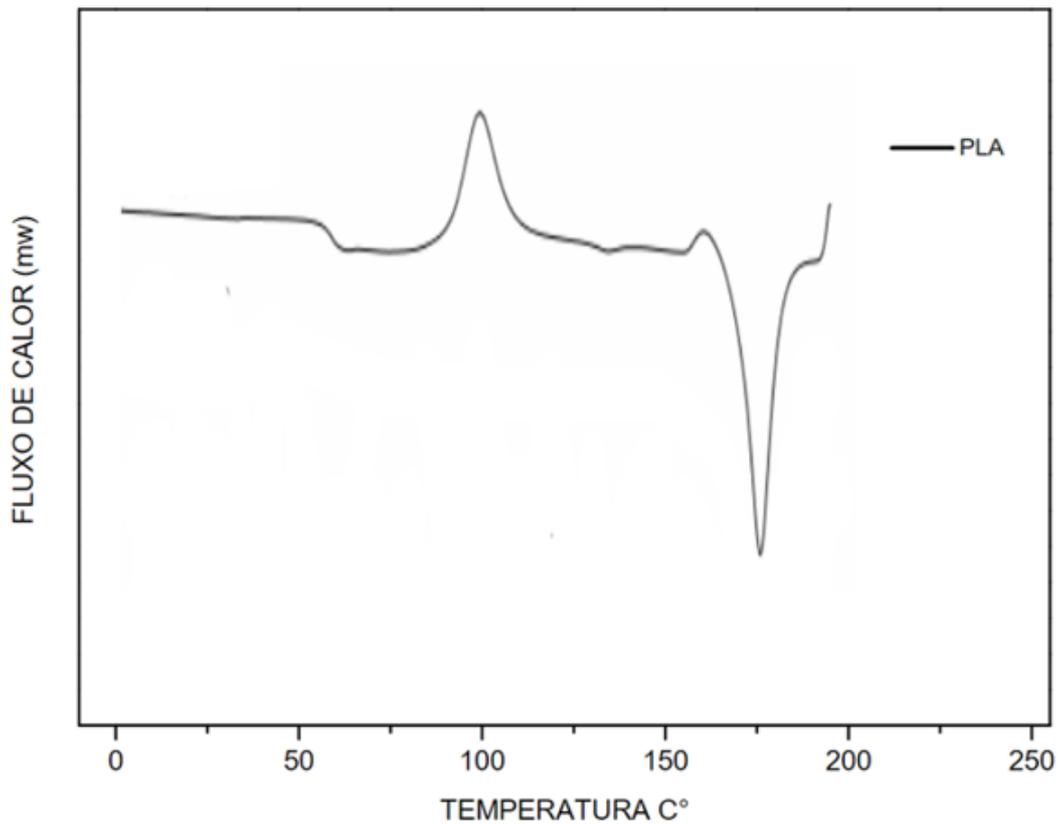


Figura 18 - Análise calorimétrica da amostra de PLA puro.

É mostrado na Figura 19 e na Tabela 8 que a adição de NanoCu na matriz PLA resultar em uma mudança notável para a transição vítrea. A T_g do PLA está em torno de 62,7C°. Bem próxima a T_g encontrada no estudo de (SANTANA, et al., 2018). Os compósitos PLA e NanoCu obtiveram um ligeiro aumento na T_g comparado com o PLA, estando entre 65 e 70 C°. Isto indica que a adição de NanoCu reduziu a flexibilidade da cadeia dos compósitos em relação ao PLA, pois a T_g está

principalmente relacionada com a flexibilidade da cadeia do polímero. Observações semelhantes foram feitas por Haafiz et al. (2016), esse processo pode estar relacionado a interação de ligação do hidrogênio pertencente ao grupo OH do PLA e as NanoCu, algo que pode induzir a restrição na mobilidade da cadeia de polímero.

Após a ocorrência da Temperatura de Tg, as cadeias poliméricas começam a ganhar mobilidade, e dão origem ao primeiro rearranjo atômico estrutural, caracterizada pela transição de primeira ordem exotérmica correspondente a temperatura inicial de cristalização a frio. Com base nos dados apresentados na Tabela 18 a temperatura de cristalização a frio (Tcc) diminuiu para todos os compósitos em relação ao PLA, que está em 99,1 C°. Essa redução na temperatura do Tcc é um indicativo de que a cristalização ocorre rapidamente a partir do fundido, partindo das NanoCu, dessa forma, evidencia o efeito das mesmas com um agente de nucleação na matriz polimérica de PLA (HAAFIZ et al. 2016). O aumento de Tcc era esperado já que o efeito nucleante de nanocargas normalmente é evidenciado com a redução Tcc (PLUTA, 2006; KRATOCHVÍL; KELNAR, 2017).

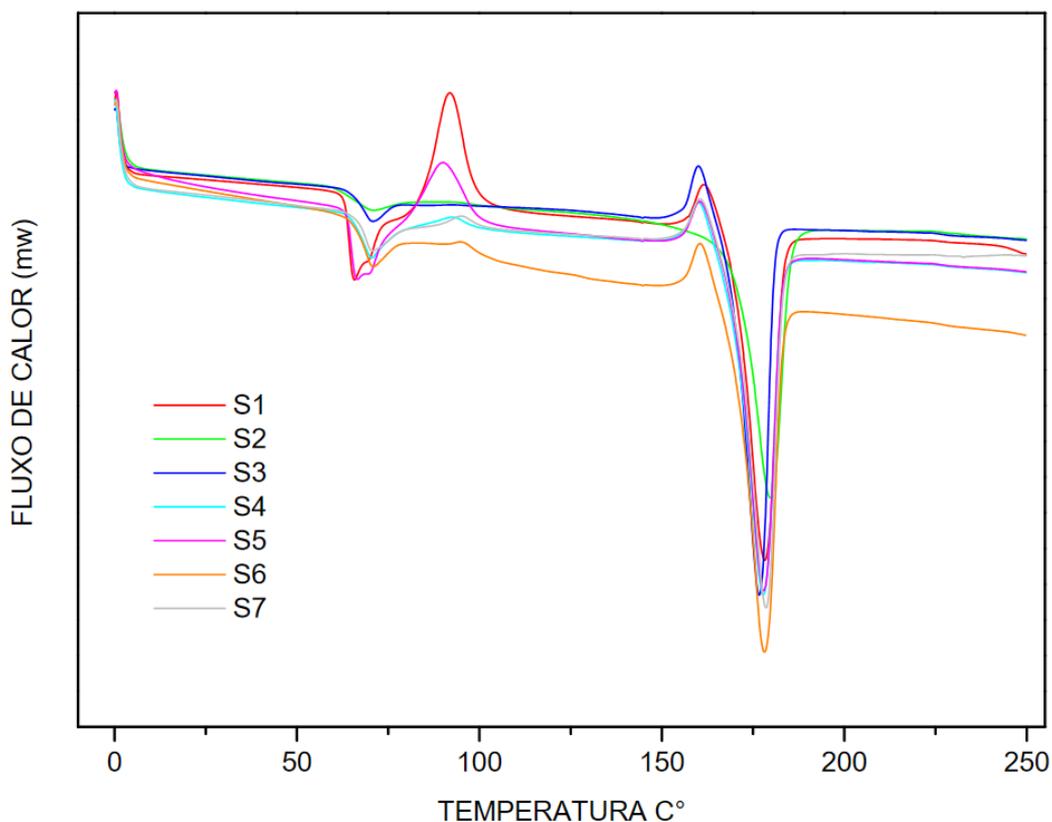


Figura 19 - Análise calorimétrica das amostras de PLA com nanopartículas de cobre.

Tabela 8 - temperaturas de transição vítrea (Tg), inicial de cristalização a frio (Tcc) e temperatura inicial de fusão das amostras de PLA e PLA com nanopartículas de cobre.

Amostra	Tg (C°)	Tcc (C°)	Tm (C°)
PLA	62,70	99,10	169,90
S1 (2,00%)	65,68	95,08	179,87
S2 (1,67%)	70,76	93,33	178,22
S3 (1,33%)	70,59	88,53	177,64
S4 (1,00%)	70,54	87,33	176,73
S5 (1,50%)	66,37	89,96	177,76
S6 (1,75%)	70,71	94,71	178,45
S7 (1,25%)	70,56	88,71	177,01

Na Figura 18 está apresentada a cristalização a partir do fundido (curva do resfriamento) e a curva do segundo aquecimento ou reaquecimento do PLA em função da temperatura. São observados três eventos em função do tempo e com dois sendo aquecimentos e um sendo resfriamento. O primeiro evento relacionado com a fusão durante o primeiro aquecimento do material. Após a fusão do PLA, ocorre o resfriamento do mesmo, o segundo evento registrado diz respeito a cristalização do material a partir do fundido. Posteriormente temos a ocorrência de um segundo aquecimento e dessa forma um novo evento é apresentado no gráfico, que é a cristalização a frio. Na sequência, ocorre a fusão do material.

Para todas as amostras do compósito com NanoCu, em todas as taxas de aquecimentos adotadas, ocorre o fenômeno de cold crystallization. Esse fenômeno é bastante comum no PLA e ocorre devido à taxa de cristalização relativamente baixa, em função do resfriamento rápido do estado fundido, não havendo tempo suficiente para cristalização ocorrer completamente (JANDAS; MOHANTY; NAYAK, 2018). Porém, como é um polímero cristalizável que apresenta estrutura química rígida, durante o aquecimento a mobilidade da cadeia aumenta e a cristalização ocorre.

Pode-se concluir que na presença das NanoCu, a cristalinidade dos compósitos aumentou, assim, pode-se afirmar que favorecem a cristalização do PLA, (ARRIETA et al. 2015).

As temperaturas de fusão (T_m) entre o PLA e os compósitos NanoCu tiveram diferença, ficando em torno 169 – 179°C para todas as amostras (Tabela 8). Em comparação ao PLA, houve um aumento da T_m . Segundo alguns autores o pico duplo de fusão é devido à formação de cristais pequenos e imperfeitos durante o resfriamento, que modificam através da fusão e recristalização a baixas taxas de aquecimento (FORTUNATI et al., 2015).

A Região 3 obtida na Figura 18, é caracterizada pelo evento térmico associado a transição de primeira ordem endotérmica correspondente a temperatura inicial de fusão do PLA (T_m) a 169,90 °C, acima da T_m encontrada no estudo de (SILVA, et al., 2014) de 155 °C para o filamento de PLA.

O efeito do processamento associado com o teor de NanoCu exerceu um papel importante no compósito, pois o fluxo de processamento influencia diretamente a orientação molecular do material, que influencia a cristalização, e a estrutura resultante tende a ser estabilizada pela interação entre a cristalização e a relaxação. (BOJDA; PIORKOWSKA, 2016).

O aumento na quantidade de calor necessária para que as transformações químicas e/ou físicas aconteçam é influenciado pela presença das NanoCu no compósito. Em geral, maiores quantidades, necessitam de mais calor ou energia para uma transformação ocorra, pois, o tempo a uma dada temperatura é reduzido. A presença da nanopartícula tende a reduzir a mobilidade, necessitando de mais calor para que as transformações ocorram.

5.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

5.3.1 Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As curvas referentes a amostra de PLA e a Amostra S3 (1,33%) do compósito, são descritas de acordo com a Figura 20.

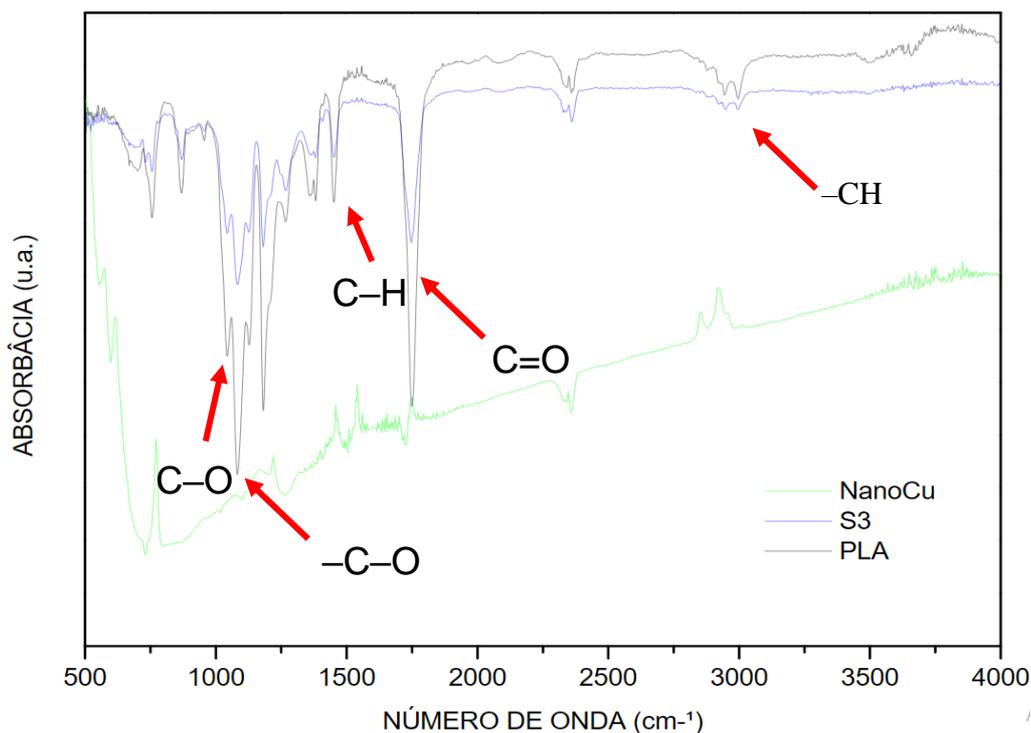


Figura 20 - Espectro de FTIR para as amostras de PLA puro e das amostras de PLA com nanopartículas de cobre.

Para auxiliar na interpretação dos dados obtidos na caracterização por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), foram utilizados como referência os estudos de (SANTANA, 2014) e (CHIENG, et al., 2014).

De acordo com Chieng et al. (2014) os espectros encontrados entre (3000 e 2850) cm⁻¹ correspondem ao estiramento -CH; as bandas entre (1750 e 1745) cm⁻¹ estão relacionadas ao estiramento C=O; o valores entre (1500 e 1400) cm⁻¹ equivalem ao dobramento C-H; o estiramento -C-O ocorre entre (1100 e 1000) cm⁻¹; e as bandas

situadas no intervalo de (1080 e 1085) cm^{-1} caracterizam-se pelo estiramento C-O Para efeitos comparativos com os resultados obtidos no presente estudo.

Por fim, segundo Bitencourt (2011), a banda em 1181 cm^{-1} é relativa ao estiramento simétrico C–O–O, é o espectro entre (800 e 754) cm^{-1} ao estiramento C–H.

Na Figura 20 (b) foi possível observar que as bandas características do PLA estão de acordo com a literatura, em estudos de Drumond, et al., 2004 e Quin, et al., 2010, correspondendo a três bandas atribuídas à vibração do segmento C–CO–O–C. As bandas características do PLA são em 2995 – 2945 cm^{-1} referentes ao grupamento C–CH₃; em 1748 cm^{-1} referente ao estiramento do grupo C=O; em 1453 referente a CH(CH₃); em 1181 cm^{-1} referente ao estiramento simétrico do CO, e três picos em 1128, 1082 e 1043 cm^{-1} referentes ao estiramento simétrico COC. A ausência de uma banda intensa na região 3500- 3000 cm^{-1} (estiramento do grupamento O-H) é um indicativo de ausência de subprodutos de hidrólise do PLA.

Desta forma, observou-se na Figura 20 que as bandas encontradas entre (3000 e 2850) cm^{-1} correspondem ao estiramento –CH do grupo CH₃; as bandas entre (1750 e 1745) cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento carbonila C=O; as bandas entre (1375 e 1475) cm^{-1} equivalem as vibrações de flexão do grupo CH₃; a banda entre (1100 e 1000) cm^{-1} correspondem ao estiramento C-O-C; as bandas situadas entre (1080 e 1085) cm^{-1} equivalem pelo estiramento C-O; as bandas situadas entre (733 e 756) cm^{-1} equivalem as vibrações esqueléticas dos grupos metileno. Portanto, ligações presentes na estrutura química do PLA.

5.4 ANÁLISE MECÂNICA

5.4.1 Resistência a tração

Os resultados mecânicos de resistência à tração dos corpos de prova encontram-se apresentados na Tabela 9 onde constam as médias e os respectivos desvios padrão dos resultados da carga máxima na tração, tensão na tração e modulo de elasticidade do PLA e das formulações com NanoCu. O Figura 10 apresenta os valores individuais para as propriedades da tração.

Na avaliação das propriedades mecânicas de resistência à tração da Tabela 9 os resultados dos compósitos mostraram-se inferiores aos do PLA sem a presença de NanoCu, o que mostra a influência direta das NanoCu nesta propriedade.

Tabela 9 - Carga máxima, em Newton, aplicada no ensaio de tração das amostras.

Carga máxima em tração (N)				
Amostra	Média	Mediana	Desv.Pad	
PLA	472,41	473,59	28,96	
S1 (2,00%)	111,02	111,31	17,44	
S2 (1,67%)	180,57	180,25	80,57	
S3 (1,33%)	211,51	207,52	78,74	
S4 (1,00%)	74,02	71,96	10,19	
S5 (1,50%)	141,42	153,85	38,45	
S6 (1,75%)	139,77	139,68	14,53	
S7 (1,25%)	287,33	273,49	34,84	

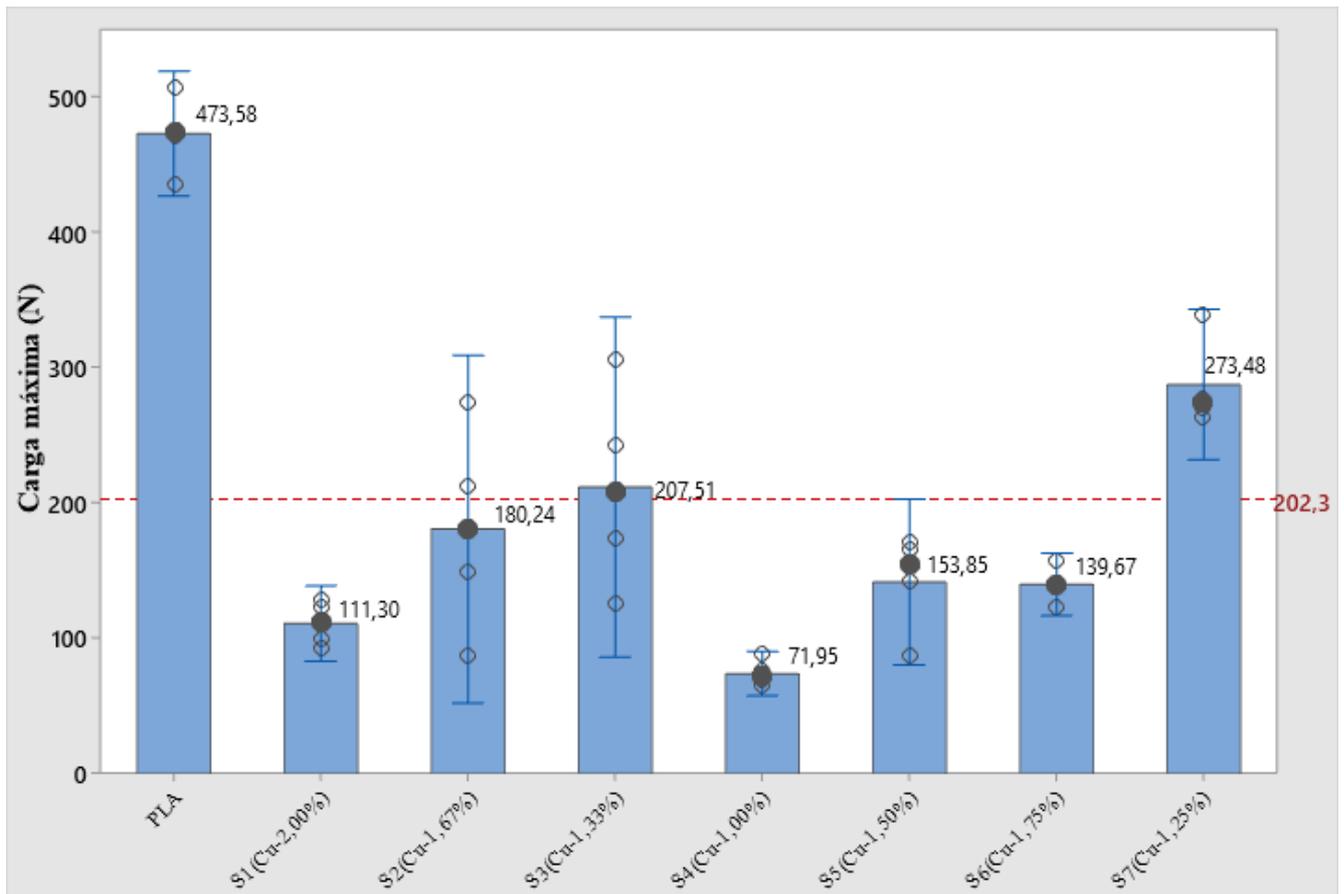


Figura 21 - Carga máxima, em Newton, aplicada no ensaio de tração das amostras.

Tabela 10 - Estatísticas realizadas para a carga máxima aplicada nas amostras.

Variável	Amostragem	Média	DesvPad	Mediana	Mínimo	Máximo
Média	32	202,30	127,40	153,20	64,50	506,60

Mostra-se que o PLA puro tem uma carga máxima na tração de 473,58 N e em comparação aos compósitos com NanoCu houve uma queda significativa nessa propriedade. Em relação a amostra S7 (1,25% de nanopartículas de cobre), que obteve o melhor resultado frente aos demais compósitos, temos uma redução da carga máxima de 39% em comparação ao PLA. Para a amostra S3, que obteve o segundo melhor resultado dentre os compósitos apresentando uma diferença de 55% em relação ao PLA.

Os agravamentos das propriedades de força podem resultar de uma degradação parcial do PLA. Outra possibilidade para a redução na carga máxima da ruptura pode estar relacionada ao processo de produção dos corpos de prova, pois, como evidenciados nas análises térmicas tivemos uma ampliação das temperaturas de fusão (Tg) o que pode

influenciar diretamente na qualidade do material depositado no processo de impressão 3D.

Tabela 11 - Tensão de tração em MPa aplicada nas amostras.

Tensão a tração (MPa)			
Amostra	Média	Mediana	Desv.Pad
PLA	53,06	53,25	4,48
S1 (2,00%)	10,96	11,49	2,96
S2 (1,67%)	18,71	18,69	9,45
S3 (1,33%)	20,15	18,95	7,34
S4 (1,00%)	8,09	7,99	0,84
S5 (1,50%)	14,65	15,90	3,96
S6 (1,75%)	13,39	13,51	1,39
S7 (1,25%)	26,07	26,48	9,23

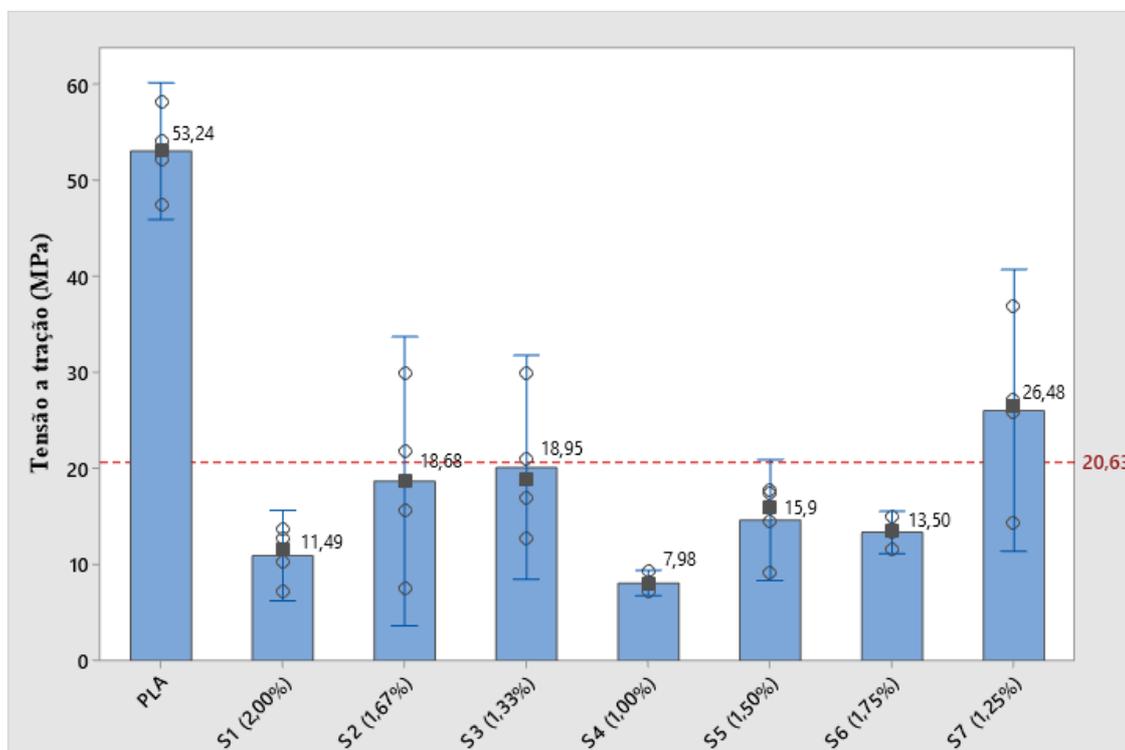


Figura 22 - Tensão de tração em MPa aplicada nas amostras.

Tabela 12 - Estatísticas realizadas para o ensaio de tração das amostras.

Variável	Amostragem	Média	DesvPad	Mediana	Mínimo	Máximo
Média	32	20,630	14,510	14,710	7,100	58,270

Os valores de tensão a tração apresentados na tabela 11 e apresentados no Figura 22, novamente tomando o PLA como referência, temos uma redução significativa em relação a essa propriedade. A amostra S7 (NanoCu-1,25%) obteve o melhor resultado frente aos demais compósitos e é a única acima do valor médio para todas as amostras do estudo, porém, em relação ao PLA houve uma redução de 51% na tensão a tração. Quando comparada aos demais compósitos a amostra apresentou um valor 23% acima da amostra S3 (NanoCu-1,33), que foi a amostra com o segundo melhor rendimento. Em relação a amostra S4 (NanoCu-1,00%), a amostra com o pior resultado dentre os compósitos, a amostra S7 (NanoCu-1,25%) ficou 69% acima.

Tabela 13 - Módulo de elasticidade em GPa das amostras estudadas, PLA puro e PLA com nanopartículas de cobre.

Módulo de elasticidade (GPa)				
Amostra	Média	Mediana	Desv.Pad	
PLA	4,72	4,77	0,26	
S1 (2,00%)	1,16	1,17	0,17	
S2 (1,67%)	2,17	2,25	0,90	
S3 (1,33%)	2,57	2,36	0,90	
S4 (1,00%)	1,07	1,06	0,09	
S5 (1,50%)	1,92	1,99	0,52	
S6 (1,75%)	1,86	1,84	0,07	
S7 (1,25%)	2,43	2,57	0,82	

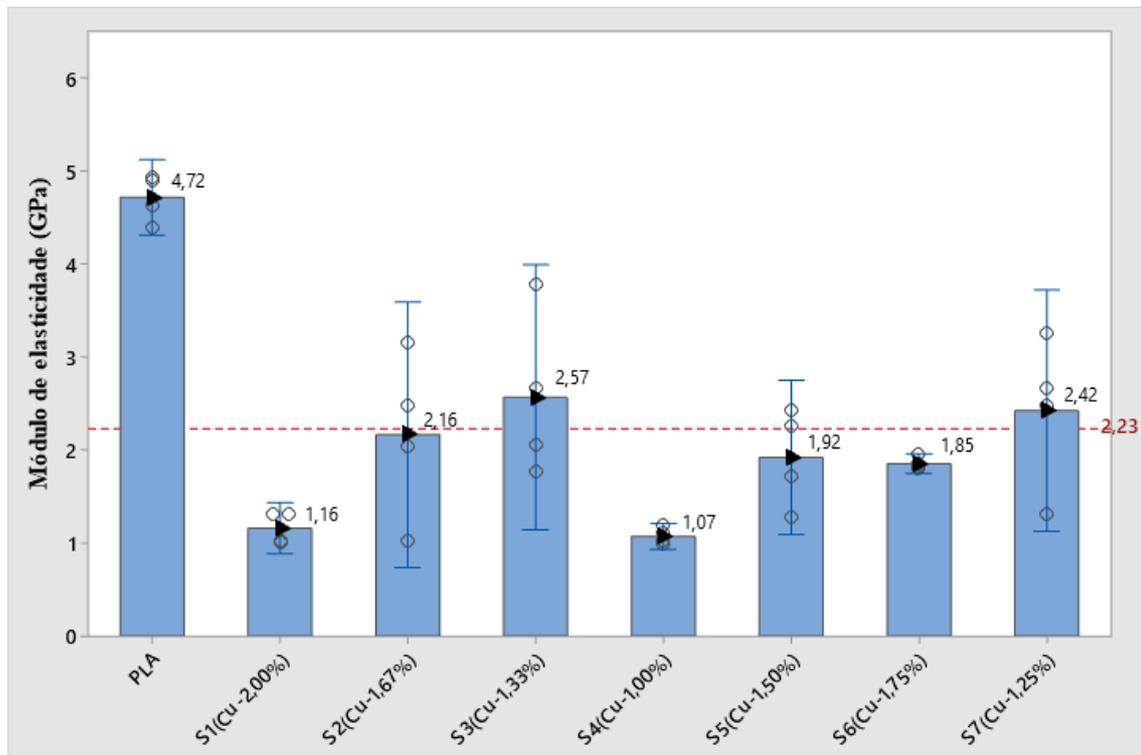


Figura 23 - Módulo de elasticidade das amostras estudadas, PLA puro e PLA com nanopartículas de cobre.

Tabela 14 - Estatísticas realizadas para o ensaio de módulo de elasticidade das amostras.

Estatísticas do ensaio

Variável	Amostragem	Média	DesvPad	Mediana	Mínimo	Máximo
Média	32	2,24	1,20	1,90	0,99	4,94

O módulo de elasticidade está diretamente ligado à rigidez do material e analisando os valores de módulo de elasticidade apresentados na tabela 13 e na figura 23, é possível notar que houve uma grande redução no módulo quando comparamos os compósitos e o PLA. Em relação ao valor médio do estudo 2,23 GPa o PLA está 53% acima desse valor. Em relação aos compósitos as amostras que mais se destacam são a amostra S3 (NanoCu-1,33%), que está 13% acima do valor médio de análise das amostras do estudo, mas está 46% menor que a amostra de referência o PLA sem adição de NanoCu. Outra amostra que se destaca é a S7 (NanoCu-1,25%), cujo o valor do módulo de elasticidade ficou 8% acima da média do estudo, mas 49% abaixo da amostra de PLA sem a adição das NanoCu. Esse resultado reflete a redução da rigidez nas

amostras com a adição das NanoCu e essa característica é diretamente proporcional ao acréscimo das proporções nos compósitos.

Com base nas análises térmica é possível observar a mudanças nas temperaturas de transição nos compósitos de acordo com a fração de NanoCu nos compósitos, é bem difundido que as propriedades mecânicas e físicas de materiais poliméricos semicristalinos, como é o caso do PLA, sejam orientadas pela morfologia da superestrutura molecular, por sua vez, controlada pelo processo de cristalização. Dessa forma, as propriedades dos polímeros semicristalinos, dependem do comportamento de cristalização, que evidentemente foi alterado com a presença das NanoCu. A adição de nanocargas na matriz influencia o comportamento de cristalização e conseqüentemente, modifica as propriedades mecânicas e térmicas comparadas ao PLA puro. No campo da nanociência, os nanocompósitos interferem nas propriedades mecânicas e temperatura de distorção de calor. Toda essa influência do processo de cristalização age diretamente nas características da Manufatura ativa (impressão 3D) dos compósitos. (KRATOCHVÍL; KELNAR, 2017; LAI et al., 2017).

5.4.2 Dureza Shore D

Os valores médios de dureza Shore D obtidos para as composições estudadas são apresentados na figura 24 e na tabela 15.

Tabela 15 - Dureza shore D das amostras estudadas, PLA puro e PLA com nanopartículas de cobre.

Amostras	Média	Mediana	Desv.Pad
PLA	85,26	85,28	0,30
S1 (2,00%)	66,90	66,80	0,66
S2 (1,67%)	67,54	67,52	0,17
S3 (1,33%)	73,64	73,50	0,62
S4 (1,00%)	45,56	45,63	0,34
S5 (1,50%)	68,86	68,63	0,84
S6 (1,75%)	70,68	70,79	0,96
S7 (1,25%)	77,46	77,53	0,69

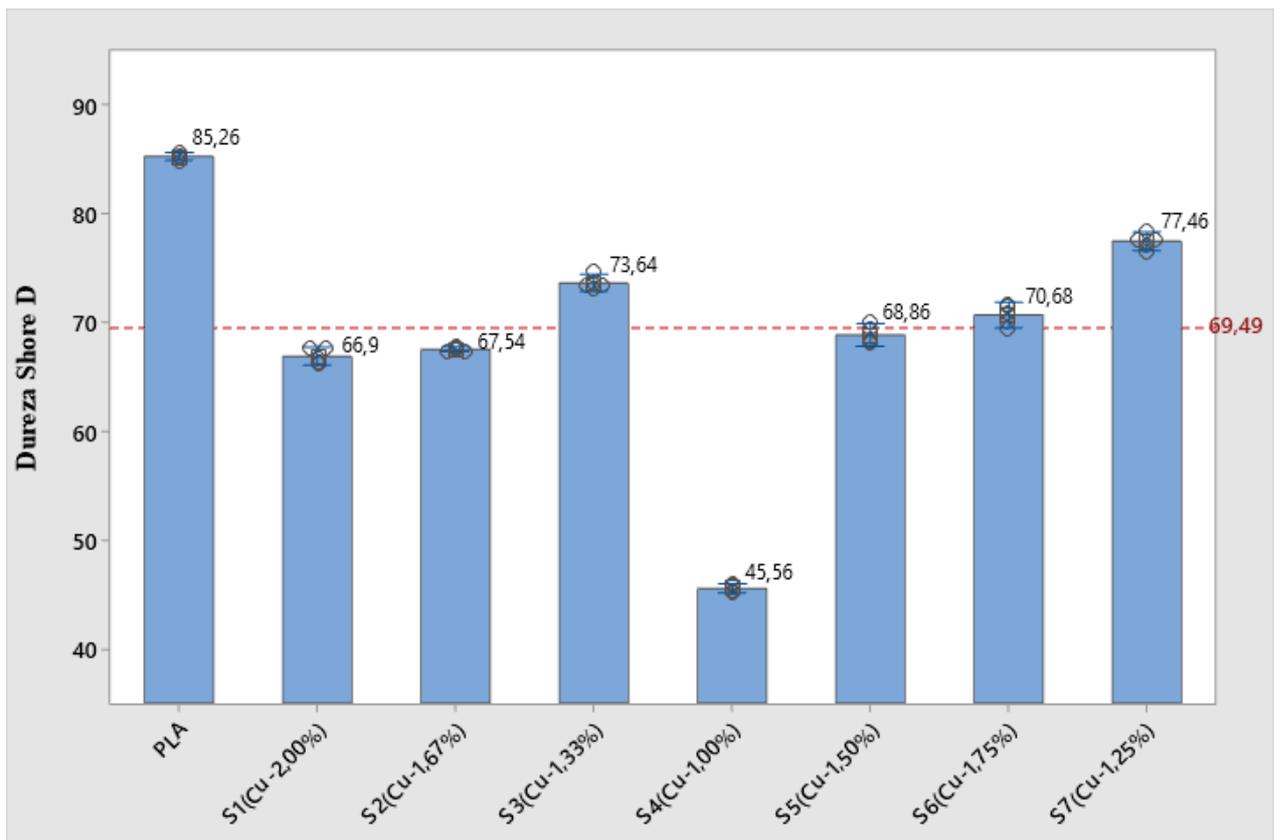


Figura 24 - Dureza shore D das amostras estudadas, PLA puro e PLA com nanopartículas de cobre.

Tabela 16 - Estatísticas realizadas para o ensaio de dureza shore D das amostras.

Variável	Amostragem	Média	DesvPad	Mediana	Mínimo	Máximo
Média	40	69,49	10,84	69,75	45,1	85,6

Conforme os demais ensaios mecânicos realizados, a dureza apresentou variações em função da adição das NanoCu, tendo a amostra S7 (NanoCu-1,25%) apresentado os maiores valores para dureza dentre os compósitos. Em comparação à material base, PLA sem a adição de NanoCu a amostra S7 (NanoCu-1,25%) ficou 9% abaixo dos valores apresentados pelo polímero sem a adição do cobre. Representando uma maior rigidez e coesão na estrutura do PLA. Em comparação a amostra S3(NanoCu-1,33%) notou-se que houve um resultado 5% inferior ao resultado da amostra S7 (NanoCu-1,25%). A média para o estudo dos materiais envolvidos no trabalho de pesquisa foi de 69,49 Shore D. Dentre os materiais compósitos as amostras S7, S3 e S6

apresentaram os melhores valores de dureza Shore D para os compósitos, acima da média do estudo.

Avaliando os resultados da é possível perceber que os resultados de maior resistência à penetração, princípio da dureza, se fizeram inversamente proporcionais à presença das NanoCu no compósito. Essa mesma característica foi apresentada nas análises relacionadas ao ensaio de tração dos compósitos. Esse resultado pode estar diretamente ligado a alteração da temperatura de fusão do material o que pode acarretar em falhas no momento do processamento do material por manufatura aditiva conforme destacado por Santana, L. (2015).

Avaliação da massa dos compósitos e do PLA

A Tabela 17 apresenta os resultados obtidos na avaliação da massa dos compósitos gerados e para a amostra padrão de PLA sem a presença da NanoCu. São apresentados os valores médios para as massas de todas as amostras obtidas e suas respectivas informações estatísticas pertinentes são representados também na Figura 25.

Tabela 17 - Avaliação da massa dos compósitos gerados e para a amostra padrão de PLA sem a presença da nanopartículas de cobre.

Amostra	Média	Mediana	Desv.Pad
PLA	1,45	1,47	0,12
S1 (2,00%)	0,77	0,79	0,04
S2 (1,67%)	0,80	0,80	0,02
S3 (1,33%)	0,95	0,95	0,02
S4 (1,00%)	0,66	0,66	0,03
S5 (1,50%)	0,86	0,86	0,02
S6 (1,75%)	0,83	0,84	0,04
S7 (1,25%)	0,95	0,96	0,02

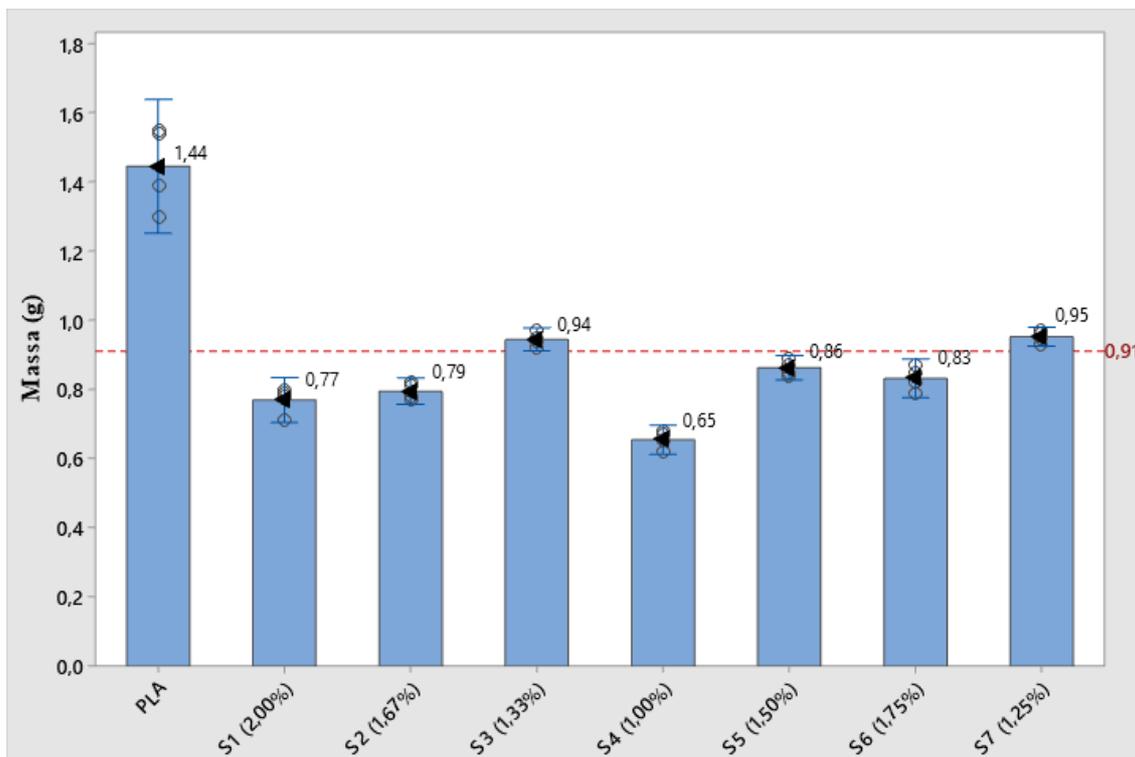


Figura 25 - Avaliação da massa dos compósitos gerados e para a amostra padrão de PLA sem a presença da nanopartícula de cobre.

Tabela 18 - Estatísticas realizadas para a avaliação das massas dos compósitos.

Variável	Amostragem	Média	DesvPad	Mediana	Mínimo	Máximo
Massa média	32	0,91	0,23	0,85	0,62	1,55

A Tabela 17 apresenta os valores de massa obtidos, é possível observar a diferença entre os compósitos de acordo com o aumento das NanoCu inseridas na matriz. Essa característica em relação a massa está diretamente relacionada às diferenças na variação da espessura das camadas, devido ao fato de ter sido utilizado no estudo um fatiamento uniforme para a confecção dos corpos de prova. A dimensão Z (altura) e o volume das peças foram alteradas. Os resultados apresentados na Tabela 17 mostraram que mesmo o procedimento de MA empregando um preenchimento de 100% os valores de massa encontrados para os compósitos (corpos de prova) analisados, tiveram um preenchimento abaixo do valor das amostras fabricadas em PLA sem a adição de NanoCu. Basicamente os corpos de prova fabricadas por MA são compostas por filamentos depositados e vazios.

A verificação média da massa nos apresenta mais uma característica relevante para demonstrar a relação entre a massa e uma má formação das camadas dos compósitos, que se relaciona diretamente a uma presença maior de vazios e conseqüentemente uma influência negativa nas propriedades mecânicas. Analisando as informações na tabela 17 e no Figura 25 foi possível verificar uma redução da massa média de 1,45 g para 0,95 g, isto é, uma redução percentual de aproximadamente 34% uma queda notável em relação ao preenchimento da amostra S7 (NanoCu-1,25%). Podemos também tomar como referência dentro dos compósitos a amostra S3 (NanoCu-1,33%) que em relação as amostras do PLA tiveram uma redução na massa média de 0,61g. Porém ainda sim essas duas composições se mostraram acima do valor médio verificado dentro do estudo, 0,91g. As demais amostras tiveram uma queda considerável em relação a massa, estando todas elas em uma margem abaixo da média do estudo. Essa diferença no preenchimento está diretamente ligada a falta de deposição do material no processo de “camada sobre camada”. Essa mesma característica também foi verificada por Santana, L. (2015)

Foi necessário ir mais a fundo em relação a presença desses vazios nas peças, para entender como foi a sistemática de redução da massa dos corpos de prova fabricados por MA dentro da pesquisa. Além dos vazios causados pelas características do processo de fabricação, a pesquisa buscou relacionar a redução da massa das peças, sobretudo, à presença de vazios causados por falhas na estrutura construída e para isso foi necessário realizar o estudo da morfologia.

5.5 ANÁLISE MORFOLÓGICA

5.5.1 Microscopia óptica

As Figuras 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33 e 34 apresentam as micrografias obtidas no MO dos CP's para uma melhor demonstração de como a redução da massa e a presença de vazios está diretamente ligada as características mecânicas apresentadas pelas

amostras do PLA e dos compósitos com a adição das NanoCu. Foram selecionadas como exemplo as amostras de PLA se adição das NanoCu, S7 (NanoCu-1,25%), S3 (NanoCu-1,33%) e S1 (NanoCu-2%), onde se obteve o maior desvio entre valores medidos para cada um dos três corpos de prova e a média.

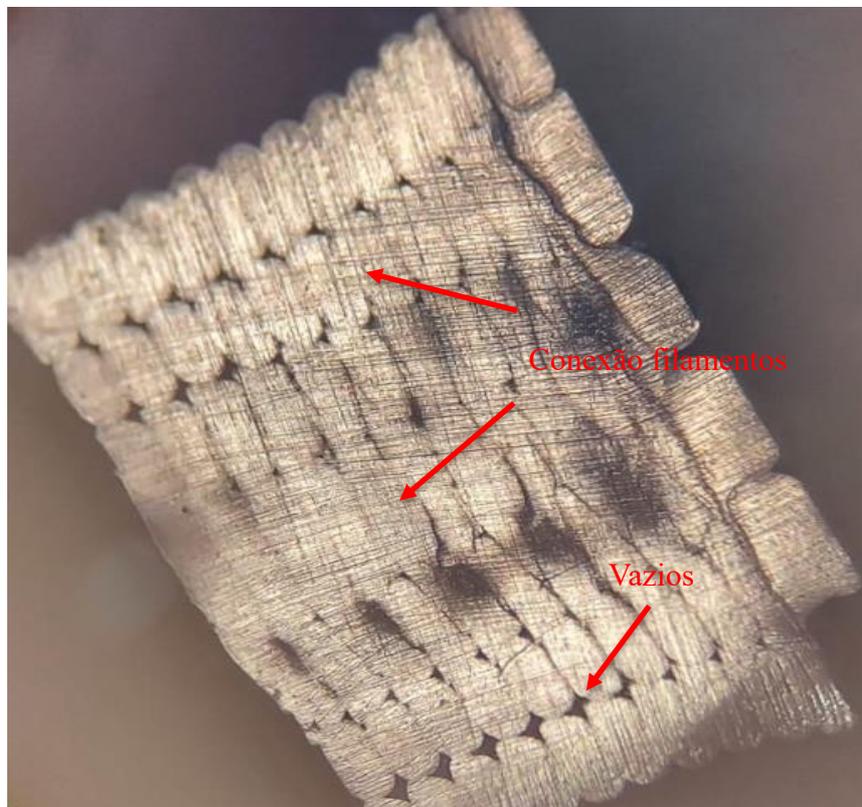


Figura 26 - Micrografia obtidas por MO da seção transversal da amostra PLA (massa média:1,45g) (10X)

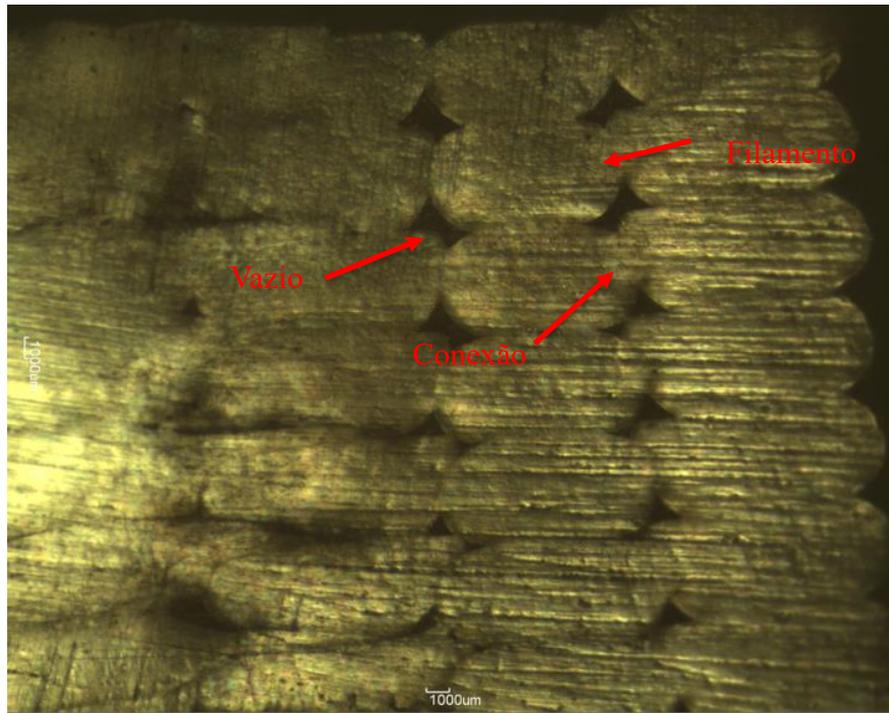


Figura 27 - Micrografia obtidas por MO da seção transversal da amostra PLA (massa média:1,45g) (40X).

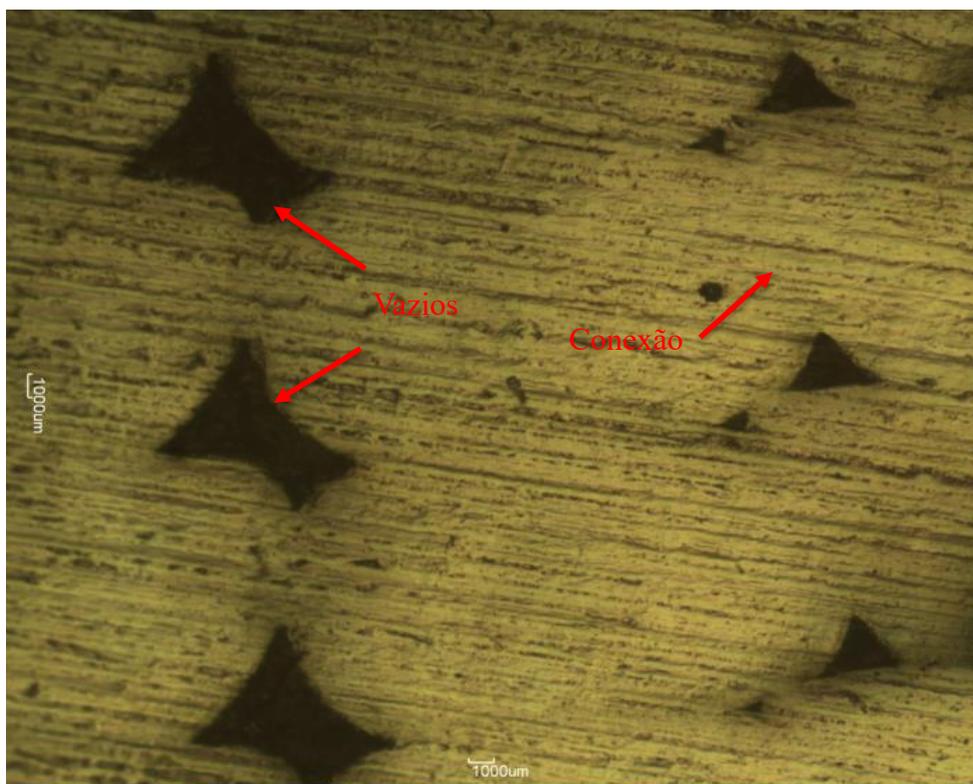


Figura 28 - Micrografia obtida por MO da seção transversal da amostra PLA (massa média:1,45g) (100X).

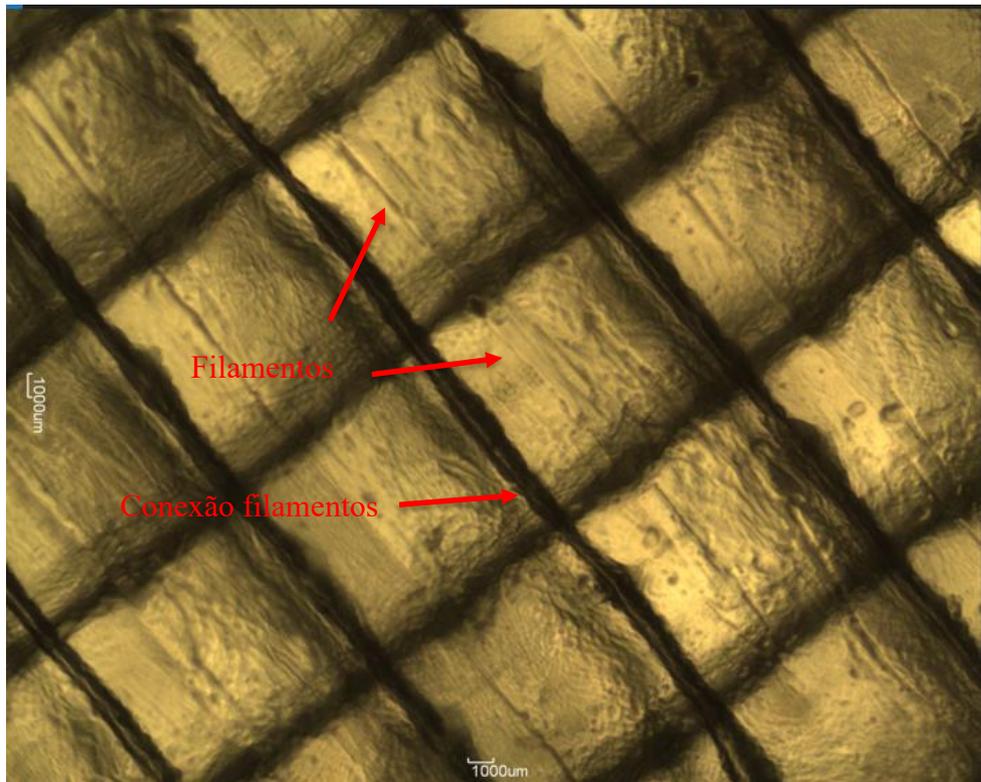


Figura 29 - Micrografia obtida por MO da seção transversal da amostra PLA (massa média:1,45g) (40X).

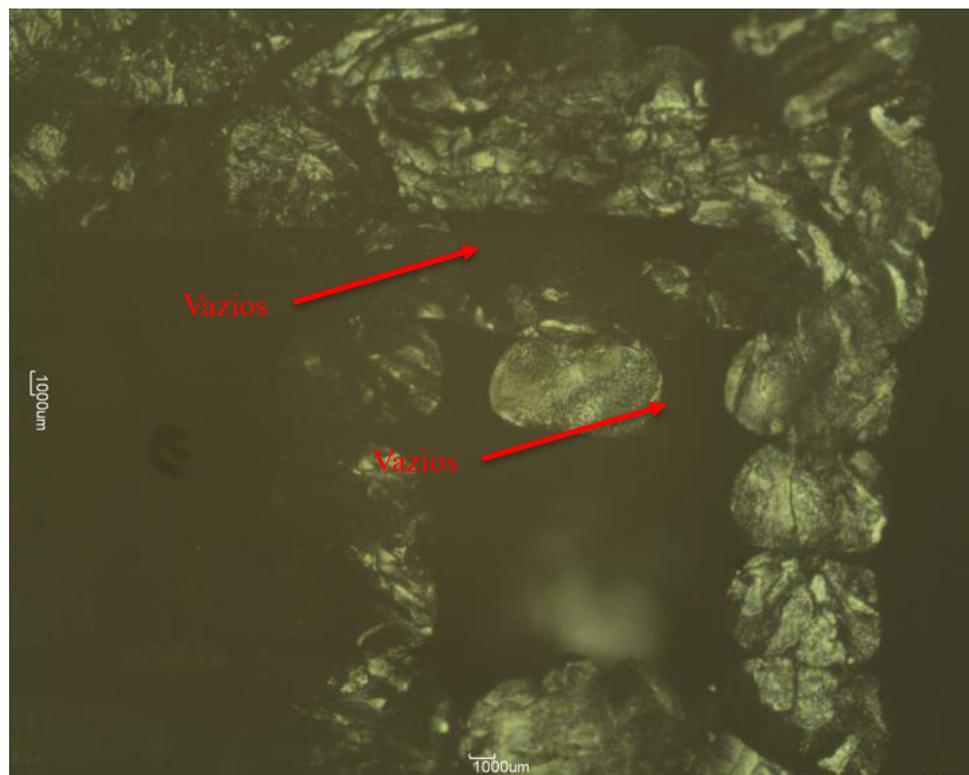


Figura 30 - - Micrografia obtidas por MO da seção transversal da amostra S1 (massa média:0,77g) (40X).

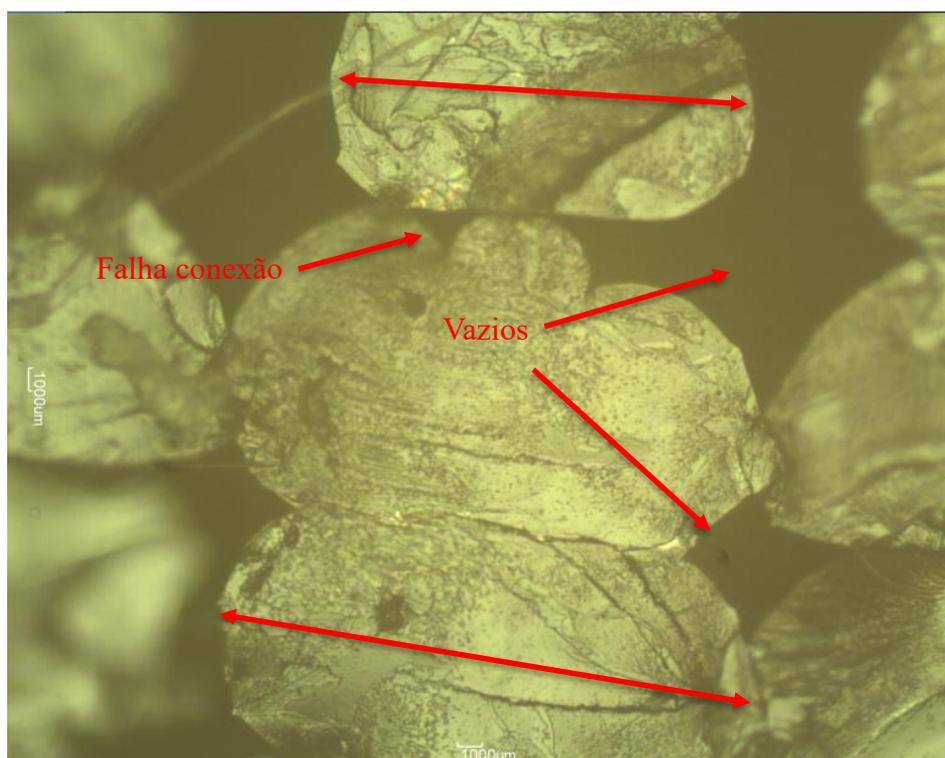


Figura 31 - Micrografia obtida por MO da seção transversal da amostra S1 (massa média:0,775g) (100X).

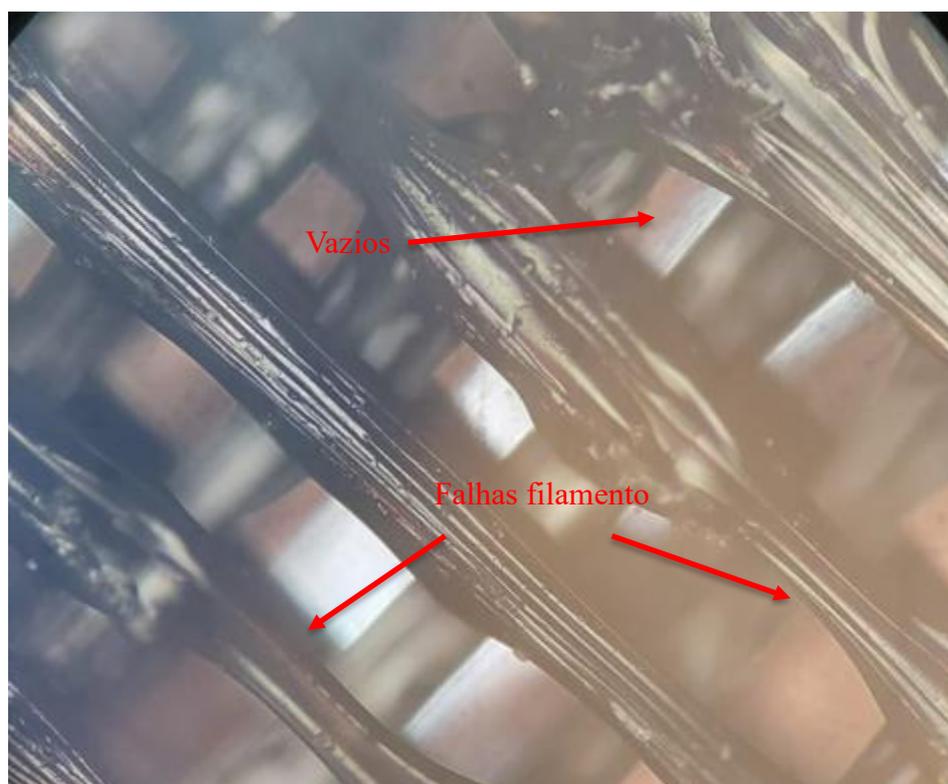


Figura 32 - Micrografia obtida por MO da superior da amostra S1 (40X).

Quando comparamos as imagens apresentadas nas Figuras fica evidente a presença de vazios em maior porção de área na amostra S1 (NanoCu-2%), essa falha no preenchimento da amostra é resultado de falhas em relação ao processo de produção, os quais geraram falhas de conexão entre os filamentos adjacentes, que deveriam estar conectados, pois, o ajuste feito previamente ao processo de MA é para a fabricação de CP's com 100 % de preenchimento. É possível observar na Figura XXX a presença de vazios nas camadas internas da peça. Os filamentos depositados na amostra S1 (NanoCu-2%). A amostra S1 apresenta também variações dimensionais entre os filamentos. As variações dimensionais no filamento depositado indicam falhas no fluxo de preenchimento do material depositado.

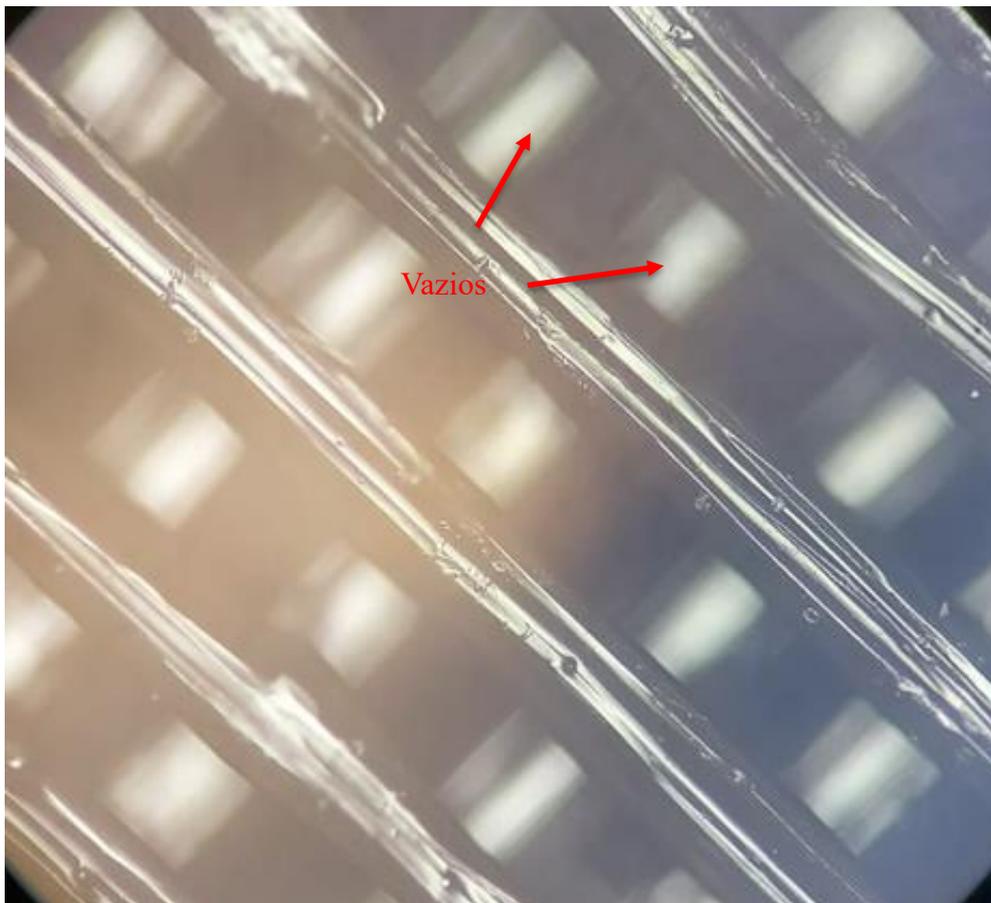


Figura 33 - Micrografia obtida por MO da superior da amostra S3 (40X)

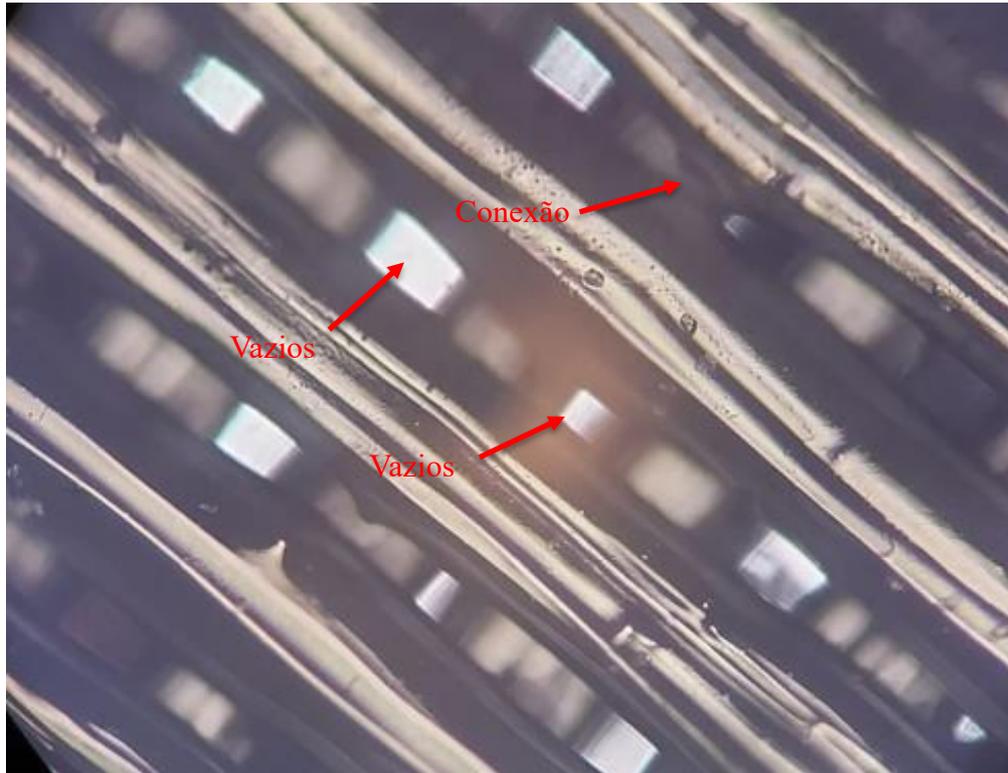


Figura 34 - Micrografia obtida por MO da superior da amostra S7 (40X).

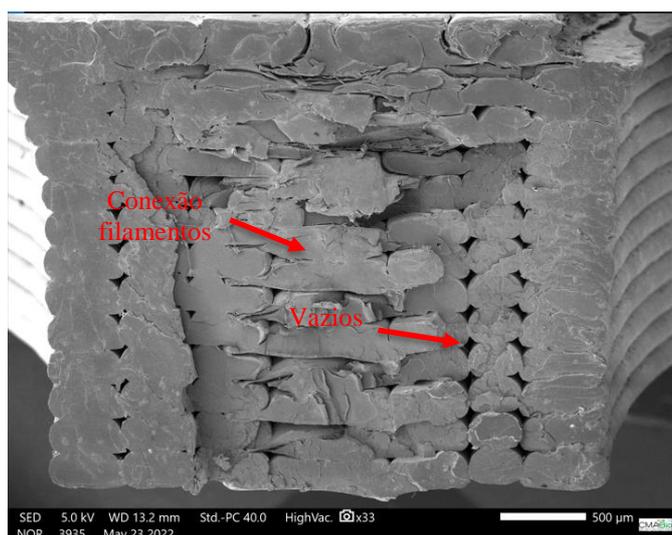
As imagens microscópicas, Figuras 33 e 34, mostram o aumento na presença de vazios nas amostras S7 e S3 em comparação a amostra do PLA sem a adição das NanoCu, na qual se verificou uma redução percentual bem próximas para as duas amostras de aproximadamente 34%. Já para a amostra S1 (NanoCu-2%) a redução foi de 46,71%. Na figura 29 é perceptível a coesão da amostra de PLA sem a adição das NanoCu, onde há presença de uma boa união entre os filamentos e sem a presença de vazios no espaço entre as deposições do filamento.

Após a análise das micrografias pode-se chegar na conclusão de que o maior ou menor percentual de vazios na estrutura dos CP's produzidos, oriundos de algumas falhas de deposição do material compósito ou da não formação da conexão entre os filamentos, é responsável pelas variações nos valores da massa médias determinada quando comparada ao PLA sem adição de NanoCu.

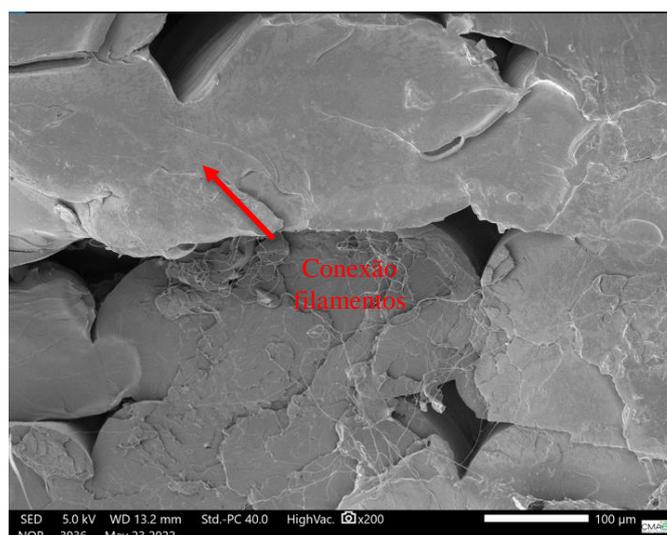
5.5.1 Microscopia eletrônica de Varredura

Para evidenciar o comportamento das amostras em relação as proporções de cobre presentes na matriz do PLA, e como o processamento do material influenciou nas propriedades, foi realizada uma análise sistemática das suas morfologias.

A Figura 35 apresenta as micrografias da superfície de fratura do PLA sem adição de NanoCu.



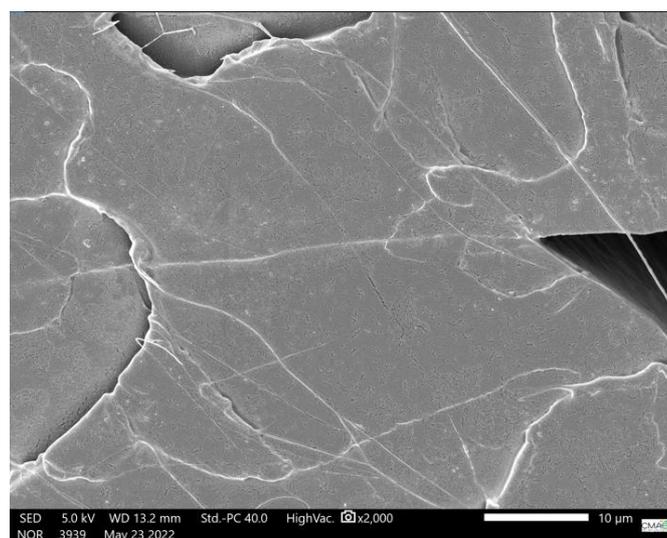
PLA (33X)



PLA (200X)



PLA (600X)

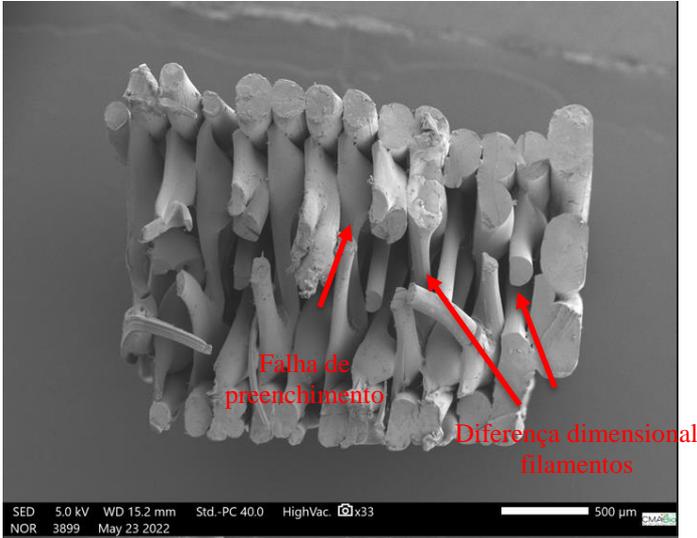


PLA (2000X)

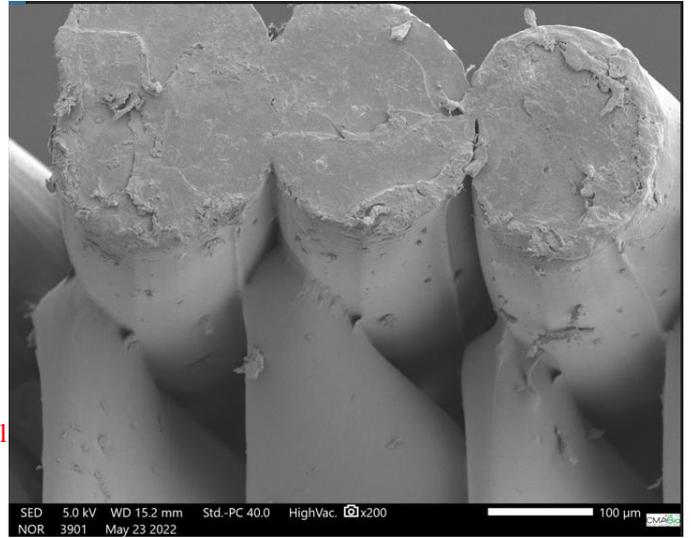
Figura 35 - Micrografias de MEV da superfície de fratura dos corpos de prova PLA de resistência a tração.

Foi possível notar que a amostra de PLA obteve uma melhor coesão entre os filamentos depositados. Áreas com uma excelente conexão entre os filamentos, dessa forma, contribuindo para que as tensões na tração fossem distribuídas em uma área maior de preenchimento e esse fato contribuiu diretamente para a performance das amostras nas análises mecânicas Módulo de Elasticidade 4,72 GPA, Tensão a tração 53,06 MPa, Carga Máxima em tração de 472,41 N e uma dureza de 85,26 Shore D.

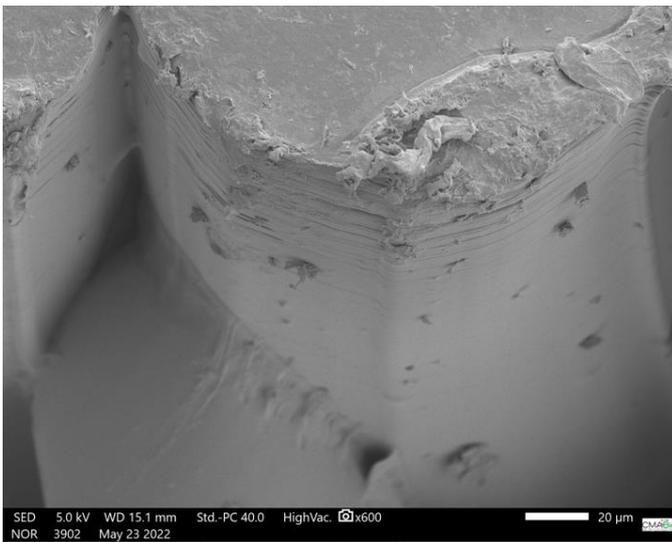
A qualidade da união entre os filamentos adjacentes é um importante fator na determinação das propriedades mecânicas de peças obtidas por MA (BELLEHUMEUR et al. ,2004; BELLINI, 2002). A análise dos resultados encontrados na pesquisa, para as propriedades mecânicas de tração e dureza do material, associadas às imagens de MEV permitem comprovar que as reduções dessas propriedades mecânicas foram determinadas de acordo com a inserção das NanoCu. Levando em consideração também os resultados das massas, as amostras S4 (NanoCu-1,00%), S1 (NanoCu-2,00%), S6 (NanoCu-1,75%) e S5 (NanoCu-1,50%), apresentaram os menores valores de Tensão a tração, módulo de elasticidade e a maior dispersão de valores considerando a média nos ensaios. Uma comparação entre a carga máxima na ruptura encontrado nas amostras S4, S1, S6 e S5 apresentam uma redução no valor encontrado em comparação ao PLA de 84%,76%, 70,4% e 70,1%, respectivamente. Essa característica decorrente principalmente da falta de ligações entre os filamentos depositados nessas amostras e as falhas no preenchimento, conforme ilustrado nas Figuras 35, 36, 38, 39 e 40. Os compósitos onde se obtiveram os maiores valores médio da tensão de ruptura, S3 (NanoCu-1,33) e S7 (NanoCu-1,25%) apresentaram uma qualidade melhor na conexão entre os filamentos vizinhos Figuras 37 e 41 quando comparadas a amostra S1, por exemplo a carga máxima na ruptura para a amostra S3 foi 25% superior a amostra S1. A amostra S7 em relação a carga máxima na ruptura foi 59% superior a amostra S1. Para ilustrar a influência da qualidade da ligação entre os filamentos sobre a resistência mecânica, na amostra S1, os CP's, obtiveram o menor valor de tensão de ruptura quando comparado aos demais valores, apresentou falhas na conexão entre os filamentos e vazios na estrutura, figura 35.



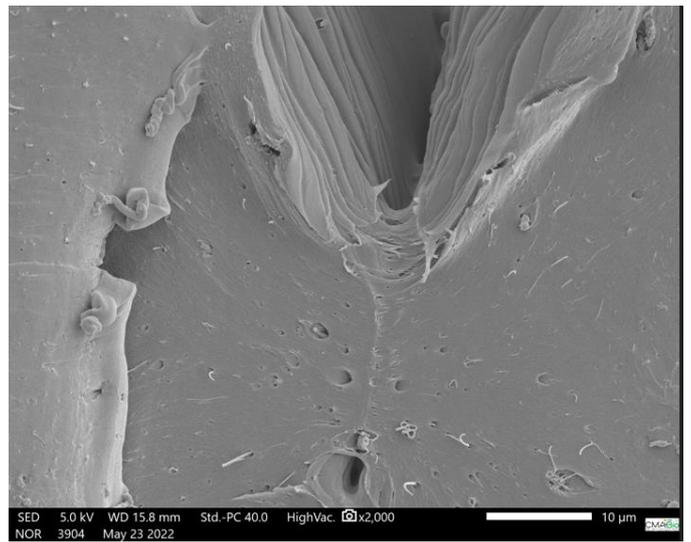
S1(33X)



S1(200X)

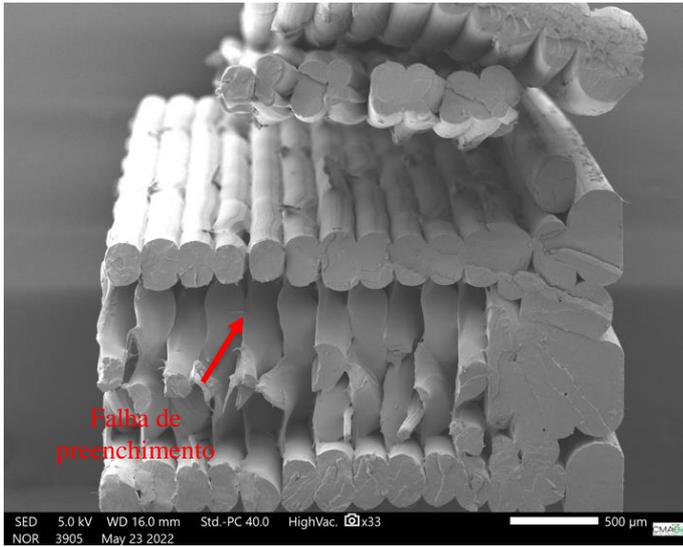


S1(600X)

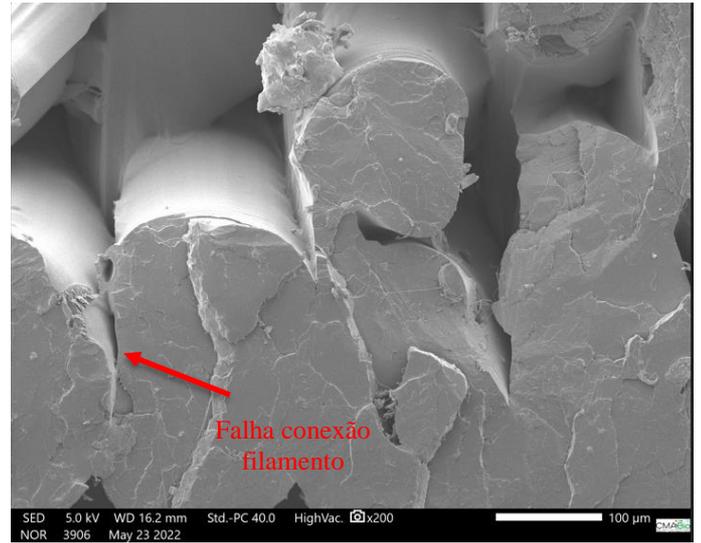


S1 (2000X)

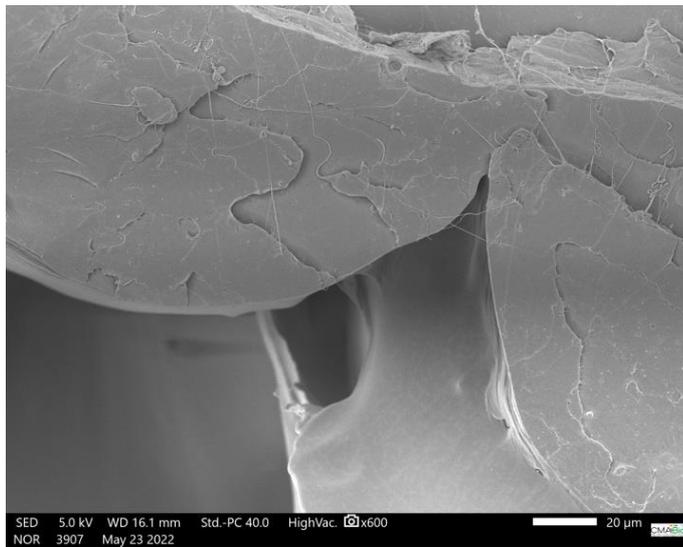
Figura 36 - Micrografias de MEV da superfície de fratura dos corpos de prova amostra S1 (NanoCu-2%) de resistência a tração.



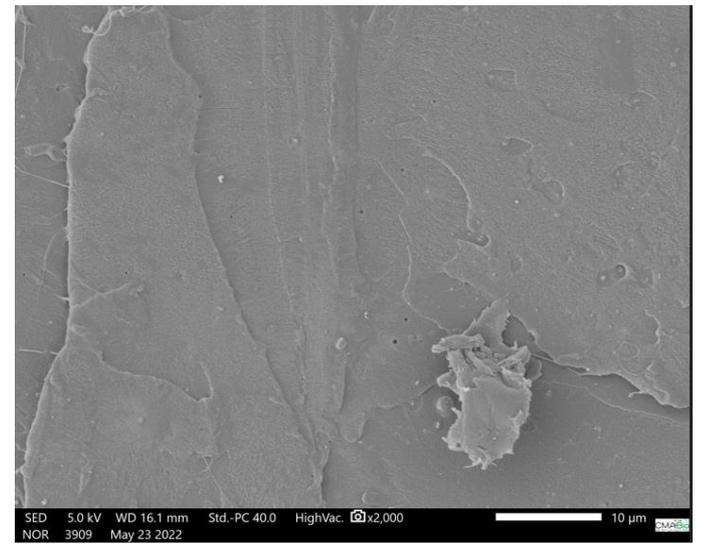
S2 (33X)



S2 (600X)

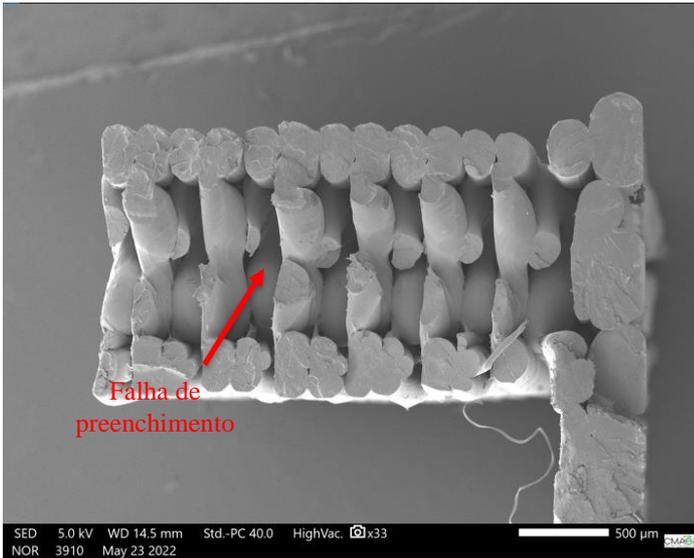


S2 (600X)

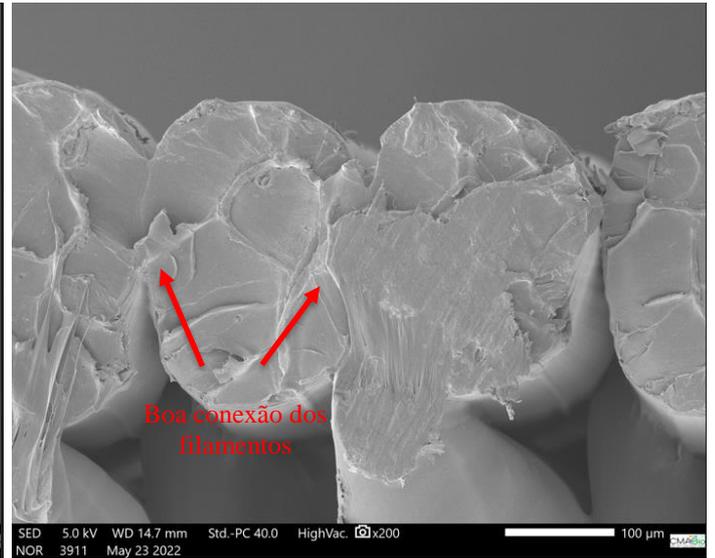


S2 (2000X)

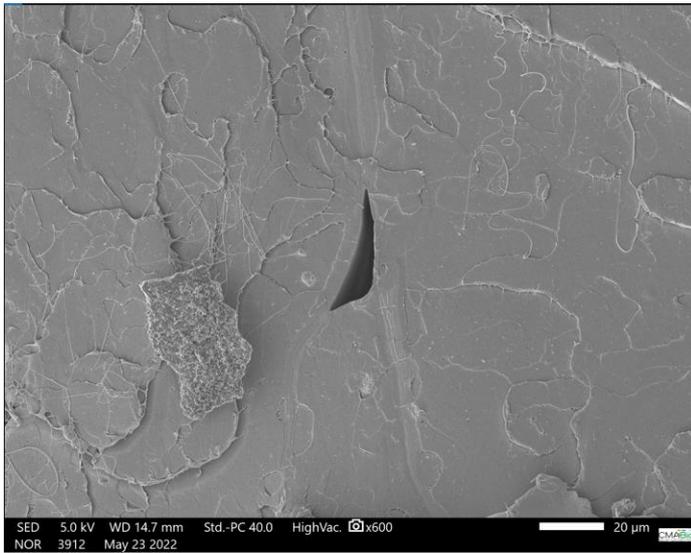
Figura 37 - Micrografias de MEV da superfície de fratura dos corpos de prova amostra S2 (NanoCu-1,67%) de resistência a tração.



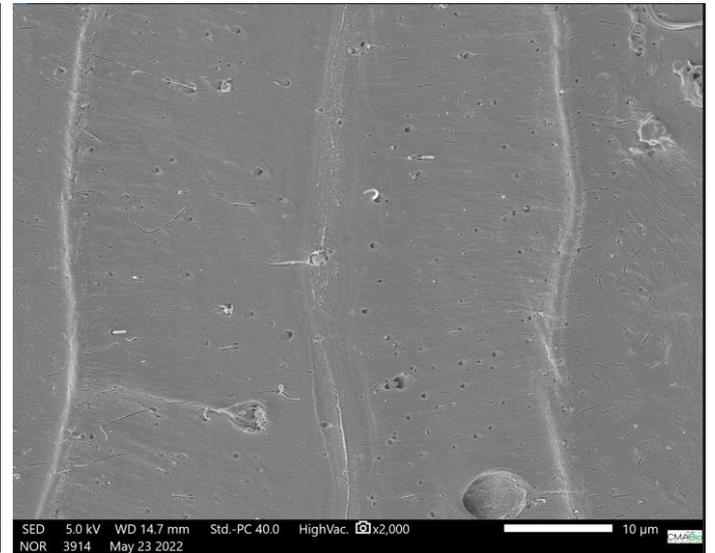
S3 (33X)



S3 (200X)

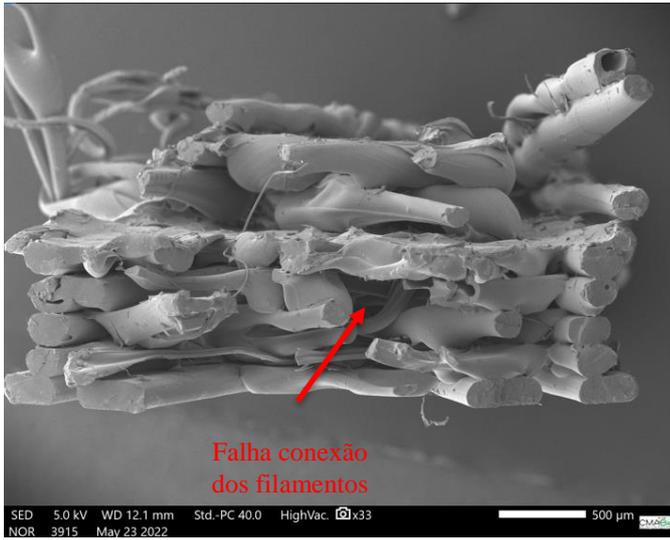


S3 (600X)

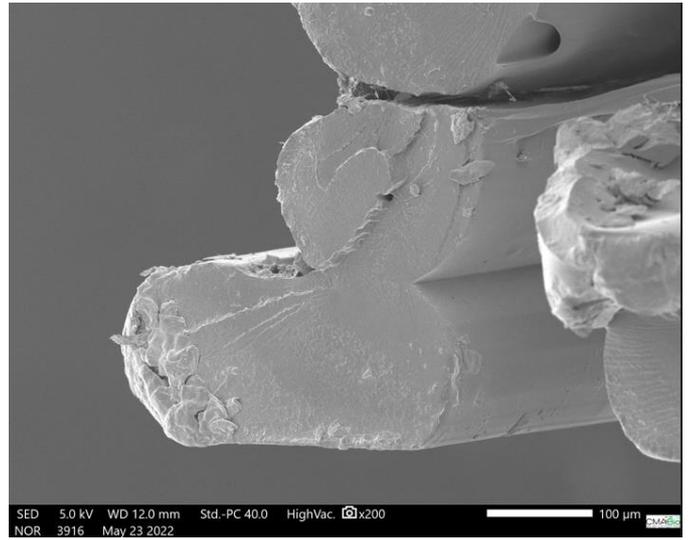


S3 (2000X)

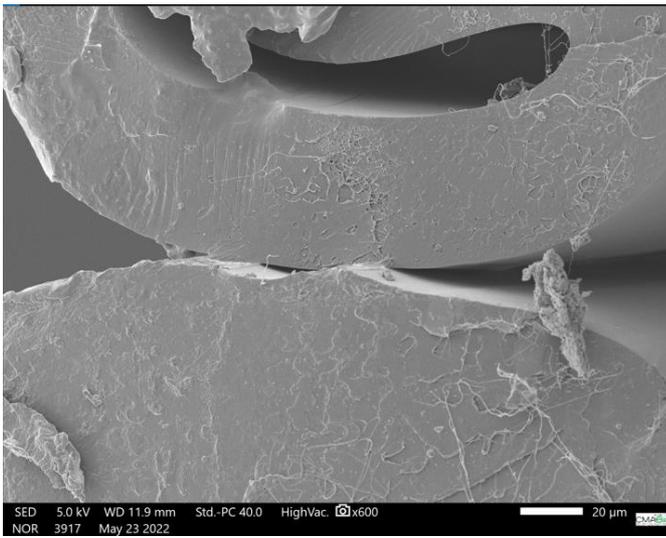
Figura 38 - Micrografias de MEV da superfície de fratura dos corpos de prova amostra S3 (NanoCu-1,33%) de resistência a tração.



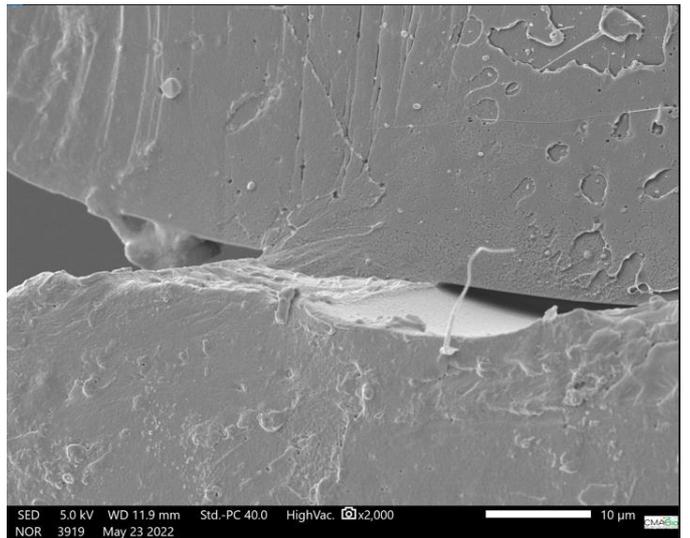
S4 (33X)



S4 (200X)

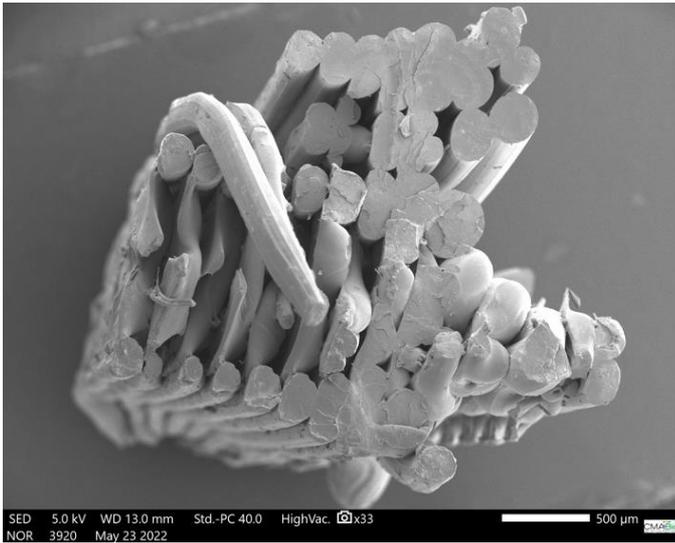


S4 (600X)

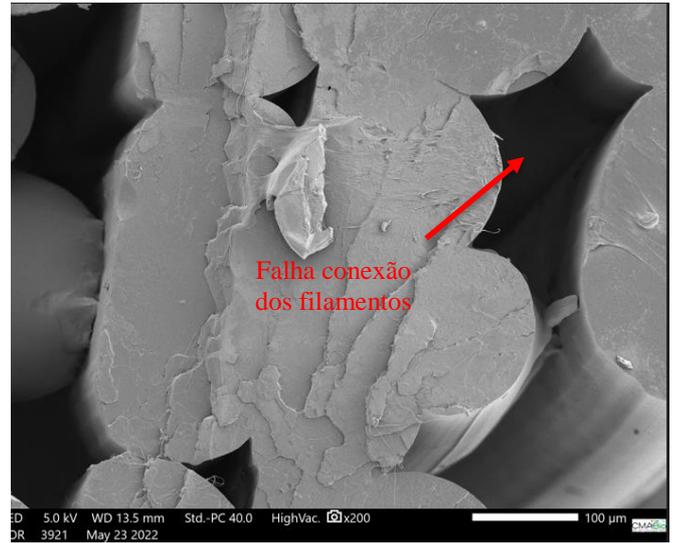


S4 (2000X)

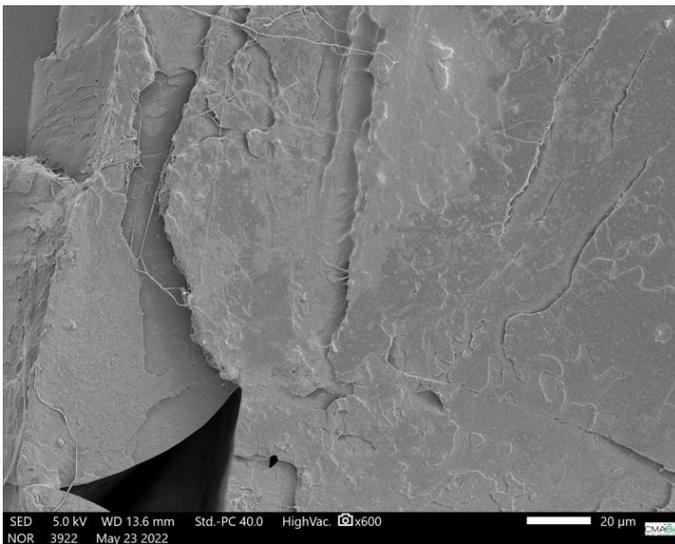
Figura 39 - Micrografias de MEV da superfície de fratura dos corpos de prova amostra S4 (NanoCu-1,00%) de resistência a tração.



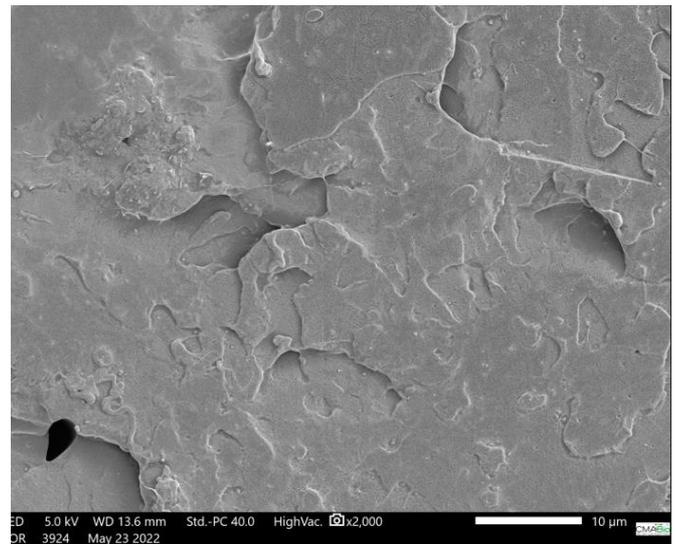
S5 (33X)



S5 (200X)

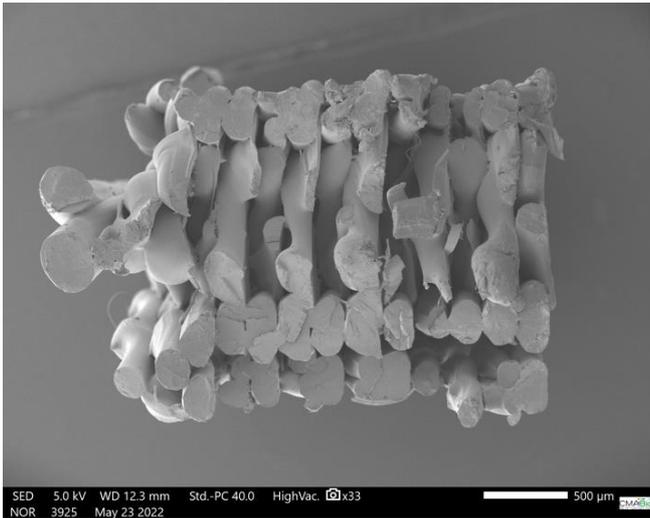


S5 (600X)

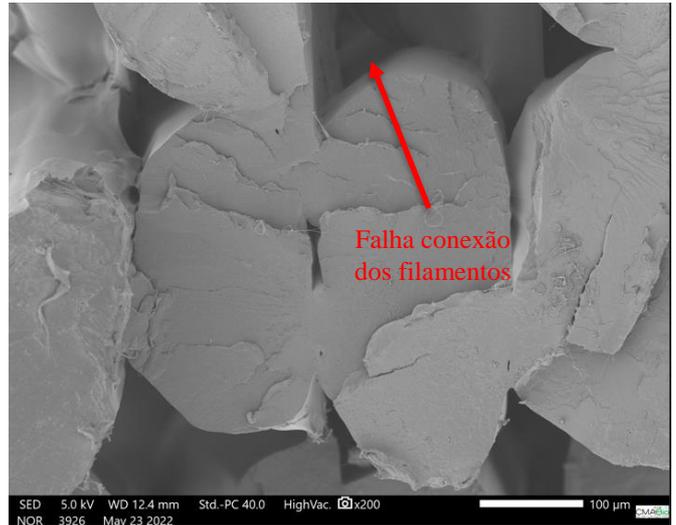


S5 (2000X)

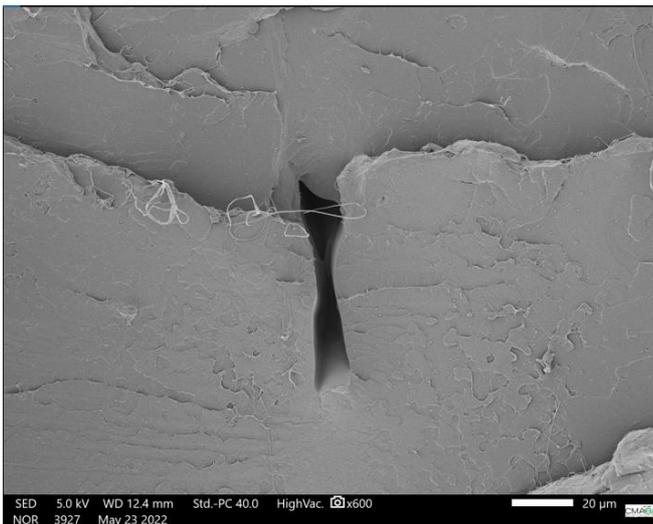
Figura 40- Micrografias de MEV da superfície de fratura dos corpos de prova amostra S5 (NanoCu-1,50%) de resistência a tração



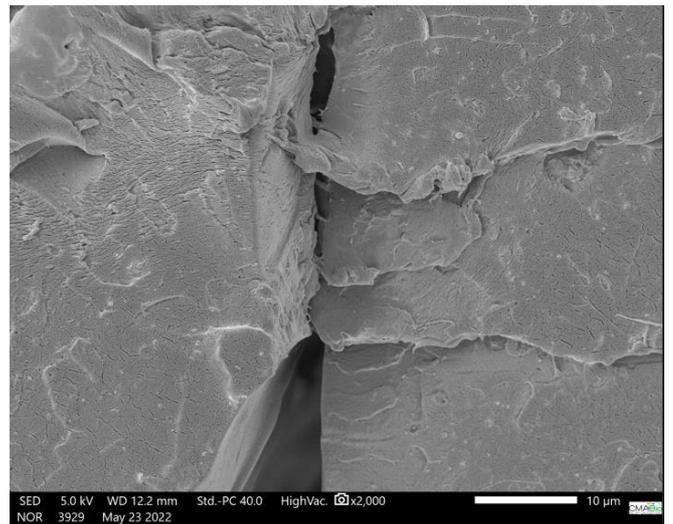
S6 (33X)



S6 (200X)

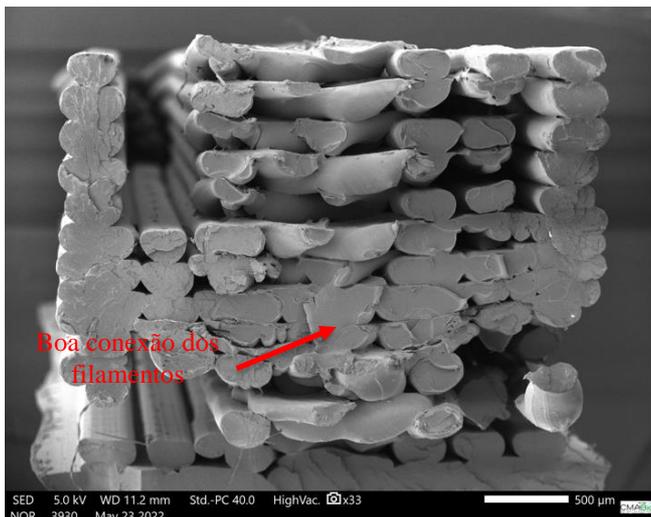


S6 (600X)

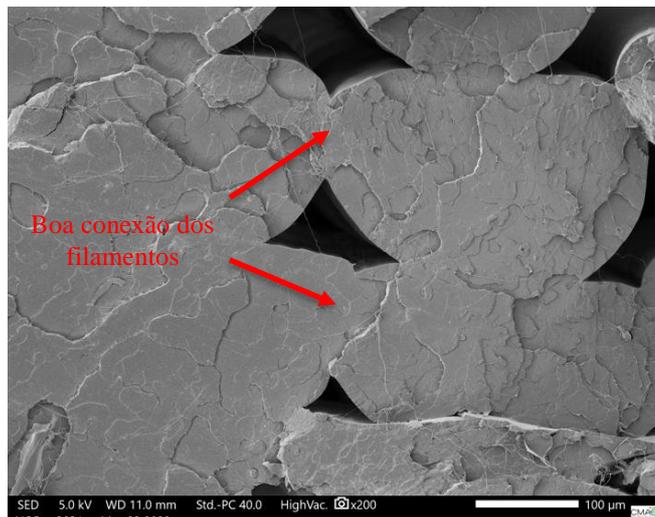


S6 (2000X)

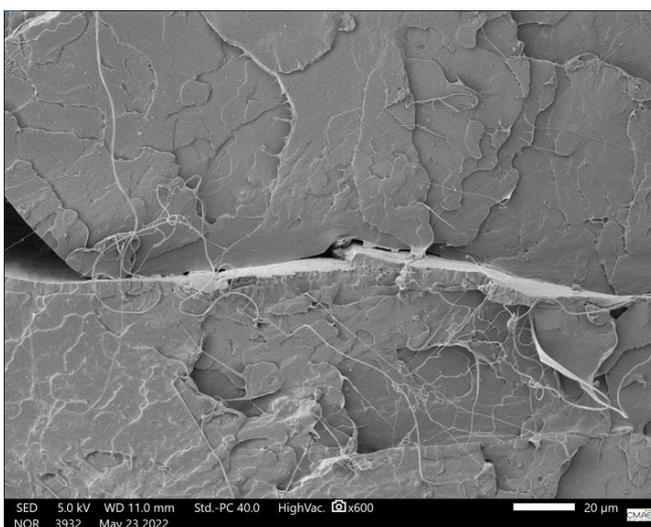
Figura 41 - Micrografias de MEV da superfície de fratura dos corpos de prova amostra S6 (NanoCu-1,75%) de resistência a tração



S7 (33X)



S7 (200X)



S7 (600X)



S7 (2000X)

Figura 42 - Micrografias de MEV da superfície de fratura dos corpos de prova amostra S7 (NanoCu-1,25%) de resistência a tração

Com base nos resultados mecânicos e morfológicos preliminarmente obtidos é possível notar a falta de eficiência na coesão do material de acordo com o aumento de NanoCu na matriz polimérica. Indica-se como teores ótimos para o compósito os teores de 1,33% massa de NanoCu (S3) e 1,25 % em massa de NanoCu (S7).

5.6 ANÁLISE VIRUCIDA

Após o tempo adequado de infecção caso os vírus sejam inativados pela amostra em análise, as células não sofrem o processo de replicação e infecção. Caso os vírus tenham se replicado com sucesso as células apresentarão replicação e evidente efeito citopático, que é a lise (rompimento) da célula. Sendo assim, os vírus são diluídos em cavidades de forma que diminuam sua quantidade numérica em escala logarítmica. Havendo, portanto, cavidades com 10^2 partículas virais (100) – 10^3 partículas virais (1000) – 104 partículas virais (10.000) e 105 partículas virais (100.000). Ocorreu a inibição da atividade do vírus e o tapete celular se apresentou intacto e saudável, por conta disso, foi constatado a inativação de 1 log de vírus, desta forma, indicando a porcentagem de vírus inativados/inibição viral. Para que ocorra inibição se inicia a contagem de logs inibidos, logo, 3 logs representaram 99,9% do total de vírus presente (no experimento realizado foram 5 logs). Os resultados da em relação a resposta virucida do material são apresentados na tabela 19.

Tabela 19 - Resultados inativação viral das amostras.

Amostras	MHV-3	HAdV-2
PLA	NR	NR
S1 (2,00%)	Redução de 99,9%	Redução de 99,9%
S2 (1,67%)	Redução de 99,9%	Redução de 99,9%
S3 (1,33%)	Redução de 99,9%	Redução de 99,9%
S4 (1,00%)	Sem inibição de vírus	Sem inibição de vírus
S5 (1,50%)	Redução de 99,9%	Redução de 99,9%
S6 (1,75%)	Redução de 99,9%	Redução de 99,9%
S7 (1,25%)	Redução de 99,9%	Redução de 99,9%

Legenda:

NR: Não reagido

Em relação aos resultados apenas a amostra S4, que contém a menor concentração de NanoCu (1,00%) dentre todas as amostras do estudo. As NanoCu podem inibir a multiplicação viral dentro das células hospedeiras, impedindo a

replicação ou bloqueando a entrada de partículas virais dentro das células hospedeiras. O mecanismo por trás do efeito antiviral das NanoCu interfere na replicação viral por dois mecanismos separados. As NanoCu podem se ligar a resíduos contendo enxofre nas glicoproteínas de superfície do vírus, dessa forma bloqueando a célula hospedeira do vírus na ligação e penetração e, assim, deixa o vírus no espaço extracelular onde é incapaz de se propagar (Morris et al. 2019), As NanoCu podem atravessar a membrana celular e interagir com fatores virais e DNA de fita dupla e, assim, bloqueando a replicação viral e a montagem adequada da progênie viral. As NanoCu mostraram a sua eficácia nas amostras produzidas, a figura 43 mostra a diferença entre amostras com efeito citopático e outra sem o efeito.

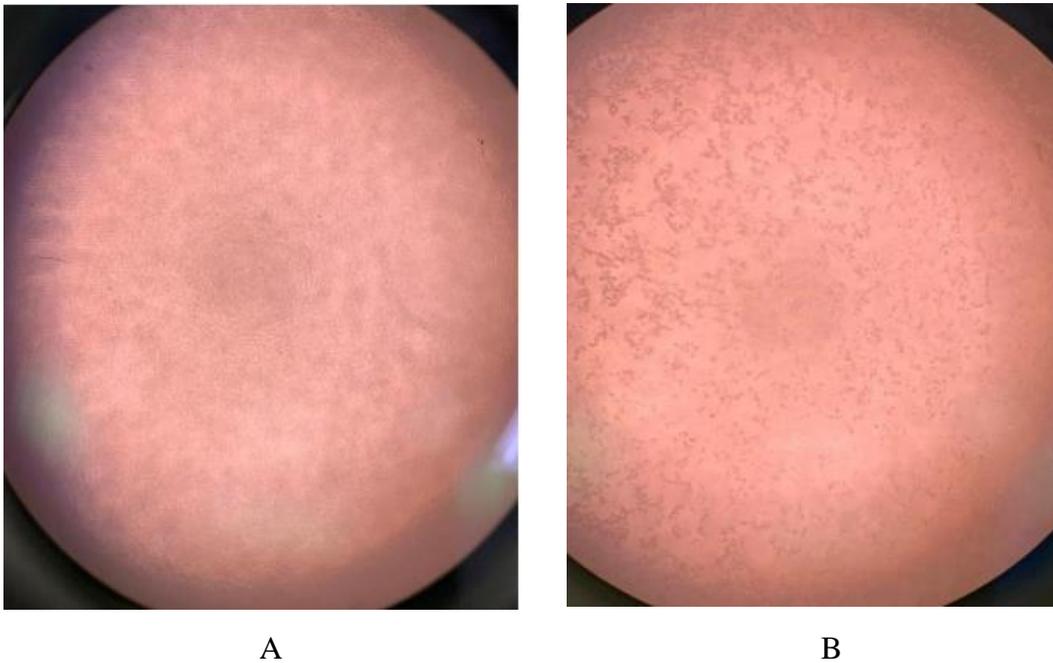


Figura 43 - Monocamada de linhagem celular sem efeito citopático b) Monocamada após sofrer efeito

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho realizou um estudo do desempenho de um material polimérico com a inserção de NanoCu com o objetivo de atingir boas características mecânicas e propriedades virucidas, para a fabricação de peças por manufatura aditiva, pelo princípio de extrusão de material. Neste contexto vários parâmetros de processo, características dos Nanocompósitos de PLA, e a construção de peças.

Em relação a atividade virucida foi possível observar que acima da composição de 1% de NanoCu já temos boas respostas ao processo antiviral. O mecanismo pelo qual as NanoCu exercem a sua ação virucida sobre os vírus MHV-3 e HAdV-2, parece estar relacionado à ligação e lesão do envelope viral dessas composições acima de 1% de concentração em massa da NanoCu.

Dentre alguns problemas podemos apontar como primordial foi o problema da deposição do material, que está relacionado a algumas situações de processo como a temperatura do bico extrusor, destacados nos estudos de Azevedo (2013), Leonardo, S. (2015)

Essa afirmação evidencia-se com a análise das imagens de MEV, que apresentam baixa adesão interfacial entre os filamentos depositados dos Nanocompósitos. Em relação a análise térmica, constata-se que a temperatura de extrusão (200 °C) foi insuficiente para o processamento dos compósitos de acordo com a presença das NanoCu. Quando comparado ao PLA a temperatura de fusão do material (Tg) teve seu grau ampliado proporcionalmente a inserção das NanoCu. Tendo em vista a análise de TGA, a maior perda de massa dos materiais compósitos se concentra entre 345 e 404 °C. Já a degradação do PLA inicia em torno de 320°C. De acordo com o DSC, a degradação do filamento compósito inicia a uma temperatura mais elevada em comparação ao filamento de PLA virgem. Sendo assim, a análise térmica do filamento compósito é considerada suficiente para impressão MA. O DSC também revelou importante informação a respeito do grau de cristalinidade de ambos materiais. A adição da NanoCu provocou um aumento no grau de cristalinidade, indicando que as partículas micronizadas desse material atuaram como agentes de nucleação para a cristalização. A análise morfológica mostrou que a mistura de PLA que modifica a estrutura do PLA. Sugere-se, também, um estudo a respeito da adição de plastificantes ou agentes compatibilizantes, a fim de melhorar a ligação entre a interface do PLA e as

nanopartículas de cobre. Em relação as análises mecânicas os compósitos em geral, não apresentaram bons resultados, as exceções são as amostras S3 e S7. Tivemos uma maior fragilidade das amostras, muito por conta da influência da temperatura de fusão do material em relação ao processamento, que resultou em uma baixa taxa de preenchimento do corpo de prova.

7 REFERÊNCIAS

ABIPET—Associação Brasileira da Indústria do PET. Reciclagem de Embalagens PET. Disponível em: <http://www.abipet.com.br>; acessado em fev. de 2011.

AURAS, A. R. Mechanical, physical, and barrier properties of poly(lactic acid) films. *Journal of Plastic Film and Sheeting*, v. 19, p. 123-135, 2003. GARLOTTA, D. A. L. Literature review of poly(lactic acid).. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 9, n. 2, p. 63-84, 2001. GROSSMAN, R. F.; NWABUNMA, D. Poly(lacti acid): Syntesis, structures, properties, processing and application. [S.l.]: Wiley, 2010.

AGOSTINI, M. . et al. Coronavirus susceptibility to the antiviral remdesivir (GS-5734) is mediated by the viral polymerase and the proofreading exoribonuclease. *MBio*, v. 9, 2018.

AKTER, Selina; ROY, Pravas Chandra; Ferdous, Amina; Ibnat, Habiba; Alam, A.S.M. Rubayet Ul; Nigar, Shireen; Jahid, Iqbal Kabir; Hossain, M. Anwar. Prevalence and stability of SARS-CoV-2 RNA on Bangladeshi banknotes. *Science of the Total Environment*. V. 779, p. 133-146, 2021.

ALBERTSSON, A.-C. Degradable Aliphatic Polyesters (Advances in Polymer Science). In: (Ed.), v.157, 2002.

ANDREOU, Andri et al. COVID-19: The potential role of copper and N-acetylcysteine (NAC) in a combination of candidate antiviral treatments against SARS-CoV-2. *in vivo*, v. 34, n. 3 suppl, p. 1567-1588, 2020. <https://doi.org/10.21873/invivo.11946>.

ALZHRANI, M. Modification of Recycled Poly(ethylene terephthalate) for FDM 3D-Printing Applications. [s.l: s.n.].

AWAJA, F .; D. Pavel. Recycling of PET. *European Polymer Journal* . v. 41, p. 1453- 1477, 2005.

BARBANTI, S. H.; ZAVAGLIA, C. A. C.; DUEK, E. A. R. Polímeros Bioreabsorvíveis na Engenharia de Tecidos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 15, n. 1, p. 13-21, 2005.

BARTON, Hazel A. Safe and effective disinfection of show cave infrastructure in a time of COVID-19. *International Journal of Speleology*. V. 49, p. 137-147, 2020.

BOJDA, J.; PIORKOWSKA, E. Shear-induced nonisothermal crystallization of two grades of PLA. *Polymer Testing*, [S.l.], v. 50 p. 172-181, 2016.

BELLEHUMEUR, C. T.; LI, L.; SUN, Q.; GU, P. Modeling of Bond Formation Between Polymer Filaments in the Fused Deposition Modeling Process. *Journal of Manufacturing Processes*, v.6, n.2, p.170-178, 2004.

BERNARDO, M. P. Produção e purificação de L(+) ácido láctico por *Lactobacillus rhamnosus* utilizando processo de batelada alimentada. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências de Rio Claro. Rio Claro, p. 74. 2014. (547.29).

BERNI NETO, Elias Antonio; RIBEIRO, Caue; ZUCOLOTTI, Valtencir. Síntese de nanopartículas de prata para aplicação na sanitização de embalagens. 2008.

BOTEQUIM, D. et al. Nanoparticles and surfaces presenting antifungal, antibacterial and antiviral properties. *Langmuir*, v. 28, p. 7646–7656, 2012.

CICALA, G.; LATTEI, A.; DEL CURTO, B. —Engineering thermoplastic for additive manufacturing: a critical perspective with experimental evidence to support functional applications. *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*, v. 15, n. 1, p. e10–e18,

CAPELLARI, J. B. BIOSÍNTESE DE ÁCIDO LÁCTICO POR *Lactobacillus amylovorus* A PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS. UNIVERSIDADE DA REGIÃO DE JOINVILLE - UNIVILLE. Joinville, p. 1-67. 2010.

CHILTON, T., S. BURNLEY and S. NESARATNAM. A life cycle assessment of the closed-loop recycling and thermal recovery of post-consumer PET. *Resources, Conservation and Recycling* . v. 54, p. 1241-1249, 2010.

COELHO, T. M., R. CASTRO and J. A. GOBBO Jr. PET containers in Brazil: Opportunities and challenges of a logistics model for post-consumer waste recycling. *Resources, Conservation and Recycling* . v. 55, p. 291-299, 2011

CURTI, P. S.; RUVOLLO Filho, A. Estudo Cinético da Reação Heterogênea de Despolimerização do PET Pós-Consumo em Meio Alcalino — Influência da Velocidade de Agitação. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* . vol. 16, n 4, p. 276-285, 2006.

CHERUKURI, Srujana et al. Unexpected role of ceruloplasmin in intestinal iron absorption. *Cell metabolism*, v. 2, n. 5, p. 309-319, 2005.

CHIN, A. W. H.; CHU, J. T. S.; PERERA, M. R. A.; HUI, K. P. Y.; YEN, H.-L.; CHAN, M. C. W.; POON, L. L. M. Stability of SARS-CoV-2 in different environmental conditions. *The Lancet Microbe*. V. 1, p. E10, 2020.

DATTA, R. et al. Technological and economic potential of poly(lactic acid) and lactic acid derivatives. *FEMS Microbiology Reviews*, v. 16, p. 221-231, 1995. ISSN SSDI 0168- 6445(94)00055-7.

DA SILVA ANTONIO, Ananda; WIEDEMANN, Larissa Silveira Moreira; VEIGA-JUNIOR, Valdir Florêncio. Natural products' role against COVID-19. *RSC Advances*, v. 10, n. 39, p. 23379-23393, 2020.

DENARO, Marcella et al. Antiviral activity of plants and their isolated bioactive compounds: An update. *Phytotherapy Research*, v. 34, n. 4, p. 742-768, 2020. Trombetta, *Phytother. Res.*, 2019, 1–27

DHAMA, Kuldeep et al. COVID-19, an emerging coronavirus infection: advances and prospects in designing and developing vaccines, immunotherapeutics, and therapeutics. *Human vaccines & immunotherapeutics*, v. 16, n. 6, p. 1232-1238, 2020.

DINTCHEVA, N. T.; JILOV, N.; LA MANTIA, F.P.. Recycling of plastics from packaging. *Polymer Degradation and Stability* . v. 57, p. 191-203, 1997.

EL-ATAB, Nazek; MISHRA, Rishabh B.; HUSSAIN, Muhammad M. Toward nanotechnology-enabled face masks against SARS-CoV-2 and pandemic respiratory diseases. *Nanotechnology*, v. 33, n. 6, p. 062006, 2021.

FERREIRA, F. Estudo e desenvolvimento de filamento de PET reciclado para impressoras 3D FDM. [s.l: s.n.].

FOOLMAUN, R.K.; RAMJEAWON T. Life cycle assessment (LCA) of PET bottles and comparative LCA of three disposal options in Mauritius. *Journal Environment and Waste Management.*, v.2, p.125–38, 2008.

FORTUNATI, E.; LUZIA, F.; PUGLIAA, D.; PETRUCCIA, R.; KENNYA, J.M.; TORRE, L. Processing of PLA nanocomposites with cellulose nanocrystals extracted from *Posidonia oceanica* waste: Innovative reuse of coastal plant. *Industrial Crops and Products*, v. 67, p. 439–447, 2015.

GARLOTTA, D. A literature review of Poly(Lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, v. 9, n. 2, p. 63-84, Abril 2001. ISSN 1566-2543/01/0400-0063/0.

GAROFALO RP (2019) Antiviral and immunomodulatory activity of silver nanoparticles in experimental RSV infection. *Viruses* 11(8):732

GORBALENYA, A. E.; BAKER, S. C.; BARIC, R. S. The species severe acute respiratory syndrome-related coronavirus: Classifying 2019-nCoV and naming it SARS-CoV-2. *Nature Microbiology*, V. 5, p. 536–544, 2020.

GUPTA, A. P.; KUMAR, V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique. *EUROPEAN POLYMER JOURNAL*, v. 43, p. 4053–4074, Julho 2007. ISSN doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.06.045.

GIBSON, I.; ROSEN, D.; STUCKER, B. Extrusion-Based Systems. In *Additive Manufacturing Technologies 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing.*, v. 2, 2015.

GROSS, B. et al. Evaluation of 3D Printing and Its Potential Impact on Biotechnology and the Chemical Sciences. *American Chemical Society*, v. 86, p. 3240–3253, 2014.

GUPTA, A. P.; KUMAR, V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique. *EUROPEAN POLYMER JOURNAL*, v. 43, p. 4053–4074, Julho 2007. ISSN doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.06.045.

GUPTA, B.; REVAGADEA, N.; HILBORN, J. Poly(lactic acid) fiber: An overview. *Prog. Polym. Sci.*, v. 32, p. 455-482, Janeiro 2007. ISSN doi:10.1016/j.progpolymsci.2007.01.005.

HAAFIZ, M.K.M.; HASSAN, A.; KHALIL, H.P.S.A.; FAZITA, M.R.N; ISLAM, M.D.S.; INUWA, I.M.; MARLIANA, M.M; HUSSIN, M.H.. Exploring the effect of cellulose nanowhiskers isolated from oil palm biomass on polylactic acid properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 85, p. 370-378, 2016.

HONNIBAL, J. . The application of 3D printing in reconstructive surgery. [s.l.] University of Stellenbosch, 2010.

HU, R. et al. Inhibition effect of silver nanoparticles on herpes simplex virus 2. *Genet. Mol. Res*, v. 13, p. 7022–7028, 2014.

HUSSAIN, Wajid et al. Medicinal plants: a repository of antiviral metabolites. *Future Virology*, v. 12, n. 6, p. 299-308, 2017.

HORIE, Minoru et al. Inactivation and morphological changes of avian influenza virus by copper ions. *Archives of virology*, v. 153, n. 8, p. 1467-1472, 2008.

IANEVSKI, A. et al. Potential Antiviral Options against SARS-CoV-2 Infection. *Viruses*, v. 12, n. 642, 2020.

IMANE, S. M. et al. Antimicrobial Nanomaterials and Coatings: Current Mechanisms and Future Perspectives to Control the Spread of Viruses Including SARS-CoV-2. *ACS Nano*, v. 14, n. 10, p. 12341–12369, 2020.

ISO/ASTM 52900: Standard Terminology for Additive Manufacturing. [s.l.: s.n.].

IMANE, S. M. et al. Antimicrobial Nanomaterials and Coatings: Current Mechanisms and Future Perspectives to Control the Spread of Viruses Including SARS-CoV-2. *ACS Nano*, v. 14, n. 10, p. 12341–12369, 2020.

INCONCRYL. Revitare Nano. Disponível em: < <https://incocryl.com.br/>>. Acesso em 26 de setembro de 2021.

ONUSSEIT, H. The influence of adhesives on recycling. *Resources, Conservation and Recycling* . v. 46, p. 168-181, 2006.

PACI, M.; LA MANTIA, F. P. Competition between degradation and chain extension during processing of reclaimed poly (ethylene terephthalate), *Polymer Degradation and Stability* . v. 61, p. 417–420, 1998.

PACI, M.; LA MANTIA, F. P. Influence of small amounts of polyvinylchloride on the recycling of polyethyleneterephthalate, *Polymer Degradation and Stability* . v. 63, p. 11–14, 1999.

QUEIROZ, D. P. Diagrama de fases, propriedades térmicas e morfológicas de blends de poli(ácido láctico) e poli(metacrilato de metila). Campinas: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2000.

Qin Xu¹ · Zhan Huang¹ · Shuting Ji¹ · Juan Zhou¹ · Rongzhen Shi¹ · Wenyan Shi¹ Received: 7 August 2019 / Published online: 2 December 2019 © Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2019 - Cu₂O nanoparticles grafting onto PLA fibers via electron beam irradiation: bifunctional composite fibers with enhanced photocatalytic of organic pollutants in aqueous and soil systems

MORRIS D, ANSAR M, SPESHOCK J, IVANCIUC T, QU Y, CASOLA A, MANCI ni, S.D.; ITLEY G. MATOS, I.G.; ALMEIDA, R.F. Determinação da Variação da Viscosidade Intrínseca do Poli (Tereftalato de Etileno) de Embalagens. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* , vol. 14, n 2, p. 69-73, 2004

MARTINS, F.A.; SUAREZ, J.C.M.; MANO, E.B. Produtos poliolefinicos reciclados com desempenho superior aos materiais virgens correspondentes. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, p. 27-32, Out/Dez, 1999.

MENDES, M.R.; AMARAKI, T.; HANAKI, K. Comparison of the environmental impact of incineration and landfilling in Sao Paulo city as determined by LCA. *Journal Resources, Conservation and Recycling*. v.41, p.47–63, 2004.

Molgaard, C. Environmental impacts by disposal of plastic from municipal

INGLE, A. ; DURAN, N.; RAI, M. Bioactivity, mechanism of action, and cytotoxicity of copper-based nanoparticles: a review. *Microbiol. Biotechnol.*, v. 98, p. 1001–1009, 2014.

JÄRVINEN, M. L.; KEISKI, R.; SOHLO, J. Separation of lactic acid from fermented broth by reactive extraction. *Bioseparation*, v. 9, p. 163-166, Novembro 1999.

JANDAS PJ, MOHANTY S, NAYAK SK (2013) Surface treated banana fiber reinforced poly (lactic acid) nanocomposites for disposable applications. *J Clean Prod* 52:392–401.

JAGARAN, Keelan; SINGH, Moganavelli. Nanomedicine for covid-19: Potential of copper nanoparticles. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, p. 10716-10728, 2020.

JO, Seri et al. Inhibition of SARS-CoV 3CL protease by flavonoids. *Journal of enzyme inhibition and medicinal chemistry*, v. 35, n. 1, p. 145-151, 2020.

JULIAN, T. R.; LECKIE, J. O.; BOEHM, A. B. Virus transfer between fingerpads and Fômites. *Journal of Applied Microbiology*. V.109(6),1868-1874, 2010.

KANNAN, S. P. A. S. et al. COVID-19 (Novel Coronavirus 2019)-recent trends. *Eur. Rev. Med. Pharmacol. Sci*, v. 24, n. 4, p. 2006-2011, 2020.

KRATOCHVÍL, J.; KELNAR, I. Non-isothermal kinetics of cold crystallization in multicomponent PLA/thermoplastic polyurethane/nanofiller system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, [S.l.], v. 130(2), p. 1043–1052, 2017.

KUMAR, H. et al. Metallic Nanoparticle: A Review. Nagasamy Venkatesh. *Biomed J Sci & Tech Res*, v. 4, n. 2, p. 3765–3775, 2018.

KIEL, Annika et al. Bacterial Biofilm Formation on Nano-Copper Added PLA Suited for 3D Printed Face Masks. *Microorganisms*, v. 10, n. 2, p. 439, 2022.

KRAMER, A.; GALABOV, A. S.; SATTAR, S. A.; DOHNER, L; PIVERT, A.; PAYAN, C. Virucidal activity of a new hand disinfectant with reduced ethanol content: comparison with other alcohol-based formulations. *J Hosp Infect.* V. 62, p. 98–106, 2006.

LARA, H. H. et al. Mode of antiviral action of silver nanoparticles against HIV-1. *Nanobiotechnol*, v. 8, p. 1–10, 2010.

LASPRILLA, A. J. R. et al. Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices — A review. *Biotechnology Advances*, v. 30, p. 321-328, 2012. ISSN doi:10.1016/j.biotechadv.2011.06.019.

LEE, K. A media design program for lactic acid production coupled with extraction by eletrodialysis. *Bioresource Technology*, v. 96, p. 1505-1510, 2005.

LEVINA, A. S. et al. V.F. Nanoparticle-Mediated Nonviral DNA Delivery for Effective Inhibition of Influenza a Viruses in Cells. *Nanotechnol.*, v. 15, p. 248–254, 2016.

LIN, Liang-Tzung; HSU, Wen-Chan; LIN, Chun-Ching. Antiviral natural products and herbal medicines. *Journal of traditional and complementary medicine*, v. 4, n. 1, p. 24-35, 2014.

LYSENKO, V. et al. Nanoparticles as antiviral agents against adenoviruses. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, v. 9, n. 025021, 2018.

LÖNNERDAL, Bo. Bioavailability of copper. *The American journal of clinical nutrition*, v. 63, n. 5, p. 821S-829S, 1996.

LUDWIG-Begall, L.F.; WIELICK, C.; DAMS, L.; NAUWYNCK, H.; DEMEULDRE, P-F.; NAPP, A.; LAPERRE, J.; HAUBRUGE, E.; THIRY, E. The use of germicidal ultraviolet light, vaporized hydrogen peroxide and dry heat to decontaminate face masks and filtering respirators contaminated with a SARS-CoV-2 surrogate virus. *Journal of Hospital Infection.* V. 106, p. 577-584, 2020

MASTERS, Paul S. The molecular biology of coronaviruses. *Advances in virus research*, v. 66, p. 193-292, 2006.

MAZURKOVA, N. A. et al. Interaction of titanium dioxide nanoparticles with influenza virus. *Nanotechnol.*, v. 5, p. 417–420, 2010.

MEHTA, P. et al. Across Speciality (2020). COVID-19: Consider cytokine storm syndromes and immunosuppression. *The Lancet (London, England)*, v. 395, n. 10229, p. 1033.

MAIYO, Fiona; SINGH, Moganavelli. Polymerized Selenium Nanoparticles for Folate-Receptor-Targeted Delivery of Anti-Luc-siRNA: Potential for Gene Silencing. *Biomedicines*, v. 8, n. 4, p. 76, 2020.

MCEVOY, B.; ROWAN, N. J. Terminal sterilization of medical devices using vaporized hydrogen peroxide: a review of current methods and emerging opportunities. *Journal of Applied microbiology*. V. 127, p. 1403-1420, 2019.

NEVE, Jean et al. Changes in zinc, copper and selenium status during adjuvant-induced arthritis in rats. *Agents and actions*, v. 25, n. 1, p. 146-155, 1988.

NERES, Kevin Sacramento Vivas et al. Caracterização de novo filamento compósito PLA/Cu para o processo de Modelagem por Fusão e Deposição/Characterization of new PLA/Cu composite filament for Fused Deposition Modelling. *Brazilian Journal of Development*, v. 7, n. 6, p. 57314-57334, 2021.

ONG, Sean Wei Xiang et al. Air, surface environmental, and personal protective equipment contamination by severe acute respiratory syndrome coronavirus 2 (SARS-CoV-2) from a symptomatic patient. *Jama*, v. 323, n. 16, p. 1610-1612, 2020.

OREL, Isabelle; Graf, Hugues; Riou, Patrice. Decontamination efficacy of sodium hypochlorite solutions for poliovirus. *Biologicals*. V. 67, p. 75-80, 2020.

PERSSON, A.; JÖNSSON, A.-S.; ZACCHI, G. Separation of lactic acid-producing bacteria from fermentation broth using a ceramic microfiltration membrane with constant permeate flow. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 72, n. 3, p. 269 - 277, 2011. ISSN ISI:000166456100003.

RAFIEI, S. et al. Gold nanoparticles impair foot-and-mouth disease virus replication. *IEEE Trans. Nanobioscience*, v. 15, p. 34-40, 2016.

RASAL, R. M.; JANORKAR, A. V.; HIRT, D. E. Poly(lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science*, v. 35, p. 338-356, 2010. ISSN doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003.

RAHA, Syamal et al. Is copper beneficial for COVID-19 patients?. *Medical hypotheses*, v. 142, p. 109814, 2020.

RUPP, Jonathan C. et al. Host Cell Copper Transporters CTR1 and ATP7A are important for Influenza A virus replication. *Virology journal*, v. 14, n. 1, p. 1-12, 2017.

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

SANTANA, L. AVALIAÇÃO DE UMA IMPRESSORA 3D BASEADA EM PROJETO DE CÓDIGO ABERTO NA FABRICAÇÃO DE PEÇAS EM PLA - Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina. (IFSC) Florianópolis 2015

SANTOS ASF, TEIXEIRA BAN, AG NELLI JAM, MANRICH S. Characterization of effluents through a typical plastic recycling process: an evaluation of cleaning performance and environmental pollution. *Journal Resources, Conservation and Recycling* . v.45, p.159–171, 2005.

SODERGARD, A. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Progress in polymer Science*, p. 1123-1163, 2000

SEKAR, R.; KULANDAIVEL, E. Formulation and Evaluation of Azathioprine Loaded Silver Nanoparticles for The Treatment of Rheumatoid Arthritis. *Asian Journal of Biomedical and Pharmaceutical Sciences*, v. 3, n. 23, p. 28–32, 2013.

SUCIPTO, T. H. et al. Antiviral activity of copper(ii)chloride dihydrate against dengue virus type-2 in vero cell. *Indones. J. Trop. Infect. Dis.*, v. 6, p. 84, 2017.

SPINACE, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. A Tecnologia Da Reciclagem De Polímeros . *Química Nova*. v. 28. p. 65-72, 2005.

SÖDERGARD, A.; STOLT, M. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Progress in Polymer Science*, v. 27, p. 1123-1163, Fevereiro 2002. ISSN PII: S0079-6700(02)00012-6.

SOSA, A. V.; OCHOA, J.; PEROTTI, N. I. Modeling of direct recovery of lactic acid 4 from whole broths by ion exchange adsorption. *Bioseparation*, v. 9, p. 283-289, Janeiro 2001

SZUNERITS, S. et al. Nanostructures for the inhibition of viral infections. *Molecules*, v. 20, p. 14051–14081, 2015.

TINKLE, Sally et al. Nanomedicines: addressing the scientific and regulatory gap. *Annals of the New York Academy of Sciences*, v. 1313, n. 1, p. 35-56, 2014.

WOJTYLA, S.; KLAMA, P.; BARAN, T. Is 3D printing safe? Analysis of the thermal treatment of thermoplastics: ABS, PLA, PET, and nylon. *Journal of occupational and environmental hygiene.*, v. 14, n. 6, p. 80–85, 2017.

Y, T.; C, F.; TSAI, H. No Title. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 108, p. 2598–2604, 2008.

ZHANG, L.; DONG, H.; SADDIK, A. From 3D Sensing to Printing. *ACM Transactions on Multimedia Computing, Communications, and Applications.*, v. 12,

p. 1–23, 2015.

VINCENT, M. et al. Contact killing and antimicrobial properties of copper. *Journal of applied microbiology*, v. 124, n. 5, p. 1032-1046, 2018. <https://doi.org/10.1111/jam.13681>.

VAN DOREMALEN, Neeltje et al. Aerosol and surface stability of HCoV-19 (SARS-CoV-2) compared to SARS-CoV-1. *medRxiv*, 2020.

VAN DE VELDE, K.; KIEKENS, P. Thermoplastic polymers: overview of several properties and their consequences in flax fibre reinforced composites. *Polymer Testing*, v. 20, n. 8, p. 885-893, // 2001. ISSN 0142-9418.

WILLIAM D. CALLISTER, J. *Materials science and engineering : an introduction*. 7th. 2007.

ZHANG, Haibo et al. Angiotensin-converting enzyme 2 (ACE2) as a SARS-CoV-2 receptor: molecular mechanisms and potential therapeutic target. *Intensive care medicine*, v. 46, n. 4, p. 586-590, 2020.

World Health Organization: <https://www.who.int/emergencies/diseases/novel-coronavirus-2019/situation-reports/>. Acessado em 24 de junho de 2021.

ZHANG, Qiangzhe et al. Cellular nanosponges inhibit SARS-CoV-2 infectivity. *Nano letters*, v. 20, n. 7, p. 5570-5574, 2020.

Wang, Xinran; Li, Xiaozhou; Yang, Xuxuan; Lei, Kai; Wang, Lin. The innovative fabrication of nano-natural antimicrobial agent@polymeric microgels-TiO₂ hybrid films capable of absorbing UV and antibacterial on touch screen panel. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. V. 197, p. 111-410, 2021.

World Health Organization (WHO). Disponível em: <[https://www.who.int/emergencies/diseases/novel-coronavirus-2019/technical-guidance/naming-the-coronavirus-disease-\(covid-2019\)-and-the-virus-that-causes-it](https://www.who.int/emergencies/diseases/novel-coronavirus-2019/technical-guidance/naming-the-coronavirus-disease-(covid-2019)-and-the-virus-that-causes-it)>. Acesso em 14 de jan. de 2022.

VAN DOREMALEN, N.; BUSHMAKER, T.; MUNSTER, V. J. Stability of Middle East respiratory syndrome coronavirus (MERS-CoV) under different environmental conditions. *Eurosurveillance*, V. 18, p. 20590, 2013.

APÊNDICE A – RESULTADOS DE ANÁLISE DA DUREZA

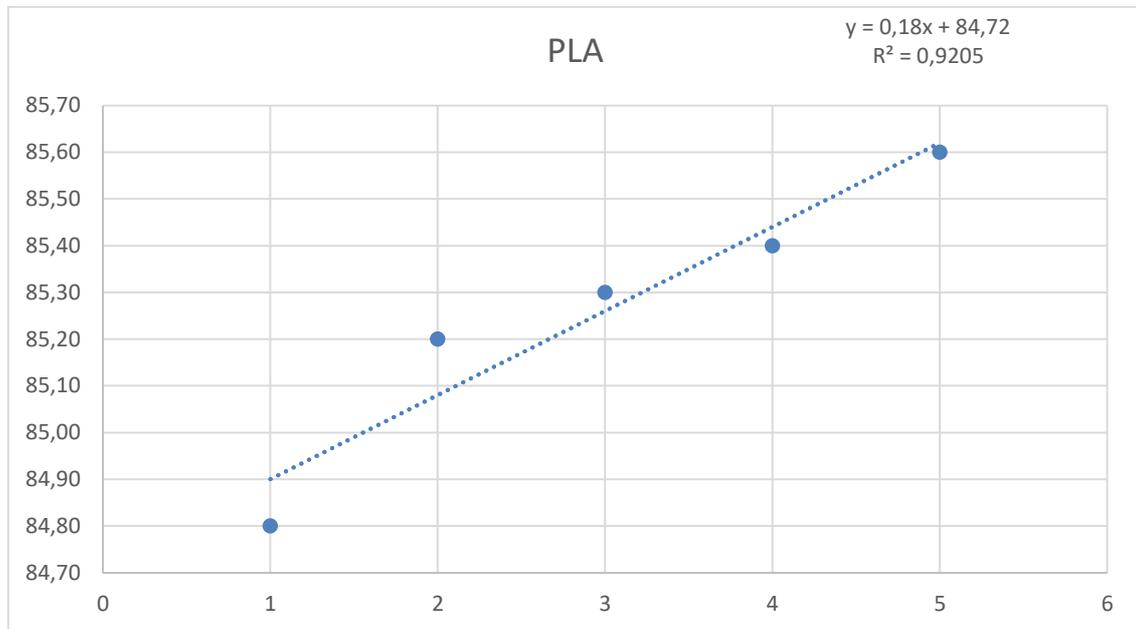


Figura 44 - Análise de Dureza Shore D amostra PLA.

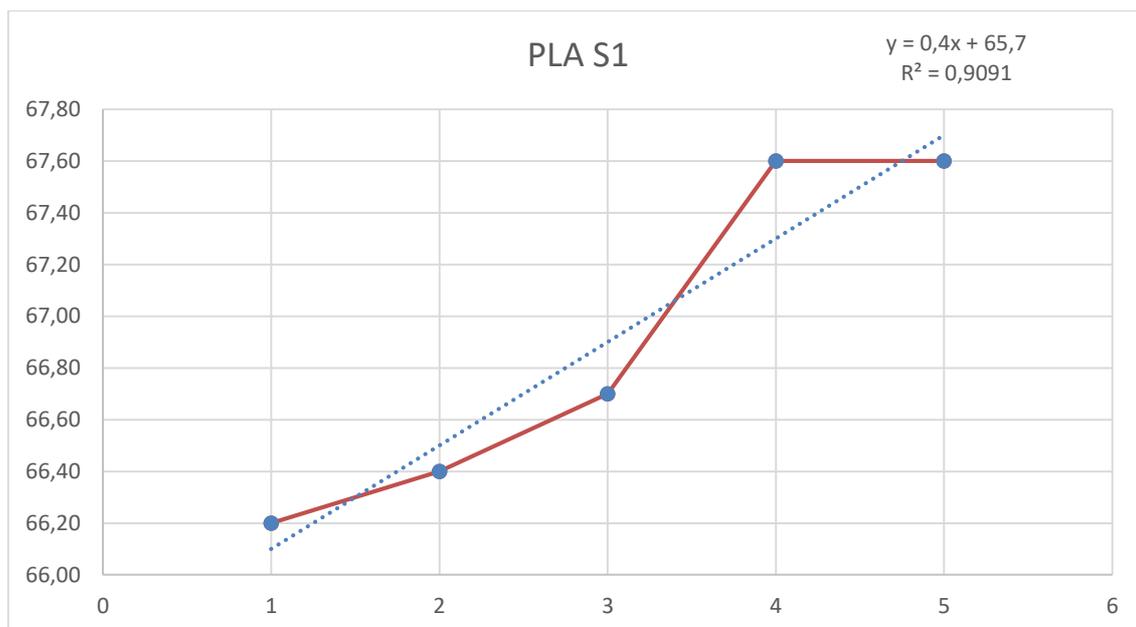


Figura 45 - Análise de Dureza Shore D amostra S1.

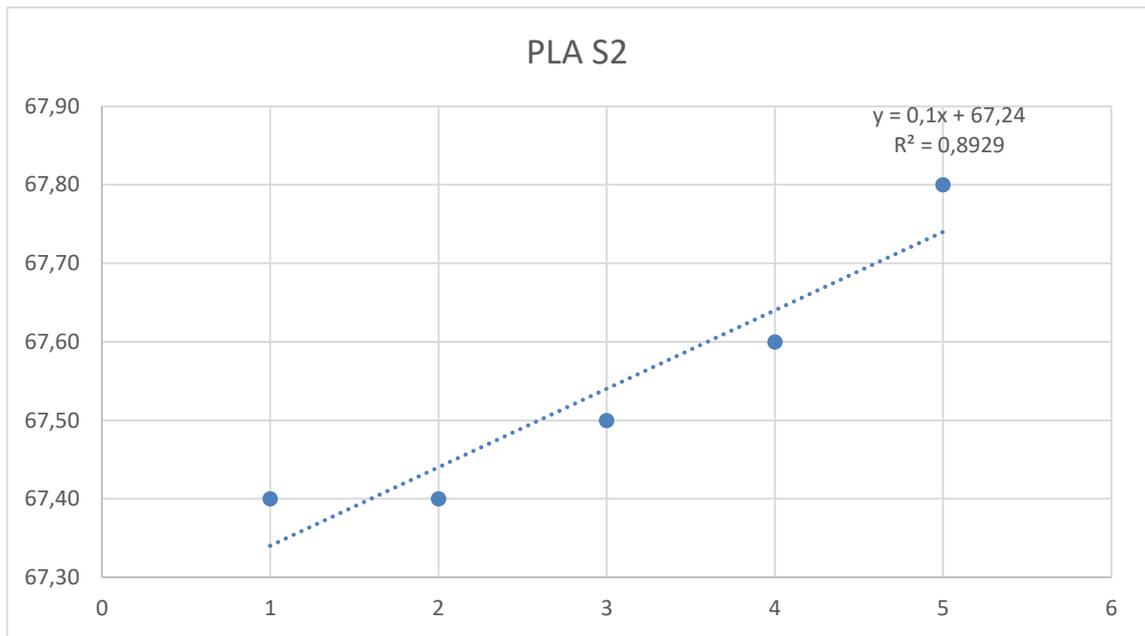


Figura 46 - Análise de Dureza Shore D amostra S2.

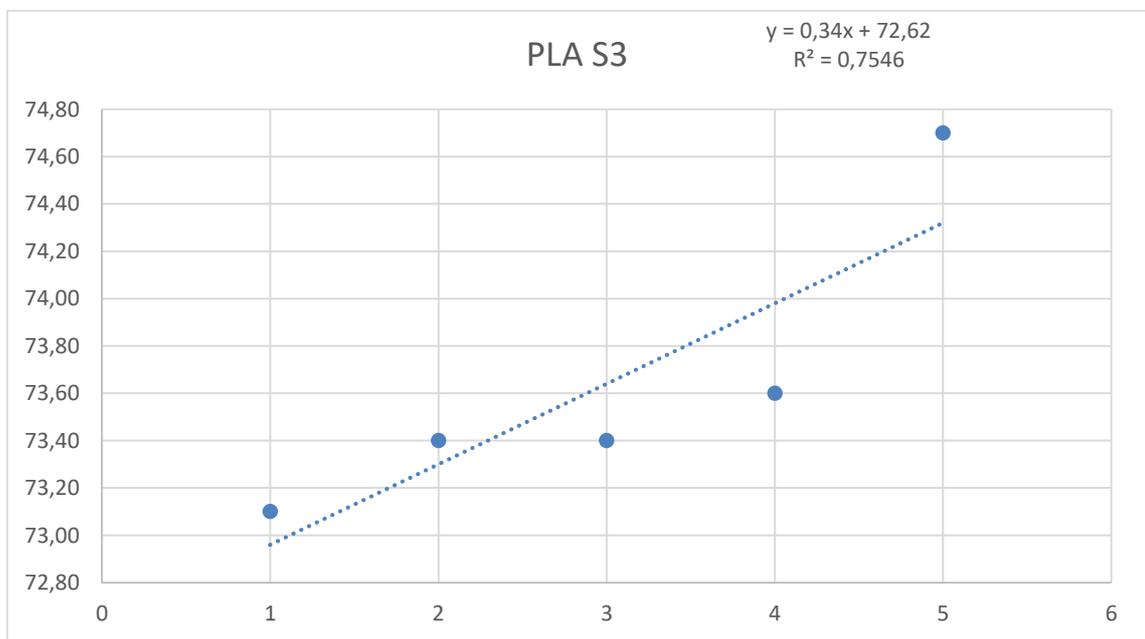


Figura 47 - Análise de Dureza Shore D amostra S3

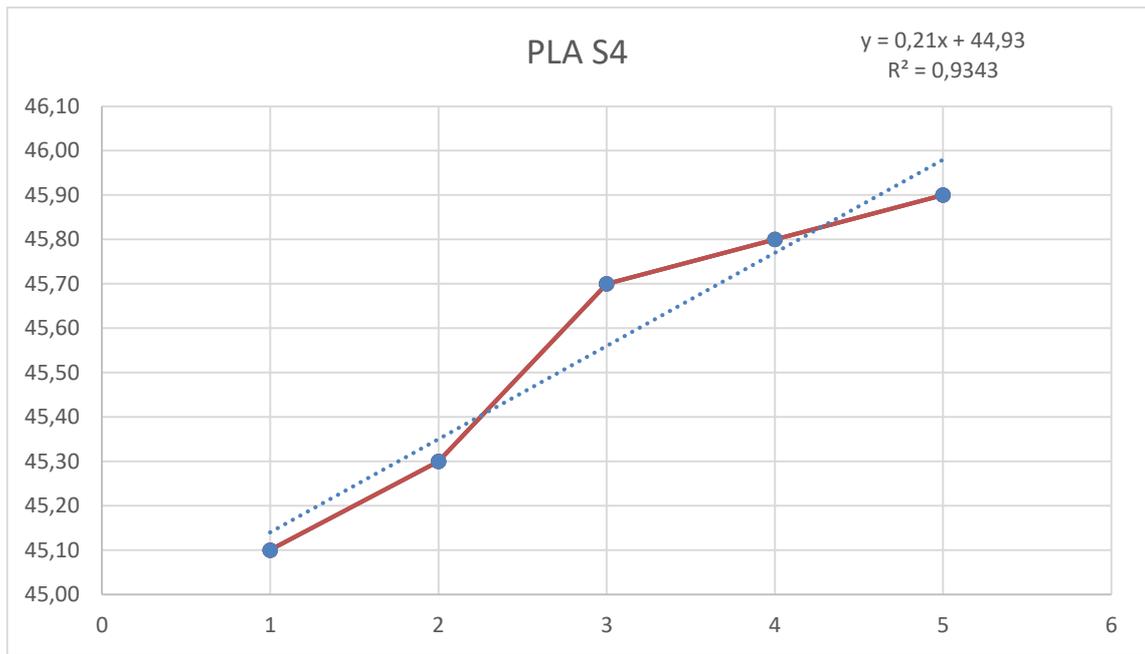


Figura 48 - Análise de Dureza Shore D amostra S4.

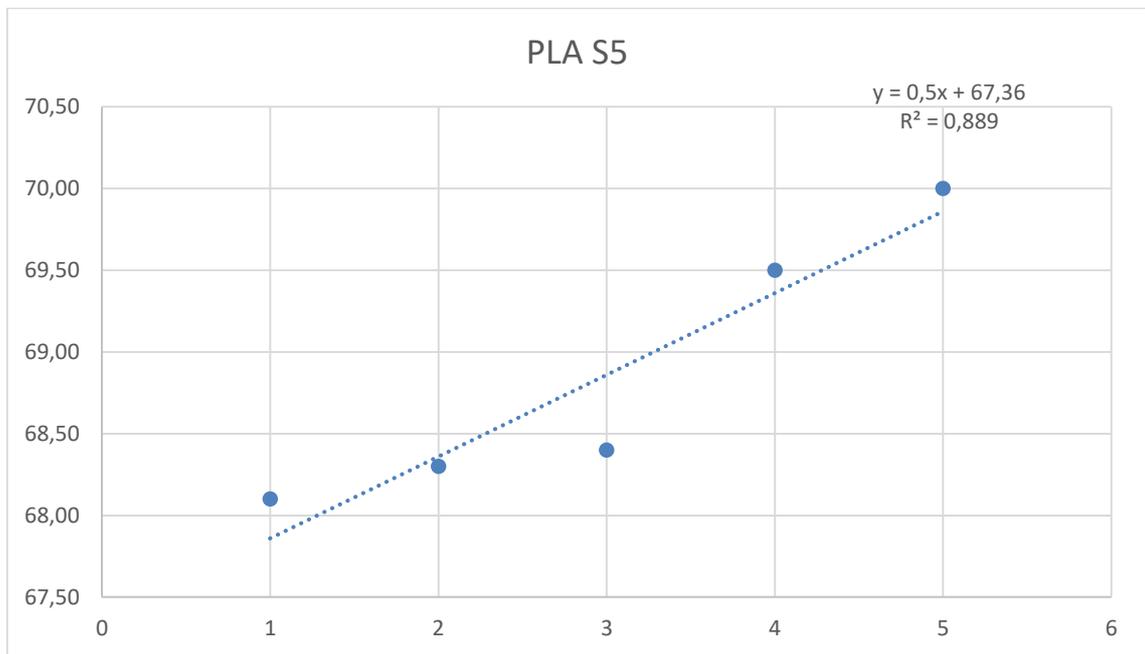


Figura 49 - Análise de Dureza Shore D amostra S5.

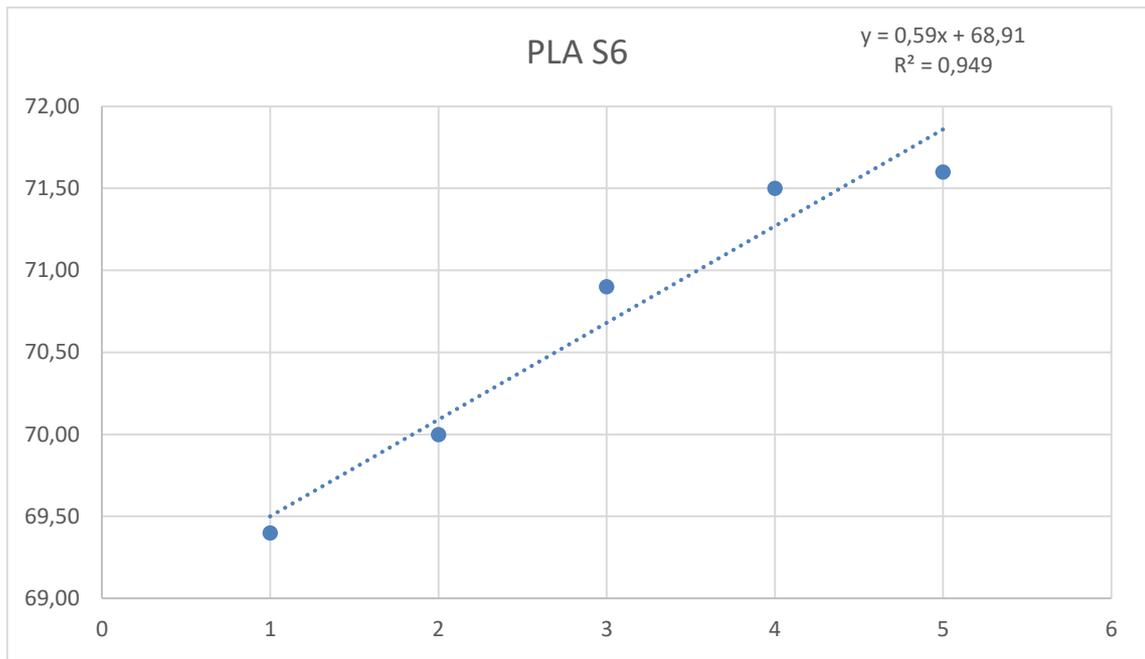


Figura 50 - Análise de Dureza Shore D amostra S6.

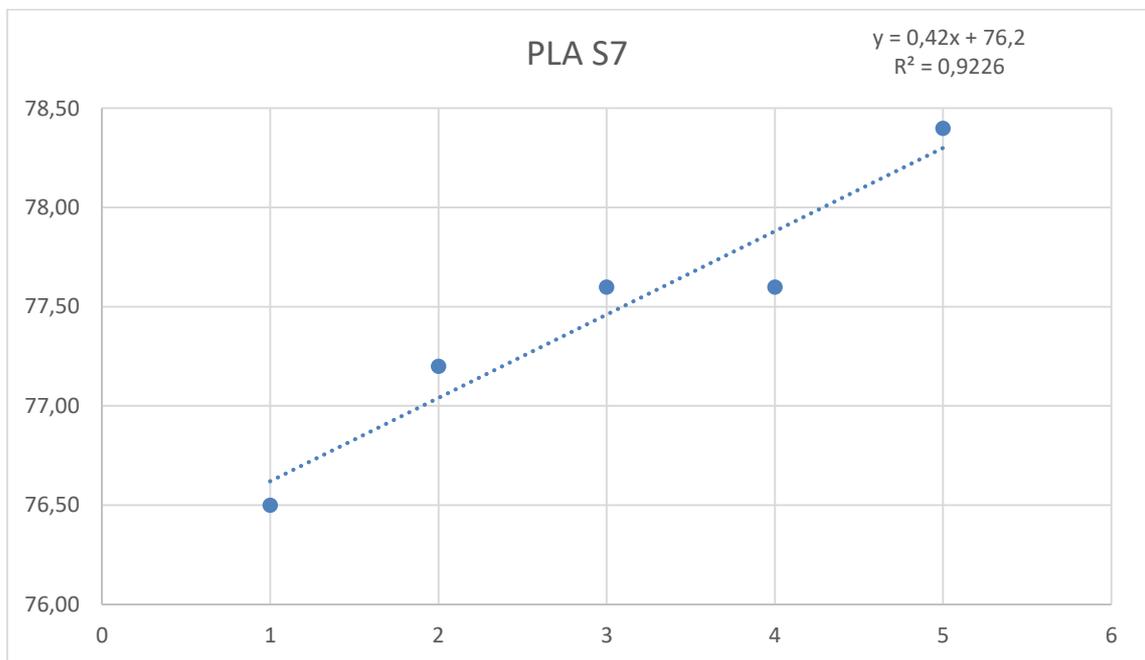


Figura 51 - Análise de Dureza Shore D amostra S7.