

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS DE BLUMENAU - DEPARTAMENTO DE ENGENHARIAS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

LETÍCIA SILVA DE BORTOLI

**FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO PARA USO
COMO CARGA EM NANOCOMPÓSITO COM MATRIZ DE POLI
(ÁCIDO LÁCTICO) DESTINADO À MANUFATURA ADITIVA**

BLUMENAU
2019

LETÍCIA SILVA DE BORTOLI

**FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO PARA USO COMO
CARGA EM NANOCOMPÓSITO COM MATRIZ DE POLI (ÁCIDO LÁCTICO)
DESTINADO À MANUFATURA ADITIVA**

Trabalho apresentado ao curso de graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina Campus Blumenau como parte dos requisitos para a obtenção do título de Engenheiro de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Luciana Maccarini Schabbach

Coorientador: Prof. Dr. Márcio Celso Fredel.

BLUMENAU
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

De Bortoli, Letícia Silva

Funcionalização de nanotubos de carbono para uso como carga em nanocompósito com matriz de poli (ácido láctico) destinado à manufatura aditiva / Letícia Silva De Bortoli ; orientador, Luciana Maccarini Schabbach , coorientador, Márcio Celso Fredel , 2019.

99 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau,
Graduação em Engenharia de Materiais, Blumenau, 2019.

Inclui referências.

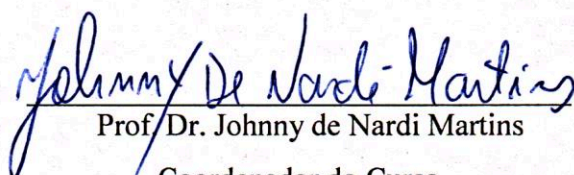
1. Engenharia de Materiais. 2. Nanotubos de carbono. 3. Oxidação ácida. 4. Silanização. 5. PFF. I. , Luciana Maccarini Schabbach. II. , Márcio Celso Fredel. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia de Materiais. IV. Título.

LETÍCIA SILVA DE BORTOLI


**FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO PARA USO COMO
CARGA EM NANOCOMPÓSITO COM MATRIZ DE POLI (ÁCIDO LÁCTICO)
DESTINADO À MANUFATURA ADITIVA**

Este trabalho de graduação foi julgado adequado para a obtenção do título de Engenheiro de Materiais e aprovado em sua forma final pela Comissão Examinadora e pelo Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

Blumenau, 02 de julho de 2019.


Prof. Dr. Johnny de Nardi Martins
Coordenador do Curso

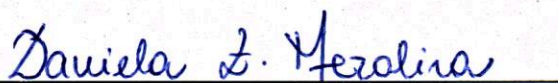
Banca examinadora:



Profa. Dra. Luciana Maccarini Schabbach

Orientadora

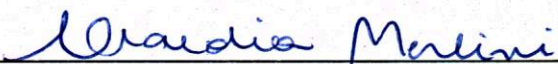
Universidade Federal Santa Catarina



Profa. Dra. Daniela Zambelli Mezalira

Examinadora

Universidade Federal Santa Catarina



Prof. Dra. Claudia Merlini

Examinadora

Universidade Federal Santa Catarina

Agradecimentos

Primeiramente agradeço à Universidade Federal de Santa Catarina e a todos os professores envolvidos no curso de graduação em Engenharia de Materiais do campus de Blumenau por todos os ensinamentos transmitidos ao longo desses anos de formação.

Agradeço ao Prof. Dr. Ing. Márcio Celso Fredel por abrir as portas do Laboratório de Materiais Cerâmicos e Compósitos (CERMAT) e pela oportunidade de atuação neste projeto.

A Prof. Dra. Luciana Maccarini Schanbbach, por todos os anos de trabalho em projetos de iniciação científica e pela confiança na orientação deste trabalho.

A Prof. Dra. Daniela Zambelli Mezalira por toda atenção dedicada a esta pesquisa, pelo auxílio na realização das atividades e discussão dos resultados, e pela contribuição como membro da banca examinadora juntamente com a Prof. Dra. Claudia Merlini, a qual agradeço pelas contribuições indispensáveis.

Sou imensamente grata a mestrandas Roberta de Farias por possibilitar a realização deste trabalho como uma contribuição e continuação às suas pesquisas de mestrado. Obrigada pela confiança em mim depositada, pela dedicação na estruturação do meu trabalho, apoio na realização das atividades e pela amizade construída neste período.

Aos colegas dos laboratórios da UFSC: Laboratório de Catálise Heterogênea (LABOCATHe), Laboratório de Polímeros e Compósitos (POLICOM), Central de Análises da Química, Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM), Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN), Laboratório de Materiais (LABMAT) e Laboratório de Engenharia Biomecânica (LEBm) pela realização das análises e ensaios apresentados neste trabalho. Também aos colegas de trabalho do CERMAT pela amizade e companheirismo na rotina do laboratório.

Aos meus grandes amigos (Larissa, Poliana, Bárbara, Jean e Bernardo) e familiares que me acompanharam por todos esses anos de graduação, sempre me incentivando e apoiando.

Agradeço ao meu companheiro Behzad Karampour, pelo apoio incondicional, por sempre me incentivar em seguir em frente. Também minha irmã Luiza De Bortoli, pela convivência diária e suporte em todas as dificuldades.

Por fim, agradeço imensamente aos meus pais, que possibilitaram a realização desta graduação e desta pesquisa. Sem vocês nada disso seria possível. Obrigada por acreditarem em mim, e me encorajar em ser uma pessoa melhor a cada dia.

Sou grata a Deus por ser luz e força em todos os momentos.

RESUMO

O presente trabalho aborda uma avaliação de dois diferentes métodos de modificação de superfície de Nanotubos de Carbono (NTC) na melhora da dispersão, distribuição e interação polímero-carga para produção de nanocompósitos com matriz de Poli (ácido Lático) (PLA) destinado ao processamento via Manufatura Aditiva. Desse modo, foram objetos desse estudo a funcionalização de NTC via oxidação ácida e via silanização. Para oxidação ácida os NTC foram dispersos em uma solução 5 mol.L^{-1} de ácido nítrico por sonicação e refluxo. Já para a silanização, os NTC já oxidados pelo processo anterior foram dispersos em uma solução etanol/água contendo 200 %m de 3-aminopropiltri-metoxi silano (APTMS) em relação aos NTC, também por sonicação e refluxo. Os nanotubos comerciais puros (p-NTC), oxidados (o-NTC) e silanizados (Si-NTC) foram caracterizados por análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. Os resultados indicaram que os dois métodos de modificação da superfície dos NTC efetuados foram eficazes no sentido de obtenção de NTC com características de superfície distintas do material sem funcionalização (incorporação de hidroxilas e carboxilas às paredes dos NTC após a oxidação e da molécula de aminosilano após silanização). Dessa forma, filamentos dos nanocompósitos com os NTC funcionalizados (PLA+o-NTC e PLA+Si-NTC) foram produzidos via extrusão e caracterizados por análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial e microscopia óptica de luz polarizada. Os resultados obtidos foram comparados com de nanocompósitos com NTC não funcionalizados (PLA+p-NTC). Constatou-se, que para ambos os compósitos utilizando NTC funcionalizados houve uma diminuição do tamanho dos esferulitos de PLA formados durante a cristalização, os quais se apresentaram em maior quantidade, indicando um efeito nucleante mais efetivo dos NTC após as funcionalizações. A impressão 3D de peças (50 x 5 x 2 mm) por FFF (Fused Filament Fabrication) foi realizada com sucesso para três diferentes ângulos de impressão $45^\circ/-45^\circ$, $90^\circ/0^\circ$ e $0^\circ/0^\circ$, indicando a viabilidade do uso em FFF dos materiais nanocompósitos desenvolvidos. Para essas peças conduziu-se um estudo com análise dinâmico-mecânica que permitiu observar que, em relação às peças de PLA+p-NTC, a oxidação ácida aumentou em aproximadamente 32%, 10% e 43% o módulo de armazenamento (E') das peças produzidas em $0^\circ/0^\circ$, $45^\circ/-45^\circ$ e $90^\circ/0^\circ$, respectivamente. O processo de silanização, não apresentou melhoras significativas na rigidez das amostras produzidas nos ângulos de $0^\circ/0^\circ$ e $45^\circ/-45^\circ$, mas resultou em um aumento de aproximadamente 38% no valor de E' das peças produzidas em $90^\circ/0^\circ$. A microscopia eletrônica de varredura permitiu observar a existência de uma melhor adesão entre as camadas impressas das amostras produzidas com os NTC oxidados e silanizados.

Palavras-chave: Nanotubos de carbono, Oxidação ácida, Silanização, PLA, FFF.

ABSTRACT

The present work aims to evaluate two different methods of Carbon Nanotubes (CNT) surface modification for improvement of dispersion, distribution and polymer-filler interaction in order to produce nanocomposites based on poly (lactic acid) (PLA) by additive manufacturing. Thus, the functionalization of NTC by acid oxidation and by silanization were the scopes of this study. For acid oxidation the CNT were dispersed in a mol.L⁻¹ solution of nitric acid by sonication, and reflux. For the silanization, the CNT already oxidized by the above-mentioned process, were dispersed in an ethanol / water solution containing 200 wt% of 3-aminopropyltri-methoxy silane in relation to CNT, also performed by sonication and reflux. The commercial pure nanotubes (p-CNT), oxidized (o-CNT) and silanized (Si-CNT) were characterized with thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy, Raman spectroscopy and Fourier transform infrared spectroscopy. The results indicated that the two methods of surface modification of the CNT were effective in obtaining CNT with different surface characteristics from the non-functionalized CNT (incorporation of hydroxyls and carboxyls groups to the CNT sidewalls after oxidation and of the aminosilane molecule after silanization). Thus, nanocomposite filaments with functionalized NTC (PLA + o-CNT and PLA + Si-CNT) were produced by extrusion and characterized by thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry and polarized light optical microscopy. The results obtained were compared with nanocomposites based on unfunctionalized NTC (PLA + p-CNT). It was found that both functionalization processes cause a decrease in the size of the PLA spherulites, which presented in larger quantity, indicating a more effective nucleating effect of the NTC after the functionalization. Parts (50 x 5 x 2 mm) printed by Fused Filament Fabrication (FFF) were successfully performed for three different printing angles 45 °/ -45 °, 90 °/ 0 ° and 0 °/ 0 °, indicating the feasibility of the use in FFF of the developed nanocomposite materials. A dynamic mechanical analysis was conducted for these parts which implied that in relation to the PLA + p-CNT parts, acid oxidation increased the storage modulus (E') by approximately 32%, 10% and 43% of the parts produced at 0 °/ 0°, 45°/ -45 ° and 90°/ 0°, respectively. The silanization process did not show significant improvements in the stiffness of the samples produced at 0°/ 0° and 45°/ -45° but resulted in an increase of approximately 38% in the E' value of the parts produced at 90°/ 0°. Scanning electron microscopy allowed to observe the existence of a better adhesion between the printed layers of the samples produced with oxidized and silanized CNT.

Keywords: Carbon Nanotubes, Acid Oxidation, Silanization, PLA, FFF.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Modelo de interface de nanocompósitos.	19
Figura 2- Mecanismos de adesão na interface carga-matriz. (a) mecânica; (b) eletrostática; (c) química; (d); química por agente de acoplamento; (e) interdifusão.	21
Figura 3 - Métodos de obtenção do PLA de alto peso molecular.	22
Figura 4 - Estereoisômeros do ácido láctico e do lactide.	22
Figura 5 - Representação da estrutura atômica de nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM).	25
Figura 6 - Tipos de Nanotubos de Carbono conforme quiralidade.	25
Figura 7 - Processo de funcionalização de NTC via oxidação ácida.	32
Figura 8 - Fórmula molecular básica de um silano.	35
Figura 9 - Processo de modificação de superfície utilizando silanos como agentes de adesão.	35
Figura 10 – Provável mecanismo de silanização dos NTC com APTMS.	37
Figura 11 – Provável mecanismo de interação dos Si-NTCs com a matriz de PLA.	38
Figura 12 - Representação esquemática de uma impressora 3D tipo FFF.	40
Figura 13 - Fluxograma da metodologia da pesquisa indicando etapas e análises.	42
Figura 14 – Processo químico utilizado para funcionalização dos NTC.	44
Figura 15 - Fluxograma das etapas de produção dos filamentos nanocompósitos.	48
Figura 16 - (a) Impressora FFF Minibot e (b) Angulações de impressão realizadas.	51
Figura 17 - Espectros Raman dos nanotubos puros (p-NTC), oxidados (o-NTC) e silanizados (Si-NTC) (Laser de argônio, comprimento de onda de 514,5 nm).	53
Figura 18 - Espectros FTIR dos nanotubos puros (p-NTC), oxidados (o-NTC) e silanizados (Si-NTC).	55
Figura 19 – Curva (a) TGA e (b) derivada DTG das amostras p-NTC, o-NTC e Si-NTC.	57
Figura 20 – (a) MEV da amostra p-NTC e (b) espectro EDS obtido.	58
Figura 21 - MEV da amostra o-NTC e (b) espectro EDS obtido.	59
Figura 22 - MEV da amostra Si-NTC e (b) espectro EDS obtido.	59
Figura 23- Reometria de torque para as misturas de PLA+p-NTC, PLA+o-NTC e PLA+Si-NTC.	61
Figura 24 - Curvas (a) TGA e (b) DTG das amostras de PLA+p-NTC, PLA+o-NTC e PLA+Si-NTC.	62

Figura 25 - Curvas de resfriamento a partir da fusão obtida por DSC para as amostras de PLA+p-NTC, PLA+o-NTC e PLA+Si-NTC. (T_c temperatura de cristalização; ΔH_c entalpia de cristalização).....	64
Figura 26 - Curvas do segundo aquecimento a partir do estado sólido obtida por DSC para as amostras de PLA+p-NTC, PLA+o-NTC e PLA+Si-NTC. (T_g temperatura de transição vítrea; T_{cf} temperatura de cristalização à frio; ΔH_{cf} entalpia de cristalização a frio; T_m temperatura de fusão; ΔH_m entalpia de fusão).	65
Figura 27 - Micrografias de MOLP das amostras de PLA+o-NTC em (a) 115 °C e (b) 100 °C e PLA+Si-NTC em (c) 115 °C e (d) 100 °C.	67
Figura 28 - Micrografias de MOLP das amostras de PLA+p-NTC desenvolvidas por Farias (2019) (a) 115°C e (b) 100°C.	68
Figura 29 – Fotos das peças impressas dos nanocompósitos produzidos (PLA + o-NTC e PLA + Si-NTC por FFF (a) 45°/-45°, (b) 90°/0° e (c) 0°/0°	69
Figura 30 - MEV da fratura das peças de PLA+o-NTC (a) 0°/0°, (b) 90°/0° e (c) 45°-45° e de PLA+Si-NTC (d) 0°/0°, (e) 90°/0° e (f) 45°-45°.....	70
Figura 31 - MEV da lateral das peças de PLA+p-NTC (a) 0°/0°, (b) 90°/0° e (c) 45°-45°.....	71
Figura 32 - MEV da lateral das peças de PLA+o-NTC (a) 0°/0°, (b) 90°/0° e (c) 45°-45°.....	72
Figura 33 - MEV da lateral das peças de PLA+Si-NTC (a) 0°/0°, (b) 90°/0° e (c) 45°-45°.....	73
Figura 34 - Curva de módulo de armazenamento (E') para as peças produzidas com PLA+p-NTC, PLA+o-NTC e PLA+Si-NTC, nos três ângulos de impressão avaliados: (a) 0°/0°, (b) 90°/0° (c) 45°/-45°.....	75
Figura 35 - Curva de módulo de perda (E'') para as peças produzidas com PLA+p-NTC, PLA+o-NTC e PLA+Si-NTC, nos três ângulos de impressão avaliados: (a) 0°/0°, (b) 90°/0° e (c) 45°/-45°	78
Figura 36 - Curva da tangente de perda ($\tan \delta$) para as peças produzidas com PLA+p-NTC, PLA+o-NTC e PLA+Si-NTC, nos três ângulos de impressão avaliados: (a) 0°/0°, (b) 90°/0° e (c) 45°/-45°.....	79
Figura 37 - Resultados de (a) Tensão máxima, (b) Módulo de elasticidade e (c) Alongamento máximo obtidos no ensaio de tração dos filamentos.	97
Figura 38 - Curvas tensão-deformação das 10 amostras de filamentos de PLA + p-NTC cedidas por Farias (2019)	98
Figura 39 - Curvas tensão-deformação das 10 amostras de filamentos de PLA + o-NTC.....	98
Figura 40 - Curvas tensão-deformação das 10 amostras de filamentos de PLA + Si-NTC.	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades típicas de Nanotubos de Carbono.	26
Tabela 2 - Processos de silanização de NTC relatados na literatura.	36
Tabela 3 - Temperaturas características obtidas das curvas de TGA (T_{onset} e T_{endset}) e DTG (T_i , T_p , T_f) dos NTC.	58
Tabela 4- Percentuais em massa de elementos identificados nas análises EDS das amostras p-NTC, o-NTC e Si-NTC.	60
Tabela 5 - Temperaturas características retiradas das curvas de TGA e DTG das amostras. ..	63
Tabela 6 - Parâmetros para impressão da peças inseridos no software Simplify 3D.	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APTMS	3-aminopropiltri-metoxi silano
APTS	3-aminopropiltri-etoxi silano
CVD	Deposição Química a vapor
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
DLS	Espalhamento dinâmico de luz
DMA	Análise Dinâmico-mecânica
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
FFF	Fabricação por Filamento Fundido
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
GPTMS	3-glicidoxipropiltri-metoxi silano
IPTES	3-isocianatopropiltri-etoxisilano
LA	Lactide
MA	Manufatura Aditiva
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MOLP	Microscopia óptica de luz polarizada
MPS	c-metacriloxipropiltri-metoxi silano
NTC	Nanotubos de Carbono
NTCPS	Nanotubos de Carbono de parede simples
NTCPM	Nanotubos de Carbono de paredes múltiplas
NTCH	Nanotubos de Carbono Helicoidais
o-NTC	Nanotubos de Carbono Oxidados
PDLA	Poli (D-ácido láctico)
PE	Polietileno
PET	Politereftalato de etileno
PLA	Poli (ácido láctico)
PLLA	Poli (L-ácido láctico)
p-NTC	Nanotubos de Carbono comerciais puros
PP	Polipropileno
PU	Poliuretano
Si-NTC	Nanotubos de Carbono Silanizados

SLA	Estereolitografia
SLS	Sinterização seletiva a laser
TGA	Análise Termogravimétrica
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

$\%m$	Percentual em massa
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_m	Temperatura de Fusão
T_i	Temperatura inicial na DTG
T_f	Temperatura final na DTG
T_p	Temperatura do pico na DTG
T_c	Temperatura de cristalização
χ_c	Grau de cristalinidade
ΔH_m	Entalpia de fusão
ΔH^*_m	Entalpia de fusão do polímero 100% cristalino
\emptyset	Fração em massa
ΔH_{cf}	Entalpia de cristalização a frio
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda
$\tan(\delta)$	Fator de perda
ΔH_c	Entalpia de cristalização
T_{cf}	Temperatura de cristalização à frio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1. OBJETIVO	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1. MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS	18
2.2. POLIÁCIDO LÁCTICO (PLA)	21
2.3. NANOTUBOS DE CARBONO (NTC)	24
2.4. NANOCOMPÓSITOS PLA + NTC.....	27
2.5. APLICAÇÕES DO NANOCOMPÓSITO PLA+NTCs	29
2.6. MODIFICAÇÕES DE SUPERFÍCIES DE NTC	31
2.6.1. Funcionalização de NTC via Oxidação Ácida.....	32
2.6.2. Funcionalização de NTC via Silanização.....	34
2.7. MANUFATURA ADITIVA.....	38
2.7.1. Fabricação por Filamento Fundido (FFF)	39
3. MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1. MATERIAIS UTILIZADOS	43
3.2. OXIDAÇÃO ÁCIDA DOS NANOTUBOS DE CARBONO.....	43
3.3. SILANIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO	43
3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO.....	44
3.4.1. Espectroscopia Ramam	44
3.4.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ..	45
3.4.3. Análise Termogravimétrica (TGA).....	46
3.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	46
3.5. PROCESSAMENTO DOS NANOCOMPÓSITOS E PRODUÇÃO DOS FILAMENTOS	47
3.6. CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	48
3.6.1. Análise Termogravimétrica (TGA).....	48
3.6.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	49
3.6.3. Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP).....	49
3.7. IMPRESSÃO 3D DOS CORPOS DE PROVA.....	50
3.8. CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA IMPRESSOS.....	51
3.8.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	51
3.8.2. Análise Dinâmico-mecânica (DMA).....	51

4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO.....	53
4.1.1	Espectroscopia Raman	53
4.1.2	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .	54
4.1.3	Análise Termogravimétrica (TGA).....	55
4.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	58
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	61
4.2.1	Reometria de Torque das Misturas	61
4.2.2	Análise Termogravimétrica (TGA).....	62
4.2.3	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	63
4.2.4	Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP).....	66
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA IMPRESSOS	69
4.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	69
4.3.2	Análise Dinâmico-mecânica (DMA).....	74
5.	CONCLUSÃO	82
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	83
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
	APÊNDICE A – Parâmetros de Impressão	94
	APÊNDICE B - Ensaio Mecânico de Tração dos Filamentos.....	96

1. INTRODUÇÃO

Atualmente o setor de manufatura de produtos tem experimentado a crescente utilização de tecnologias capazes de tornar projetos digitais em objetos físicos, permitindo a rápida produção de protótipos, moldes e ferramentas industriais, sendo também uma atraente alternativa para fabricação de produtos complexos e com elevado valor agregado (BARNATT, 2016). A Manufatura Aditiva (MA) tem apresentado um crescimento exponencial pela sua potencialidade na reprodução de peças de forma rápida, precisa e eficiente. A fabricação por filamento fundido (FFF) é uma técnica de manufatura aditiva de materiais, também reconhecida como impressão 3D. A impressora FFF é alimentada por um filamento termoplástico extrudado, o qual é fundido e depositado camada por camada para construção da peça (ZEIN *et al.*, 2002). Um dos materiais termoplásticos mais utilizados para esta técnica é o poli (ácido láctico) (PLA), um polímero biocompatível e biodegradável, produzido a partir de recursos renováveis, sendo portanto, um potencial substituto de polímeros *commodities* derivados do petróleo como o polietileno (PE), polipropileno (PP) e o politereftalato de etileno (PET). No entanto, peças impressas por FFF têm propriedades mecânicas mais baixas em comparação com peças idênticas produzidas por métodos convencionais, tais como prensagem a quente e injeção de polímeros. Portanto, a adição de cargas de reforço representa uma maneira interessante para ampliar e melhorar as propriedades mecânicas de peças obtidas por impressão 3D de PLA. (DRUMRIGHT; GRUBER; HENTON, 2000; RAQUEZ; HABIBI; MURARIU; DUBOIS, 2013).

A nanotecnologia é uma área de importância estratégica e uma prioridade nas políticas atuais de desenvolvimento científico e tecnológico. A aplicação da nanotecnologia na engenharia de materiais ocorre em grande parte pela inserção de materiais nanométricos na função de cargas em uma matriz constituída de um segundo material, para a produção de materiais nanocompósitos. Essa recente classe de materiais apresenta um elevado potencial de desenvolvimento e aplicação em função da sua multifuncionalidade e na possibilidade de realizar combinações ótimas de propriedades, inatingíveis com materiais tradicionais (CHAWLA, 2012).

Devido a elevada área superficial específica, cargas nanométricas como Nanotubos de Carbono (NTC), conferem um aumento significativo nas propriedades dos materiais nanocompósitos, em decorrência da maior interação das cargas nanométricas com a matriz. Os nanocompósitos, de modo geral, necessitam da adição de percentual em massa (%m) de 0,5 até 5 %m de carga, sendo esta, uma fração muito menor se comparada à de compósitos

convencionais, os quais podem levar à incorporação de até 50 %m de carga. Somado a este aspecto, métodos de modificação das superfícies das cargas nanométricas que promovem uma melhoria na dispersão, distribuição destas e na adesão da interface polímero-carga tendem a maximizar a função do reforço e, condicionar a obtenção de nanocompósitos de alto desempenho (GONÇALVES *et al.*, 2017).

A interação dos nanotubos de carbono com as matrizes poliméricas pode ser melhorada a partir da modificação destes com a incorporação de grupos funcionais na superfície através de reações químicas ou interações não-covalentes. Este processo é chamado de funcionalização (MERUM *et al.*, 2017). Os métodos de funcionalização mais comuns aplicados em nanotubos de carbono envolvem processos de oxidação com ácidos fortes, onde grupamentos orgânicos como carboxilas (COOH) e/ou hidroxilas (OH) são acoplados à superfície dos NTC (MITTAL *et al.*, 2015). Entretanto, nos últimos anos, pesquisas apresentam um método de funcionalização de NTC que promete ser ainda mais eficaz para melhorar a dispersão e adesão polímero-carga, utilizando organossilanos (AVILÉS *et al.*, 2013; CHIU *et al.*, 2013; MASHHADZADEH; FERREIDON; AHANGARI, 2017). Agentes silanos possuem diferentes grupos reativos em suas moléculas, sendo um grupo organofuncional (amina, epóxi ou vinil) que interage com a cadeia polimérica, e grupos hidrolisáveis que interagem com hidroxilas ligadas aos NTC após oxidação ácida, reduzindo efeitos de atrações de Van der Waals entre NTC (AVILÉS *et al.*, 2013; VENNBERG; RUEGER; KESSLER, 2014). Os estudos mais recentes apresentam ótimos resultados com a modificação dos NTC com agentes silanos para aplicações em nanocompósitos poliméricos, demonstrando uma melhora excepcional nas propriedades mecânicas do material (WANG *et al.*, 2019; YU *et al.*, 2019).

O PLA vem sendo utilizado como matriz polimérica para diversos nanocompósitos (GONÇALVES *et al.*, 2017; RAQUEZ *et al.*, 2013). Este crescente interesse se deve ao seu potencial em substituir polímeros *commodities*, facilidade de processamento e dispersão de cargas, e à sua característica biodegradável. Além disso, é um dos materiais poliméricos mais utilizados para manufatura por FFF (SIQUEIRA, 2018). Como cargas, os NTC se destacam por possuírem propriedades excepcionais, como elevado módulo de Young, baixa densidade (1,3 – 2,0 g.cm⁻³), resultando em materiais resistentes e de maior leveza (RAQUEZ *et al.*, 2013). Além disso, estudos indicam o potencial bioativo dos NTC, podendo estes desempenhar papéis favoráveis para a adesão e proliferação de células quando destinados a aplicações biomédicas, atualmente, uma das aplicações mais promissoras do nanocompósito PLA/NTCs (HIRATA *et al.*, 2012; LEAL, 2015; SIREESHA; BABU; RAMAKRISHNA, 2017).

1.1.OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho consiste em avaliar dois diferentes métodos de funcionalização de NTC visando promover melhorias na sua dispersão em matriz de poli (ácido láctico), para obtenção de peças impressas por FFF.

Para tal, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Obter NTC funcionalizados via oxidação e via silanização;
- Avaliar a eficácia dos métodos de funcionalização a partir de diferentes técnicas e caracterização;
- Avaliar a influência das funcionalizações nas propriedades térmicas do nanocompósito, relacionando com a dispersão e distribuição dos nanotubos na matriz polimérica;
- Avaliar da influência das funcionalizações na qualidade e propriedades dinâmico-mecânicas das peças impressas por FFF.
- Avaliar diferentes padrões de deposição (ângulos de impressão) na fabricação de peças por FFF.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS

Define-se material compósito um material constituído de duas ou mais fases distintas separadas por uma interface bem definida. O desenvolvimento dos materiais compósitos foi baseado no princípio da ação combinada, isto é, um compósito exhibe uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases constituintes de maneira que uma melhor combinação de propriedades é realizada. Em particular, os materiais constituintes devem ser fisicamente e/ou quimicamente distintos, apropriadamente dispersos e distribuídos em fases com uma interface que os separa, e as propriedades e características finais não podem ser alcançadas por nenhum dos componentes isoladamente (AGARWAL; BROUTMAN; CHANDRASHEKHARA, 2006; CHAWLA, 2012).

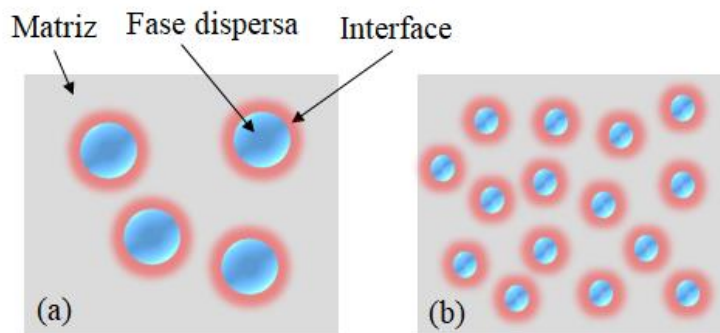
As fases de um material compósito são divididas entre matriz, uma fase contínua, e as fases dispersas na matriz, denominadas cargas. A matriz tem como função dispersar as cargas mantendo a orientação e espaçamento desejados; transferir tensões para as cargas por intermédio da interface carga/matriz quando o compósito estiver sob tensão; unir as cargas uma as outras em virtude de suas propriedades coesivas e adesivas; e proteger as cargas individuais contra danos superficiais decorrentes de abrasão mecânica ou de reações químicas com o ambiente (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). O material constituinte da matriz classifica os materiais compósitos como: poliméricos, cerâmicos ou metálicos. Dentre estes, os compósitos poliméricos são considerados um importante grupo de materiais para muitas aplicações em engenharia, e destacam-se pelo seu fácil processamento, boa resistência química, baixa densidade e custo.

As matrizes poliméricas podem ser termoplásticas, termofixas e elastoméricas, o que torna esta classe de materiais versáteis em relação a propriedades e aplicações, destacando-se em setores diversos como: aplicação médica, no setor de embalagens e na indústria náutica e aeronáutica. (HUSSAIN *et al*, 2006). A fase dispersa pode ser classificada como reforço, (quando se objetiva melhorar desempenho mecânico da matriz), ou enchimento (quando visa a modificação de outras propriedades da matriz como propriedades elétricas ou térmicas, conferir resistência a intempéries, ou simplesmente reduzir custos). Os materiais compósitos são também classificados conforme a morfologias das cargas dispersas: partículas, lamelas e fibras (KAW, 2006). Quando uma ou mais dimensões da fase dispersa possui dimensões nanométricas (1 a 100 nm) o material passa a ser chamado de nanocompósito (ROY, R.; ROY, R. A.; ROY, D. M., 1986).

Um importante parâmetro para avaliar a eficiência de um reforço é a razão da área superficial da carga com o seu volume. Quanto maior a área disponível para interação entre carga e matriz, maior será a influência do reforço em propriedades mecânicas do compósito (ANANDHAN; BANDYOPADHYAY, 2012). Desse modo, devido a elevada área superficial específica, cargas nanométricas necessitam da adição de frações muito menores na matriz, quando comparada a cargas micrométricas, para conferir um aumento significativo nas propriedades dos materiais compósitos. Sendo assim, o desenvolvimento de tais materiais tem se tornado cada vez mais atrativo no campo da ciência, que busca por técnicas que facilitem seu processamento e maximizem seu desempenho (MANICHA *et al.*, 2006).

A Figura 1 representa as fases de um material compósito apresentando uma comparação das regiões interfaciais em função do tamanho da partícula. A Figura 1(a) com partículas grandes, apresenta um pequeno raio de curvatura, enquanto que a Figura 1(b), com mesmo volume, mas em partículas menores, produz um raio de curvatura mais alto, e, conseqüentemente, maior região de interface com o polímero (SCHADLER, 2007).

Figura 1 - Modelo de interface de nanocompósitos.



Fonte: Adaptado de Leal, 2015.

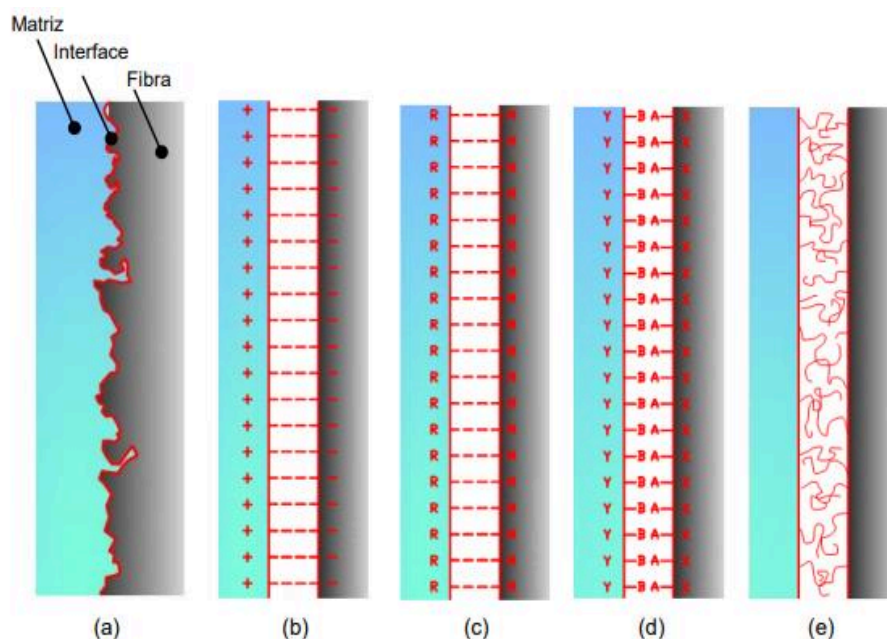
Além das características e propriedades dos materiais constituintes de um nanocompósito, o seu desempenho final é dependente de fatores como orientação, dispersão e distribuição das cargas. Durante a mistura da carga à matriz, busca-se sempre uma boa homogeneização, evitando a ocorrência de aglomerados, e boa dispersão e distribuição das cargas. Na ausência de uma boa dispersão, as cargas nanométricas não promovem um aumento da resistência mecânica, quando comparadas a compósitos convencionais. Na realidade, em diversas ocasiões, uma má dispersão pode resultar na fragilização do material (HUSSAIN *et al.*, 2006).

A magnitude da ligação interfacial entre a carga e a matriz é de extrema importância na eficiência de transmissão do esforço da matriz para o reforço (CHAWLA, 2012). A interface polímero-carga pode ser reconhecida como o terceiro elemento constituinte de um sistema com duas fases distintas, uma vez que o carregamento mecânico aplicado no compósito é efetivamente transferido da matriz para a carga por meio da interface, desempenhando, portanto, um papel fundamental no comportamento mecânico final do compósito. A presença de imperfeições nas superfícies como bolhas de ar e trincas condicionam a uma pior adesão entre as fases, criando-se espaços vazios e fragilizando o material. (CHAWLA, 2012).

A adesão pode ser descrita como uma manifestação de forças atrativas entre átomos ou superfícies, as quais estabelecem uma atração entre diferentes substâncias. Diferentes mecanismos de adesão (Figura 2) são classificados conforme a natureza destes:

- Adesão mecânica (Figura 2a): estabelecida quando um ancoramento mecânico é observado entre as duas superfícies, dependendo significativamente do grau de rugosidade da fase dispersa, onde a matriz “molha” a superfície das cargas acompanhando suas saliências e reentrâncias.
- Adesão eletrostática (Figura 2b): estabelece uma adesão entre superfícies que apresentam cargas opostas, sendo, portanto, efetiva apenas em distância de ordens atômicas.
- Adesão química (Figura 2c e 2d): é a forma mais eficiente de adesão e é estabelecida quando grupamentos químicos da matriz e da superfície das cargas formam ligações, podendo estas serem tanto ligações do tipo primárias (iônicas, metálicas ou covalentes) como secundárias (ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo e força de Van der Waals). Desse modo, a força da ligação determina a intensidade da adesão. Esse mecanismo inclui também a utilização de agentes de acoplamento, responsáveis por estabelecer uma ponte entre o polímero e a carga, por meio de uma ligação química.
- Adesão via interdifusão (Figura 2e): é estabelecido a partir da interdifusão de moléculas na interface. Esse mecanismo pode ser observado quando ambas as superfícies são poliméricas, sendo promovido pela presença de solventes e plastificantes

Figura 2- Mecanismos de adesão na interface carga-matriz. (a) mecânica; (b) eletrostática; (c) química; (d); química por agente de acoplamento; (e) interdifusão.



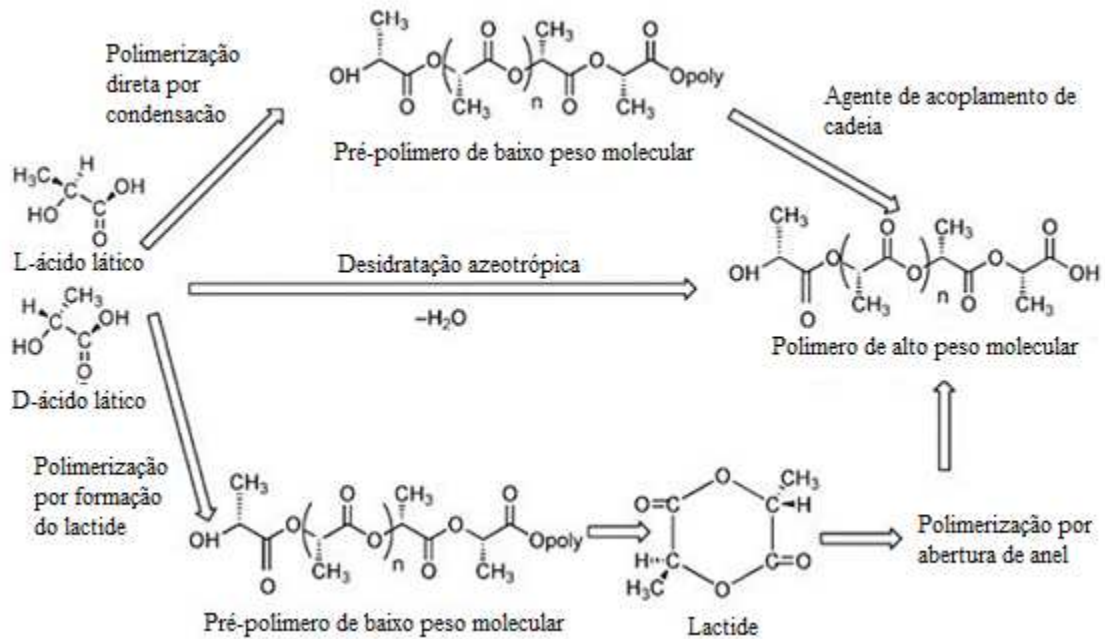
Fonte: Nossa, 2011.

2.2. POLIÁCIDO LÁCTICO (PLA)

O Poli(ácido láctico) (PLA) é um polímero biodegradável da família dos poliésteres, derivado do monômero ácido láctico, ou ácido 2-hidroxi-propanóico, sendo estes obtidos a partir de processos de fermentação bacteriana de vegetais ricos em amido, como a beterraba, o milho e a mandioca (MOTTA; DUEK, 2008; OHARA; YAHATA, 1996).

O ácido láctico, constituinte básico do PLA, pode existir em duas configurações óticas diferentes: L ou D (Figura 3). Os polímeros PLA podem ser produzidos variando os graus de ácido láctico (AURAS, 2010). O processo de condensação do ácido láctico foi a primeira tentativa de preparar o PLA, em meados de 1830, resultando em um polímero de baixo peso molecular. (CAROTHERS; BOROUGHS; NATTA, 1932). Entretanto, devido a reversibilidade da reação, a necessidade de remoção contínua de água e a altas temperaturas, o método de policondensação torna-se inconveniente para produções industriais, esta por tanto, foi viabilizada pela polimerização por abertura de anel do lactide (LA) (dímero cíclico de ácido láctico) promovido por compostos próticos (água, álcool e amina) como iniciadores e octoato de estanho ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) como o catalisador, obtendo um polímero de peso molecular mais elevado (SOSNOWSKI; GADZINOWSKI; SLOMKOWSKI, 1996). A Figura 3 ilustra os diferentes métodos de obtenção do PLA.

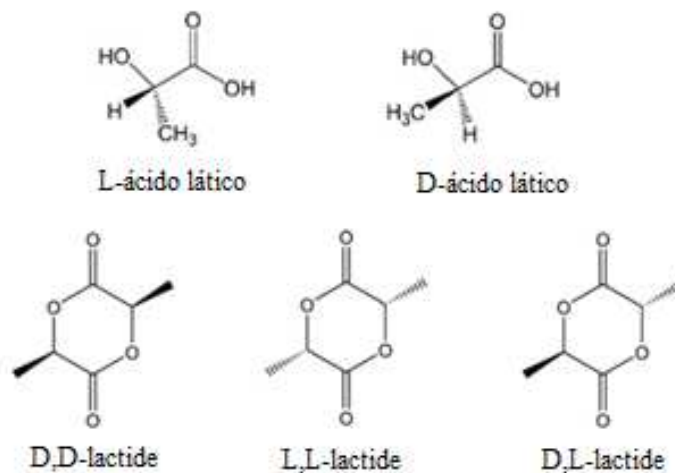
Figura 3 - Métodos de obtenção do PLA de alto peso molecular.



Fonte: Adaptado de Auras; Harte; Selke, 2004.

Os dois monômeros de partida para o PLA, ácido láctico e lactide, apresentam quiralidade, como pode ser observado na Figura 3. Enquanto o ácido láctico apresenta duas formas estereoisoméricas, (L- e o D-ácido láctico), o lactide apresenta quatro isômeros diferentes: L-lactide, D-lactide, a mistura racêmica D, L-lactide e o meso lactide, sendo este último opticamente inativo e de difícil obtenção (Figura 4).

Figura 4 - Estereoisômeros do ácido láctico e do lactide.



Fonte: Adaptado de Leal, 2015.

De modo geral, diversos fatores influenciam no comportamento mecânico e térmico dos polímeros, como estrutura química, forças secundárias entre as cadeias, massa molar, grau de cristalinidade, tamanho e morfologia dos esferulitos, grau de orientação das cadeias poliméricas, aditivação, entre outros. A estrutura de materiais poliméricos pode ser amorfa (desordenada) ou semicristalina (com regiões ordenadas, regulares e repetitivas). Portanto, a cristalinidade em polímeros consiste no alinhamento de segmentos de cadeias em um arranjo atômico tridimensional ordenado (CANEVAROLO, 2010). Em específico, a isomeria do PLA interfere diretamente nas suas propriedades físicas como ponto de fusão, taxa e grau de cristalização e conseqüentemente no seu comportamento mecânico. Polímeros formados por D-lactide (PDLA) são amorfos, enquanto que polímeros formados majoritariamente por L-lactide (PLLA) são semicristalinos, sendo estes últimos a ocorrência mais natural do isômero, com grau de cristalinidade de aproximadamente 37% (LEAL, 2015).

O aumento do grau de cristalinidade tende a promover um aumento na massa específica de polímeros, uma vez que caracteriza uma estrutura mais densamente compactada (CANEVAROLO, 2010). Desse modo, o módulo e tensão de ruptura tendem a ser maiores para polímeros de maior grau de cristalinidade, em contrapartida, tem-se um menor alongamento à ruptura. A cristalinidade depende fortemente do processamento do polímero, em específico da taxa de resfriamento durante a solidificação, isto é, o tempo necessário para as cadeias se moverem e se alinharem em uma estrutura cristalina. O processo de cristalização é acompanhado da liberação de calor latente, que gera um pico exotérmico definido na curva de calorimetria exploratória diferencial (DSC) (CANEVAROLO, 2007).

O ponto de fusão do PLA puro (L ou D) pode variar de 130 °C a 180 °C e possui temperatura de transição vítrea (T_g) variando entre de 50 °C a 80 °C. (AVÉROUS, 2008; DRUMRIGHT; GRUBER; HENTON, 2000). As propriedades mecânicas do PLA, em especial seu módulo de Young em torno de 3,5 GPa, o tornam um promissor substituto de polímeros como polietileno, polipropileno, poliestireno e politereftalato de etileno, em aplicações que visam biodegradação e utilização de recursos renováveis. A resistência à tração do PLA é em torno de 50-70 MPa, com alongamento à ruptura médio de 4% e resistência ao impacto em torno de 2,5 kJ/m² (DRUMRIGHT; GRUBER; HENTON, 2000).

Além da substituição de polímeros *commodities*, para aplicações em componentes para engenharia no setor automotivo e eletrônico, e na indústria de embalagens, por exemplo, a biodegradabilidade e biocompatibilidade são características atrativas do PLA que conferem a

este grande potencial para aplicações médicas, como engenharia de tecidos, implantes, *scaffolds* e suturas internas. (AURAS, 2010; RAQUEZ *et al.*, 2013).

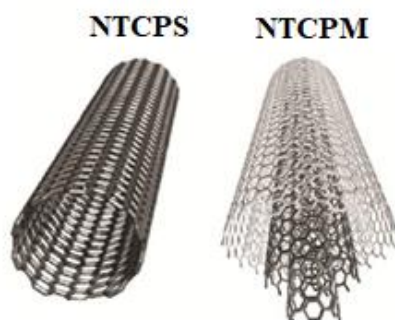
A biodegradação do PLA no corpo humano se dá através de um mecanismo de erosão em massa pela cisão das ligações éster, caracterizando uma degradação hidrolítica. O ácido láctico naturalmente presente no corpo humano, auxilia na degradação do polímero, produzindo água e dióxido de carbono via ciclo de Krebs. (LEAL, 2015). Apesar da excelente biocompatibilidade, a capacidade do PLA interagir com células do corpo humano precisa ser melhorada. A presença de grupos laterais CH₃ confere à molécula do polímero um caráter hidrofóbico e mesmo apresentando um tempo de degradação considerado longo (em torno de 24 meses), apresenta uma perda acentuada de propriedades mecânicas nas primeiras semanas de degradação. Tais aspectos condicionam à incorporação de nanopartículas na matriz polimérica, de modo a desenvolver um nanocompósito com propriedades específicas melhoradas. (AURAS, 2010; RAQUEZ *et al.*, 2013; SIQUEIRA, 2018).

2.3. NANOTUBOS DE CARBONO (NTC)

Nanotubos de carbono (NTCs) são estruturas cilíndricas com diâmetro nanométrico e comprimento micrométrico, sendo a sua parede constituída por uma rede hexagonal de átomos de carbono ligados covalentemente com ligações C-C formadas por carbono hibridizado sp². (AQEL *et al.*, 2012). A primeira evidência de filamentos de carbono em escala nanométrica foi descrita por pesquisadores russos em 1952. Outros trabalhos foram publicados envolvendo nanotubos de carbono desde esta data, entretanto o trabalho de maior impacto foi publicado em 1991 pelo cientista japonês Iijima, efetivando a descoberta dos NTC. (IJJIMA, 1991; MONTHIOUX; KUZNETSOV, 2006).

Os NTC podem ter parede simples (NTCPS) ou paredes múltiplas (NTCPM) (Figura 5). Os primeiros são caracterizados como uma única folha de grafeno enrolada sobre si mesma formando um tubo cilíndrico, e os segundos são constituídos por várias camadas em que as estruturas cilíndricas se encontram concêntricas, normalmente separadas por uma distância de 0,35 nm e com diâmetros de 2 até 100 nm, com forças de Van der Waals entre as camadas adjacentes. (AQEL *et al.*, 2012; IMANI *et al.*, 2016).

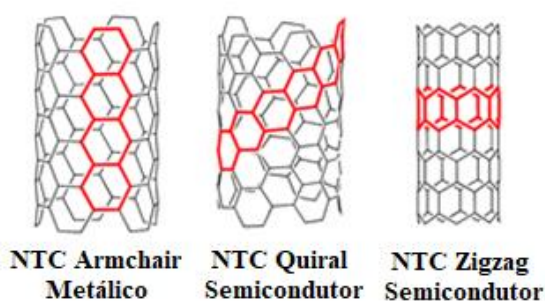
Figura 5 - Representação da estrutura atômica de nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM).



Fonte: Leal, 2015.

As propriedades dos NTC dependem do seu arranjo atômico, i.e., de como as folhas de grafeno estão enroladas, do diâmetro e comprimento dos tubos, e da morfologia. O ângulo no qual a folha de grafeno estabelece seu enrolamento é definido pela quiralidade do nanotubo. Quando $\theta = 0^\circ$ e 30° os nanotubos são aquirais e denominados de “zig-zag” (n,0) e “armchair” (n,30), respectivamente. Os nanotubos com $0^\circ < \theta < 30^\circ$ são denominados de quirais, como representados na Figura 6. Em decorrência da sua estrutura, nanotubos quirais e “zig-zag” apresentam propriedades elétricas de semicondutores, enquanto nanotubos “armchair” possuem caráter metálico, sendo condutores. (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007).

Figura 6 - Tipos de Nanotubos de Carbono conforme quiralidade.



Fonte: Adaptado de Sisto *et al.*, 2016.

A morfologia e as dimensões dos NTC estão fortemente relacionadas com o método segundo o qual são produzidos (AQEL *et al.*, 2012). De modo geral, os NTC podem ser preparados por três diferentes métodos: descarga a arco, ablação a laser e deposição química a vapor (CVD), sendo este último o mais convencional por viabilizar a produção em escala industrial. (HARRIS, 2009).

Na descarga de arco uma tensão é aplicada em dois eletrodos de grafite, de modo que o ânodo é consumido e o crescimento dos NTC se dá no cátodo. Já na ablação a laser um alvo de grafite é vaporizado em temperatura próxima de 1200 °C. Ambos os processos devem ocorrer em atmosfera controlada, e se limitam a produção de um pequeno volume de material. Desse modo, o processo de CVD se torna o método mais viável, utilizando um composto de carbono volátil ou gasoso (hidrocarboneto, monóxido de carbono ou acetileno) como fonte de carbono e um substrato aquecido e revestido com catalisadores metálicos (metal de transição como Ni, Fe, ou Co) como sítio ativo para o crescimento dos nanotubos.

O processo de CVD é conduzido em um reator contendo um fluxo misto dos gases, de modo que o crescimento dos nanotubos ocorre devido uma supersaturação da solução de carbono metálico seguida da segregação do carbono e formação de estruturas carbonáceas a partir da superfície do catalisador. As estruturas formadas podem ser carbono amorfo, grafite, nanofibras ou nanotubos (NTCPS ou NTCPM). Esta técnica pode ser realizada em temperaturas entre 500-1000 °C, e possibilita um maior controle da morfologia e arquitetura dos nanotubos, sendo a estrutura obtida dependente do tipo e tamanho do catalisador, do tipo do substrato e de condições termodinâmicas específicas. (DAI, 2002; RATY; GYGI; GALLI, 2005).

A morfologia e o arranjo atômico dos nanotubos determinam suas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas. Desde a primeira síntese de NTC era esperado um elevado módulo de Young, da ordem de TeraPascal, i.e., próxima a rigidez interplanar do grafite. A primeira medida de propriedade mecânica direta de NTC apresentaram valores módulo de Young de 1,28 TPa e tensão de flexão média de 14 GPa.(WONG; SHEEHAN; LIEBER, 1997). A Tabela 1 apresenta valores típicos para diversas propriedades dos nanotubos presentes na literatura.

Tabela 1 - Propriedades típicas de Nanotubos de Carbono.

Propriedade	NTCPS	NTCPM
Resistência a Tração (GPa)	50 - 500	10 - 60
Módulo de Elasticidade (TPa)	∞ 1	0,3-1
Alongamento (%)	5,8	-
Densidade (g.cm ⁻³)	1,3 - 1,5	1,8-2,0
Condutividade Elétrica (S.m ⁻¹)	∞ 10 ⁶	∞ 10 ⁶
Estabilidade Térmica	> 700 °C (ar)	> 700 °C (ar)
Diâmetro Típico (nm)	0,5 - 2	fev/50
Área superficial (m ² .g ⁻¹)	> 200	> 200

Fonte: Sahoo, 2010; Iijima, 1991; Rao, 2002; Smart, 2006; Chakrabort, 2006 *apud*. Leal, 2015.

Quando os nanotubos de paredes múltiplas são submetidos a tensões elevadas, apenas a última camada tem tendência a romper apresentando, portanto, uma certa flexibilidade que permite que a estrutura seja dobrada e/ou submetida a grandes pressões sem sofrer danos. A existência de imperfeições na sua estrutura faz com que a resistência seja reduzida, mas ainda assim, o seu valor é consideravelmente mais alto do que a maioria dos materiais convencionais (YAKOBSON; AVOURIS, 2001 *apud* SALES, 2013).

As propriedades excepcionais dos NTC os tornam atrativos para aplicações em diversos setores, incluindo a área médica, desde dispositivos até cosméticos. NTC podem penetrar em células humanas e atuar como sistemas de distribuição de fármacos, antígenos e genes (SIREESHA; BABU; RAMAKRISHNA, 2017). Ainda assim, estudos são realizados no sentido de avaliar a toxicidade e biocompatibilidade de NTC (BHATTACHARYA; SEONG, 2019; DUMORTIER *et al.*, 2006; HOPLEY *et al.*, 2014). Contudo, acredita-se que os riscos para saúde estão possivelmente ligados à existência de componentes metálicos provenientes dos catalisadores utilizados durante a sua síntese, por exemplo, ferro (Fe), cobalto (Co) e níquel (Ni) (GALANO, 2009 *apud* SIREESHA; BABU; RAMAKRISHNA, 2017).

2.4. NANOCOMPÓSITOS PLA + NTC

A incorporação de NTC em matrizes poliméricas consiste atualmente em um dos estudos mais promissores inseridos na área de pesquisa e desenvolvimento de materiais nanocompósitos (FARIAS, 2019). As propriedades excepcionais dos NTC como elevada rigidez e resistência mecânica, baixa densidade ($1,3 - 2,0 \text{ g.cm}^{-3}$), excelentes propriedades elétricas e elevada razão de aspecto, destacam seu potencial como carga em polímeros, sendo considerados candidatos perfeitos para reforçar materiais compósitos (SALES, 2013).

Por se tratar de cargas nanométricas, o desempenho de compósitos poliméricos com NTC depende fortemente da dispersão destes, sendo que uma boa dispersão, além de resultar em uma maior área de superfície para possibilitar uma melhor interação com a matriz polimérica, permite evitar a formação de aglomerados de NTC que são concentradores de tensões, responsáveis por reduzir as propriedades mecânicas do material (BHATTACHARYA; KAMAL; GUPTA, 2008).

Além da dispersão, outros aspetos relevantes na maximização dos efeitos de reforço dos NTC em compósitos são a sua proporção, o alinhamento e a interações entre os NTC e a matriz polimérica (SALES, 2013). Abdal-hay *et al.* estudou o efeito de diferentes concentrações de NTC em compósitos com matriz de PLA produzidos via prensagem a quente e tratamento de

ultrassom. No seu estudo as concentrações de NTC foram variadas entre 0,5 e 3,0 %m. Os resultados indicaram que propriedades mecânicas do nanocompósito estão fortemente ligadas à dispersão das nanopartículas na matriz. Para baixas concentrações (0,5 %m) as nanopartículas apresentaram uma distribuição homogênea, já para concentrações maiores (3 %m) foram observadas pequenas aglomerações. Os ensaios mecânicos realizados evidenciaram que o nanocompósito com 0,5 %m de NTC apresentou a maior resistência à tração, com um valor médio aproximado de 65 MPa, evidenciando que uma proporção adequada é essencial na garantia de uma transferência de carga eficiente entre as fases do compósito (ABDAL-HAY *et al.*, 2013).

A existência de uma proporção crítica de nanotubos de carbono para melhoria das propriedades mecânicas também foi observada por Luo *et al.* (2018), onde foram produzidos nanocompósitos de PLA com diferentes concentrações de NTCPM utilizando a técnica de FFF. As propriedades elétricas e mecânicas foram significativamente melhoradas com a incorporação de NTC até a porcentagem de 5 %m. Entretanto para porcentagens de 7 e 9 %m foi observada uma queda das propriedades mecânicas e elétricas, e uma piora na dispersão e distribuição de NTC, indicada pela aparência rugosa da superfície dos filamentos nanocompósitos extrudados (LUO *et al.*, 2018).

Os nanotubos de carbono também apresentam influência nas propriedades térmicas de compósitos com matriz de PLA. Segundo o trabalho de Leal (2015), um estudo do comportamento térmico revelou que os NTC atuam como agentes nucleante nos nanocompósitos de PLA, promovendo a formação de maior quantidade de núcleos cristalinos na matriz polimérica. Este resultado torna-se interessante considerando que a taxa de cristalização do PLA puro é relativamente baixa, o que impede o desenvolvimento de uma elevada cristalização no material, especialmente durante processos convencionais envolvendo condições não isotérmicas, como a moldagem por injeção e extrusão (XU *et al.*, 2011).

Em decorrência de sua elevada condutividade térmica, os NTC podem facilitar a dissipação de calor no interior do material. Estudos indicam que a presença de NTC na matriz de PLA pode desencadear elevada temperatura localizada, contribuindo para degradação precoce das moléculas de PLA, que se encontram nestas zonas de maior concentração (ABDAL-HAY *et al.*, 2013; CHIU *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2019).

A morfologia dos NTC torna possível a ocorrência de um alinhamento quando o processamento permite, seja alinhamento mecânico, por fiação ou por aplicação de campo elétrico ou magnético. A proporção de NTC também pode influenciar, sendo que um elevado

teor de NTC dificulta o alinhamento, devido à aglomeração e limitações no movimento (DESAI; HAQUE, 2005 *apud*. SALES, 2013). O alinhamento nem sempre é desejável, uma vez que resulta em compósitos com propriedades anisotrópicas. Neste caso, as propriedades mecânicas ao longo da direção do alinhamento são efetivamente melhoradas em sacrifício às propriedades da direção perpendicular ao alinhamento. Desse modo, em geral, são parâmetros que afetam as propriedades dos nanocompósitos poliméricos: as propriedades da carga (propriedades inerentes, tamanho, forma), a composição e interação entre os componentes, a proporção de carga e o método de fabricação usado.

Existem várias rotas de processamento para a incorporação dos NTC em matrizes poliméricas, as quais devem priorizar uma elevada dispersão e distribuição e boa interação com a matriz. A mistura por solução é o método mais simples e atualmente mais utilizado. Nesse processo, a matriz é solubilizada e os NTC são dispersos, em muitos casos aplicando-se agitação e/ou sonicação, o solvente é evaporado e tem-se um filme do compósito (VALAPA *et al*, 2017). Outro método é a polimerização *in situ*, que consiste na dispersão dos NTC em uma matriz de monômeros, onde a polimerização pode ocasionar uma melhor dispersão dos NTC e maior interação com a matriz a partir da possibilidade de formarem-se ligações covalentes entre o polímero e a parede do nanotubo (YOON *et al*, 2009). Por fim, a mistura por fusão é um método bastante aplicado e possivelmente o mais adequado para produção em larga escala, com a vantagem de envolver processos convencionais e não utilizar solventes orgânicos (BHATTACHARYA; KAMAL; GUPTA, 2008). Nesse processo, o polímero da matriz é fundido e os NTC são incorporados à massa fundida, sendo comumente misturados em misturadores internos. Como produto da mistura tem-se o nanocompósito a ser destinado para o processo de moldagem, como compressão, injeção ou extrusão.

Essa combinação de mistura por fusão antes e iniciar a extrusão tem sido amplamente utilizada para aumentar a eficiência de dispersão das cargas, entretanto, a garantia de uma distribuição e dispersão adequada de cargas nanométricas ainda é um dos maiores desafios para produção de nanocompósitos poliméricos de alto desempenho.

2.5. APLICAÇÕES DO NANOCOMPÓSITO PLA+NTCs

Os nanocompósitos poliméricos com NTC apresentam potencial para diversas aplicações, variando de nanodispositivos até materiais macroscópicos (RAQUEZ *et al.*, 2013). A característica de biodegradabilidade e o fato de ser proveniente de recursos renováveis, tornam o PLA um polímero atrativo para aplicação como matriz em nanocompósitos com NTC,

podendo ser aplicado no setor de embalagens poliméricas (ROCHA *et al.*, 2017), filmes de cobertura agrícola (FREWER *et al.*, 2011) e principalmente na produção de dispositivos biomédicos, sendo esta última a mais promissora das aplicações devido ao grande número de artigos e pesquisas desenvolvidas na área, tanto para NTC quanto PLA (GOLÇALVES *et al.*, 2017; LEAL, 2015; SIQUEIRA, 2018; SIREESHA; BABU; RAMAKRISHNA, 2017)

Devido à alta área superficial, superfície química multifuncional, existe um grande interesse em usar as propriedades dos NTC para aplicações em engenharia tecidual, sensores, liberação controlada de fármacos, scaffolds para medicina regenerativa e dispositivos como pinos e parafusos (LEAL, 2015; MOHAJERI; BEHNAM; SAHEBKAR, 2018). Segundo estudos de Cai *et al.* (2014), os NTC também permitem, com maior facilidade que o polímero, a inserção de substâncias bioativas em sua superfície, como a adição de fosfato de cálcio de modo a aumentar a compatibilidade com o osso para regeneração (CAI *et al.*, 2014).

Em específico, aplicações inseridas na área de engenharia de tecidos, englobam principalmente a utilização de NTC em materiais para suporte estrutural, onde a matriz e a carga atuam de modo a auxiliar no processo de desenvolvimento do novo tecido. O PLA é um polímero frequentemente estudado e aplicado para engenharia de tecidos, e a incorporação NTC, torna-se interessante pois, além de permitir, com facilidade, a adição de grupos funcionais específicos à superfície do NTC, impulsionando o desenvolvimento de materiais com funções específicas, permitem a obtenção de um material mecanicamente mais resistente. Nesse contexto, os NTC apresentam grande potencial também como reforço mecânico para scaffolds de PLA, com apenas uma pequena fração dispersa na matriz polimérica (HARRISON; ATALA, 2007 *apud.* FARIAS, 2019).

A aplicação promissora de nanocompósitos de PLA+NTCs no setor biomédico também é impulsionada por estudos como o de Leal, 2015, onde nanocompósitos de PLLA (Poli (L-ácido láctico)) e NTC purificados via oxidação ácida foram preparados na forma de membranas via evaporação de solvente, e foram realizados testes *in vitro* de cultura de célula. Os resultados indicaram que após a adição de NTC, as células foram capazes de aderir e sustentar a proliferação celular sobre as membranas, apresentando favorável citocompatibilidade (LEAL, 2015).

Apesar das aplicações promissoras do nanocompósito PLA+NTCs, um dos maiores desafios da sua produção, como dito anteriormente, está na obtenção de uma distribuição e dispersão adequada de cargas nanométricas. Nesse contexto, processos de modificações

superficiais de cargas veem sendo estudados por pesquisadores como métodos para melhorar a dispersão e conseqüentemente a interação carga-matriz (SALES, 2013; VALAPA et al., 2017).

2.6. MODIFICAÇÕES DE SUPERFÍCIES DE NTC

NTCs possuem natureza quimicamente inerte e estável, desse modo, para aplicações em nanocompósitos, processos de modificação de superfícies, antes da incorporação destes na matriz são necessários, visando aumentar a reatividade química e tornar os materiais mais compatíveis entre si (SEZER; KOÇ, 2019).

Devido interações intermoleculares tais como forças de Van der Waals e interações dipolo-dipolo, os NTC se aglomeram com facilidade, diminuindo a área superficial específica para interação com a matriz, sendo este o maior desafio da sua aplicação como cargas em matrizes poliméricas (PUNETHA *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2006). A aglomeração de nanomateriais resulta em mudanças indesejáveis em suas propriedades físico-químicas, especialmente suas propriedades mecânicas. Portanto, a modificação da superfície do nanotubo torna-se necessária para uma boa dispersão e boa adesão com o polímero, preservando assim suas propriedades excepcionais.

Para aplicação na área de nanocompósitos, prioriza-se mecanismos que provoquem uma modificação química, alterando a natureza da superfície de forma permanente. No caso de propriedades mecânicas, uma transferência de tensão eficiente que permite a propagação de esforços e evita uma falha prematura e/ou fratura do material é alcançada quando na interface carga-matriz ocorre a formação de ligações químicas primárias ou secundárias entre as moléculas das superfícies dos dois materiais (PUNETHA *et al.*, 2017; SIREESHA; BABU; RAMAKRISHNA, 2017).

Métodos de funcionalização de superfícies são comumente empregados para aumentar a compatibilidade de NTC com matrizes poliméricas. Tais métodos consistem na incorporação de grupos funcionais na superfície através de reações químicas, com a formação de ligações covalentes ou interações não-covalentes. (GONÇALVES *et al.*, 2017).

A funcionalização não covalente é caracterizada por uma adsorção física e/ou o envolvimento do polímero da matriz na superfície dos NTC para aplicações em nanocompósitos. Já na funcionalização covalente ocorre a formação de uma ligação covalente entre carbono e um grupo funcional, nas pontas dos NTC, nos defeitos e nas paredes laterais, onde as hibridizações sp^2 mudam para sp^3 , introduzindo defeitos na estrutura dos NTC e

acarretando em perda das propriedades elétricas (SIREESHA; BABU; RAMAKRISHNA, 2017).

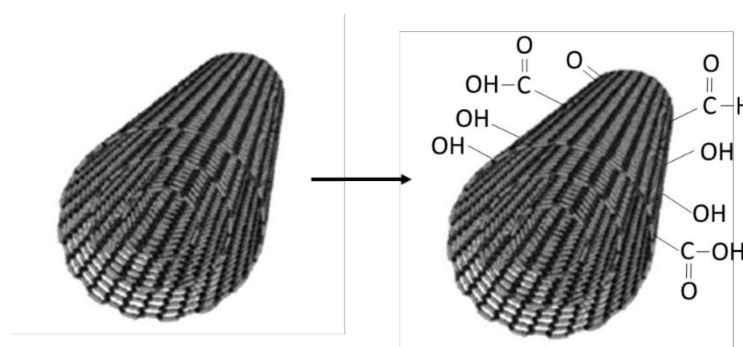
Na literatura são comumente reportadas funcionalizações produzidas por diversos métodos como: oxidação ácida (GARMABI; PUIGGALI, 2018; LIANG *et al.*, 2013; YOUSEFZADE), modificações com grafitação de polímeros (KIM *et al.*, 2008; SELIGRA *et al.*, 2013; GARMABI; PUIGGALI, 2018), agentes silanos (AVILÉS *et al.*, 2013; CHIU *et al.*, 2013; HAMED MASHHADZADEH *et al.*, 2017; MISHRA; SINGH, 2019; WANG *et al.*, 2019), entre outros métodos (SIREESHA; BABU; RAMAKRISHNA, 2017).

2.6.1. Funcionalização de NTC via Oxidação Ácida

A funcionalização de NTC via oxidação com ácidos fortes como: ácido nítrico (HNO_3), mistura de ácido sulfúrico e ácido nítrico ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$), mistura de ácido sulfúrico com permanganato de potássio ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$) ou peróxido de hidrogênio (H_2O_2), tem sido a chave para aumentar a dispersão e fornecer interação adequada com matrizes poliméricas (MITTAL *et al.*, 2015).

A forte interação entre os NTC e as moléculas do ácido durante o tratamento resulta na criação de sítios defeituosos na rede grafítica. A geração desses defeitos oxidativos envolve a substituição de um átomo de carbono da rede dos NTC por um ou mais átomos de oxigênio para formar grupos funcionais como ácido carboxílico ($-\text{COOH}$) e hidroxila ($-\text{OH}$) na superfície do NTC, como ilustra a Figura 7. Grupamentos como carbonilas ($-\text{CO}-$) também podem estar presentes após oxidação dos NTC, apesar de menos reportados na literatura. A presença desses grupos diminui a interação entre NTC promovendo uma melhor dispersão e molhabilidade destes quando adicionados à uma matriz polimérica, além de estabelecer ligações com grupos químicos presentes nas cadeias dos polímeros (SEZER; KOÇ, 2019).

Figura 7 - Processo de funcionalização de NTC via oxidação ácida.



Fonte: Autora, 2019.

Desse modo, a interação de NTC oxidados com a uma matriz polimérica como o PLA pode ocorrer pela formação de ligações de hidrogênio entre hidroxilas presentes nas paredes dos NTC e hidroxilas pertencentes a grupos terminais da cadeia polimérica, estabelecendo, portanto, um mecanismo de adesão química.

A funcionalização ácida requer uma cuidadosa seleção de ácidos e condições de tratamento para alcançar um resultado adequado. Condições severas de concentração e tempo podem ocasionar uma grave degradação estrutural nos NTC. Por outro lado, condições suaves podem não introduzir funcionalidade suficiente na superfície do NTC, mesmo após longos períodos de tratamento. Desse modo, o método de tratamento ideal deve fornecer funcionalidade máxima à superfície dos NTC com desprezível perda de peso e ausência de degradação estrutural (YANG *et al.*, 2010).

Os processos de oxidação utilizados para funcionalização de NTC podem também retirar com sucesso grande parte das impurezas aderidas as paredes dos nanotubos. Resíduos metálicos (ferro, níquel, ítrio, molibdênio, cobalto) presentes nas superfícies dos NTC oriundos do processo de síntese via CVD, modificam suas características e podem torná-los tóxicos em ambiente biológico. Desse modo vários trabalhos relatam a aplicação do processo de purificação via oxidação de NTC (CHIU *et al.*, 2013; LEAL, 2015; YOON *et al.*, 2009).

Saleh (2011) estudou o efeito da temperatura de refluxo (60, 80, 100, 120 e 140 °C) para o processo de funcionalização de NTCPMs usando HNO₃ e H₂SO₄/HNO₃. Para uma eficiente oxidação, a temperatura de reação ideal foi de 100 °C para o tratamento com H₂SO₄/HNO₃ e de 120 °C usando HNO₃. Segundo Saleh (2011), o tipo de ácido e a temperatura da reação apresentam forte influência na concentração de oxigênio incorporado na superfície dos NTC após o tratamento (SALEH, 2011).

Chrissafis *et al.* (2010) estudou a eficiência do processo de funcionalização de NTCPMs via oxidação ácida nas propriedades mecânicas de nanocompósitos com matriz de PLA produzidos por mistura em solução. Para nanocompósitos contendo 2,5 %m de nanotubo a realização na oxidação nos NTC aumentou em cerca de 30% a tensão na ruptura, 90% a alongação na ruptura e 35% o módulo de elasticidade, comparado a nanocompósitos com NTC sem tratamento (CHRISAFIS *et al.*, 2010). Chiu *et al.* (2013) indica que o processo de funcionalização por oxidação ácida promove uma melhor adesão na interface carga-matriz para compósitos de PLA com 3 %m de nanotubos de carbono de parede simples, uma vez que após o tratamento, as cargas não apresentaram o fenômeno de *pullout* pela análise da fratura do material, como era observada para casos sem o tratamento dos nanotubos. Segundo Chiu *et al.*

(2013), ligações de hidrogênio presentes na interface garantiram a melhor adesão. (CHIU *et al.*, 2013). A eficiência da funcionalização via oxidação ácida para melhora da adesão dos NTC com a matriz polimérica de PLA também foi evidenciada por Wang *et al.* (2019) onde nanocompósitos de PLA/COOH-NTC apresentaram uma resistência ao impacto 33% maior quando comparada a nanocompósitos PLA/NTCs não funcionalizados (WANG *et al.*, 2019).

Tratando-se de nanocompósitos, estudos recentes indicam que a presença de grupos funcionais na superfície de nanotubos influenciam fortemente na cristalização do polímero da matriz. Zhao *et al.* (2011) indicaram que a adição de 2 %m de NTC-COOH em PLA provocou um aumento de 7 °C na temperatura do pico de cristalização em uma taxa de resfriamento de 5 °C.min⁻¹, e uma diminuição de 30 °C na temperatura da cristalização a frio, a uma taxa de aquecimento de 12,5 °C.min⁻¹ (ZHAO *et al.*, 2011). Xu *et al.* (2011) funcionalizaram NTC de diferentes razões de aspecto via oxidação ácida e observaram os diferentes efeitos na cristalização do PLA. Observou-se que NTC oxidados com menores razões de aspecto fornecem mais sítios de nucleação para a cristalização do PLA do que aqueles com razões de aspecto maiores. Considerando que NTC de elevada razão de aspecto tendem a apresentar mais grupos carboxílicos acoplados à superfície quando comparados à NTC de menor razão de aspecto, os resultados sugeriram que a presença de uma maior quantidade de grupos carboxílicos nas superfícies dos NTC reduz seu efeito como agente nucleante na matriz de PLA. (XU *et al.*, 2011).

2.6.2. Funcionalização de NTC via Silanização

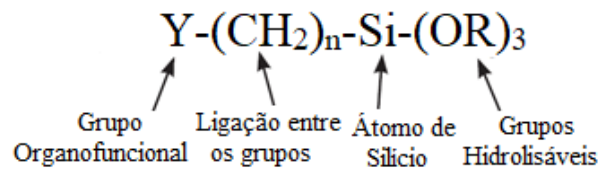
A funcionalização de superfície com agentes silanos representa um método versátil, econômico e comercialmente disponível para conferir uma melhora da adesão entre carga e matriz de um compósito (VENNERBERG; RUEGER; KESSLER, 2014).

Silanos são compostos químicos que apresentam em suas moléculas dois grupos reativos (organofuncional e hidrolisável), que podem reagir com as duas fases de um compósito, (orgânica e inorgânica) formando uma ligação estável entre estas, sendo responsável pelo aumento da adesão interfacial entre carga e matriz. Esta bifuncionalidade torna os organosilanos agentes de acoplamento ideais para diversas aplicações envolvendo matrizes poliméricas (VENNERBERG; RUEGER; KESSLER, 2014).

Os agentes silanos possuem uma fórmula molecular genérica como representada na Figura 8. O Y é um grupo organofuncional (amina, epóxi, vinil) que interage, ou forma ligações fortes secundárias, com as matrizes poliméricas aumentando a adesão na interface. A compatibilidade com uma matriz não polar pode ser também aumentada pelo grupo alquila não

reativo do silano (CH_2) devido à semelhança de polaridade. Ao mesmo tempo, o grupo alcoxi (OR) é responsável pela reação com as cargas inorgânicas. Esta reação é possível na presença de água, pela hidrólise desses grupos (álcoois, amins, halogênios) dos agentes silano formando grupos silanol (Si-OH), que podem reagir com os grupos hidroxilas das cargas, formando ligações covalentes (Si-O-C) com a superfície da carga (ARKLES, 2006; XIE *et al.*, 2010). O mecanismo de reação desde a hidrólise até a formação da ligação com o substrato está ilustrado na Figura 9. A quantidade de grupos hidrolisáveis e o tipo de grupo organofuncional interfere na formação da ligação química e são considerados parâmetros de seleção para a escolha do silano.

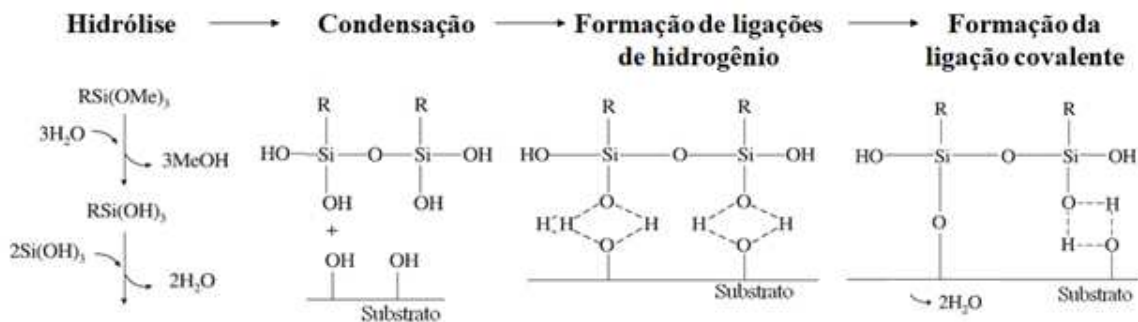
Figura 8 - Fórmula molecular básica de um silano.



Fonte: Autora, 2019.

Como ilustra o mecanismo da Figura 9, grupos silanóis podem também condensar com outros grupos silanóis, formando uma rede de ligações siloxano (Si-O-Si) altamente estáveis, a qual recobre a superfície da carga (ARKLES, 2006).

Figura 9 - Processo de modificação de superfície utilizando silanos como agentes de adesão.



Fonte: adaptado de Arkles, 2006.

Atualmente diversos agentes de acoplamento estão presentes no mercado, mas a preferência por agentes silanos se deve a elevada estabilidade das ligações (Si-O-R), que previnem o desacoplamento durante o envelhecimento e uso do compósito (VENNERBERG; RUEGER; KESSLER, 2014).

Para o processo de silanização de NTC, é necessário a presença de grupos funcionais reativos na parede do nanotubo. Desse modo, um processo prévio de oxidação ácida é essencial

para permitir o acoplamento das moléculas de silano (AVILÉS *et al.*, 2013; CHIU *et al.*, 2013; LEE; RHEE; PARK, 2011; MASHHADZADEH; FEREDOON; AHANGARI, 2017; MISHRA; SINGH, 2019).

Avilés *et al.*, 2013 estudaram a influência da concentração de silano no processo de silanização de NTCPM. Segundo um levantamento do estudo, a concentração de silano deve ser uma ou duas ordens de grandeza maior em relação as quantidades convencionalmente utilizadas para fibras micrométricas (2:1 v/v), em decorrência da elevada área superficial específica dos NTC (AVILÉS *et al.*, 2013)

A Tabela 2 apresenta trabalhos onde foram realizados processos de silanização de NTC, correlacionando diferentes tipos de agentes silanos empregados, matrizes poliméricas e a concentração utilizada em relação a massa de NTC.

Tabela 2 - Processos de silanização de NTC relatados na literatura.

Silano	Abreviação	Carga	Matriz	Concentração de silano	Ref
3-aminopropiltri- etoxi silano	APTS	NTCH	PLA	350 %m	(Wang <i>et al.</i> , 2019)
3-aminopropiltri- etoxi silano	APTS	NTCPM	Epóxi	10 %m	(Zhou <i>et al.</i> , 2010)
3-glicidoxipropiltri- metoxi silano	GPTMS	NTCPM	Epóxi	300 %m	(Ma, Kim e Tang, 2006)
c-metacriloxipropiltri- metoxi silano	MPS	NTCPM	Epóxi	100 %m*	(Avilés <i>et al.</i> , 2013)
3-isocianatopropil tri- etoxisilano	IPTES	NTCPS	PLA	75 %m	(Chiu <i>et al.</i> , 2012)
3-aminopropiltri- etoxi silano	APTS	NTCPM	PU	300 %m	(Nikje e Yaghoubi, 2014)
3-aminopropiltri- metoxi silano	APTMS	NTCPM	Epóxi	APTMS/Etanol 2:98 v/v – 2 g de NTC	(Mishra e Singh, 2019)

(*porcentagem referente ao melhor resultado alcançado no estudo.)

Fonte: Autora, 2019.

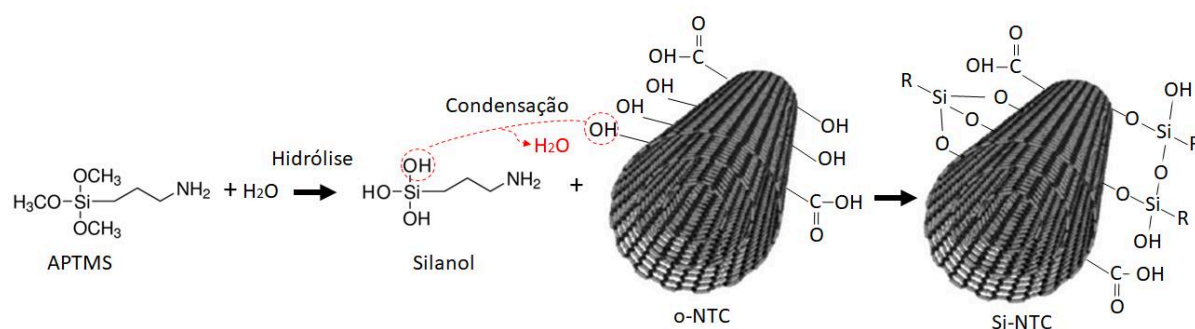
Na literatura, diversos trabalhos tratam da eficiência da funcionalização de NTC via silanização para melhora das propriedades mecânicas de nanocompósitos poliméricos. Misha e Singh (2019) prepararam compósitos NTC/Epóxi modificando a superfície dos NTC com APTMS (3-aminopropiltri-metoxi silano). Foram preparados também, nanocompósitos sem tratamento superficial, onde os NTC passaram apenas por um processo de moagem, com o

intuito de quebrar aglomerados. Os resultados indicaram que nanocompósitos não modificados exibiram um aumento de 29% da resistência à fratura do epóxi, enquanto que com a silanização o aumento foi de 38% (MISHRA; SINGH, 2019).

A silanização de NTC também pode aumentar a ductilidade de nanocompósitos poliméricos. Wang *et al* (2019) modificaram a superfície de nanotubos de carbono helicoidais (NTCH) com APTS (3-aminopropiltri-etoxi silano) para interagir com matriz de PLA, e observou um aumento de 205% na elongação do material nanocompósito com apenas 1 %m de carga, sendo produzido via moldagem por injeção (WANG *et al.*, 2019). Chiu *et al* (2013), produziram compósitos PLA/NTCs via moldagem por compressão, comparando a eficiência de processos de oxidação ácida e silanização com IPTES (3-isocianatopropiltri-etoxi silano). Um estudo conduzido com análise dinâmico-mecânica indicou um aumento considerável do módulo de armazenamento (E') para compósitos com NTC silanizados em relação aos demais, para todas as concentrações de carga avaliadas, indicando que o tratamento com IPTES resulta em um material mais rígido. Além disso, os compósitos silanizados apresentaram maior estabilidade térmica dimensional (CHIU *et al.*, 2013).

O agente silano APTMS possibilita, após hidrólise, a formação de um silanol idêntico ao formado pelo agente APTES frequentemente relatado na literatura (Tabela 2), pois a diferença entre ambos os agentes está apenas na cadeia carbônica ligada aos grupos hidrolisáveis. A Figura 10 apresenta um possível mecanismo esperado, específico para a reação do APTMS com os NTC previamente oxidados, seguindo as reações indicadas na Figura 9 (ARKLES, 2006). Ligações de hidrogênio entre o OH do silanol e o OH do ácido carboxílico também podem ocorrer, assim como uma interação eletrostática entre os grupos NH_2 e COOH (YUEN *et al*, 2008). A Figura 10 representa o mecanismo de maior probabilidade de ocorrer.

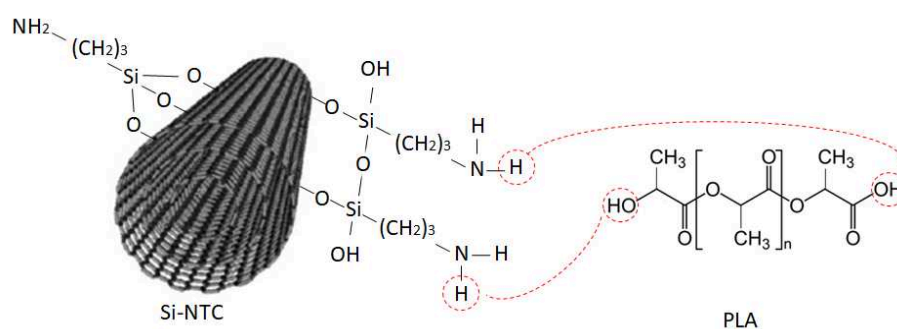
Figura 10 – Provável mecanismo de silanização dos NTC com APTMS.



Fonte: Autora, 2019.

A Figura 11 representa a possível interação dos Si-NTC com a matriz de PLA, pela formação de ligações de hidrogênio do NH₂ com os grupos terminais OH do polímero (TEE *et al.*, 2017). Acredita-se que um aumento da interação pode ser também ocasionado por um emaranhamento das cadeias carbônicas do PLA e do silano durante a mistura por fusão com o polímero. Portanto, na interação entre NTC silanizados e uma matriz polimérica de PLA podem atuar mecanismos de adesão química pelas ligações de hidrogênio estabelecidas após adição do agente de acoplamento, e por uma interação que pode ser considerada como adesão por interdifusão, envolvendo emaranhamento de cadeias carbônicas.

Figura 11 – Provável mecanismo de interação dos Si-NTCs com a matriz de PLA.



Fonte: Autora, 2019.

2.7. MANUFATURA ADITIVA

A manufatura aditiva (MA) compreende um grupo de tecnologias de produção de materiais, sendo consideradas como desenvolvimentos fundamentais da quarta revolução industrial, também denominada de Indústria 4.0 ou manufatura avançada (BARNATT, 2016; BERMAN, 2012).

A tecnologia amplamente conhecida como impressão 3D de materiais, envolve processos de fabricação de peças por deposição camada por camada de material, partindo de um modelo computacional de design (CAD/CAM), permitindo a obtenção de peças com geometrias complexas e características virtualmente definidas e com uma precisão superior frente a técnicas convencionais de manufatura existentes (BARNATT, 2016).

A aplicação da MA apresenta grande potencialidade em diversos setores da indústria, principalmente aeroespacial, automotiva, design e da saúde, onde em muitos casos apresenta-se como a técnica mais atrativa para a fabricação de protótipos, pela sua potencialidade na reprodução de peças de amostragem de forma rápida, precisa e eficiente. Este cenário atrai a

atenção de pesquisadores do mundo inteiro, criando expectativas de que a MA se torne uma tecnologia revolucionária na fabricação de produtos (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2010).

Dentre as aplicações atuais de técnicas da MA, destaca-se a fabricação de scaffolds para regeneração de tecidos. Segundo Zein *et al.* (2002) há mais de uma década a MA já liderava o grupo de pesquisa com mais publicações como método de fabricação de scaffolds utilizando poli (ácido láctico) e poli (ácido láctico-co-glicólico) (ZEIN *et al.*, 2002), e pesquisas recentes sustentam esse interesse (DAVER *et al.*, 2018; LI, N.; LI, Y.; LIU, S, 2016; RAJ; MUTHUKUMARAN; JAYAKRISHNA, 2018). A MA envolve diversas técnicas, como: estereolitografia (SLA), sinterização seletiva a laser (SLS) e a fabricação por filamento fundido (FFF) (JACOBS, 1996).

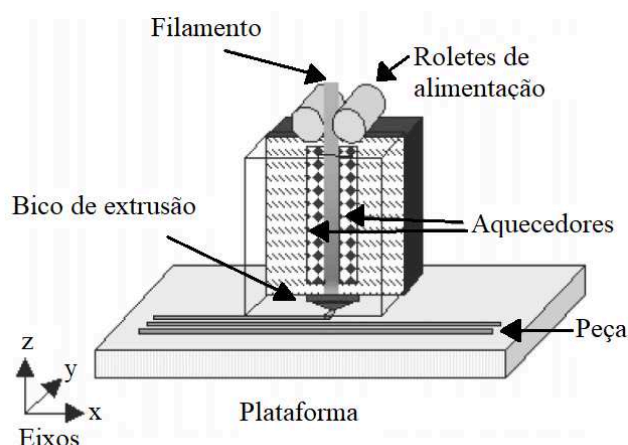
2.7.1. Fabricação por Filamento Fundido (FFF)

O processo de impressão 3D denominado Fabricação por Filamento Fundido (FFF) representa uma das técnicas mais comuns para rápida prototipagem. A tecnologia envolvida é relativamente simples, tornando as máquinas de FFF economicamente acessíveis, e relativamente fáceis de operar, frente as demais técnicas de MA (DORIGATO *et al.*, 2017; LI, N.; LI, Y.; LIU, S, 2016).

A FFF utiliza uma pequena extrusora controlada por temperatura para forçar a saída de um filamento de material termoplástico “semi-fundido” e o deposita sobre uma plataforma em processo camada por camada. O material que flui através do bico extrusor entra em contato com as camadas pré-depositadas, aderindo a estas e rapidamente se solidificando para formar a peça 3D (LI, N.; LI, Y.; LIU, S, 2016; SEZER; EREN, 2019).

A Figura 12 apresenta um esquema simplificado de funcionamento de uma impressora 3D do tipo FFF. O cabeçote de impressão por onde o material passa sendo aquecido movimentase nas direções x e y, enquanto a plataforma se move na direção z, possibilitando o início da impressão da próxima camada, isto é, assim que uma camada é finalizada a mesa movimentase para baixo. O filamento de material sólido é empurrado para o cabeçote que consiste em uma câmara de aquecimento através de um sistema de roletes. A quantidade de filamento que alimenta a câmara de aquecimento determina a pressão de extrusão, forçando o material através do bico (PETRICK; SIMPSON, 2015; DORIGATO *et al.*, 2017).

Figura 12 - Representação esquemática de uma impressora 3D tipo FFF.



Fonte: Bellini e Güçeri, 2003.

Para assegurar uma maior qualidade de peças impressas via FFF, o filamento termoplástico que alimenta a impressora deve apresentar um diâmetro constante e ser livre de imperfeições e irregularidades, permitindo uma velocidade e pressão de extrusão constantes. (PETRICK; SIMPSON, 2015). Atualmente a Poli(acrilonitrila butadieno estireno) (ABS), Poliamida (PA) e o Poli(ácido láctico) são os termoplásticos mais empregados para produção de peças via FFF (DAVER *et al.*, 2018).

A orientação de impressão, referente à angulação determinada para deposição das camadas de material na plataforma de construção da peça tem forte influência em diversos parâmetros da peça final, tais como: resistência mecânica, qualidade superficial, presença de vazios, entre outras. Na literatura são comumente reportados três diferentes ângulos de impressão: $0^\circ/0^\circ$, $45^\circ/-45^\circ$ e $90^\circ/0^\circ$, os quais se alternam a cada camada depositada. A determinação do ângulo mais adequado para impressão é dependente das solicitações mecânicas que serão aplicadas à peça durante seu uso. Quando um esforço de tração é aplicado na mesma direção de deposição, por exemplo, problemas relacionados à adesão entre filamentos pertencentes a mesma camada, são minimizados (CARNEIRO; SILVA; GOMES, 2015).

Santana e colaboradores produziram peças de PLA por FFF avaliando a qualidade das peças impressas nos três ângulos de impressão comumente empregados ($0^\circ/0^\circ$, $45^\circ/-45^\circ$ e $90^\circ/0^\circ$). Ensaios mecânicos de tração nas peças indicaram que a deposição unidirecional ($0^\circ/0^\circ$) resultou na peça com maior rigidez, suportando também os maiores valores de tensão sob tração dentre as peças analisadas. Por outro lado, os piores resultados de propriedades mecânicas foram observados para amostras impressas com ângulo de $90^\circ/0^\circ$. Tais resultados evidenciam que, mesmo que a configuração $90^\circ/0^\circ$ apresente camadas nas quais os filamentos depositados

encontram-se totalmente alinhados com a carga de tração, estas se alternam com camadas em que os filamentos estão depositados de modo que a sollicitação mecânica ocorre nas regiões de interface entre filamentos vizinhos, i. e., as região mais fraca da amostra. Os autores concluem que, na configuração $90^{\circ}/0^{\circ}$ apenas 50% da estrutura da peça tem capacidade de suportar melhor cargas à tração (camadas em 0°), e que esta configuração resulta em uma maior fragilidade quando comparada às demais ($45^{\circ}/-45^{\circ}$ e $0^{\circ}/0^{\circ}$) (SANTANA *et al.*, 2018).

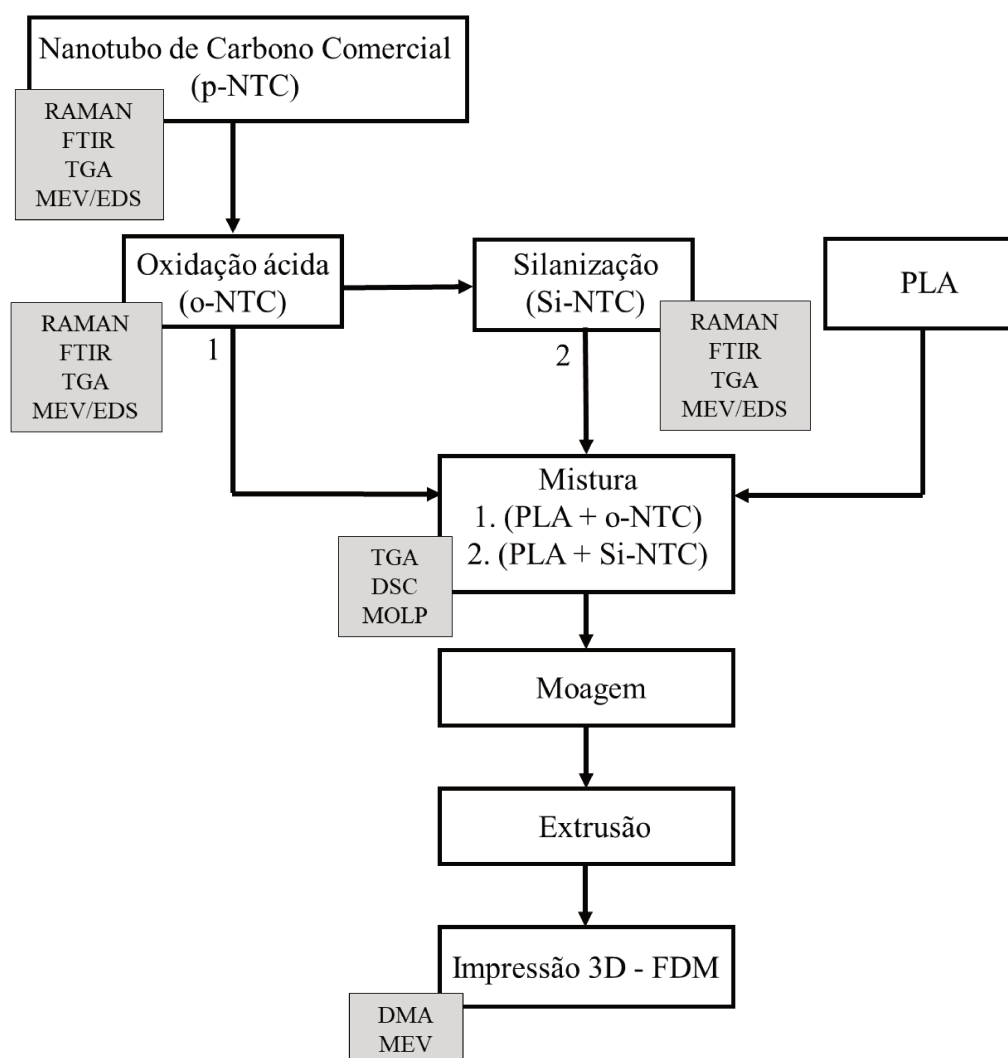
No entanto, a resistência mecânica das peças impressas é geralmente menor em comparação com peças produzidas por técnicas convencionais como moldagem por injeção. A tensão máxima suportada em um ensaio de tração, por exemplo, tende a ser maior para peças injetadas pois a distribuição de cargas é mais eficiente ao longo de uma massa uniforme e sólida, com estrutura interna livre de vazios. Além da presença de vazios nas peças impressas, as cargas são suportadas essencialmente por filamentos individuais, de modo que a interface entre os filamentos caracteriza regiões fracas de baixa adesão (SANTANA, *et al.*, 2018). Além disso, as propriedades mecânicas geralmente exibem valores diferentes quando medidas em direções diferentes, devido à abordagem de fabricação de camada por camada. Nesse contexto, o desenvolvimento de materiais compósitos para processamento via FFF se mostra atraente, especialmente pela adição de nanotubos de carbono, por apresentarem propriedades mecânicas excepcionais, possibilitando diversas aplicações (SEZER; EREN, 2019).

Buscando o aprimorar a qualidade de peças impressas por FFF, o estudo de Yang *et al.* (2019) avaliou o efeito da adição de NTC nas propriedades térmicas e mecânicas de peças de PLA/NTC impressas por FFF. Os resultados evidenciaram que a adição de 6 %m de NTC resultou em um aumento de 64,12% na resistência a tração e um aumento de 29,29% na resistência à flexão em relação às peças de PLA puro. Entretanto, os resultados indicaram que as propriedades de fluxo, cristalização e fusão do PLA podem ser prejudicadas pela adição de NTC nas concentrações de 2 %m, 4 %m, 6 %m, 8 %m. Após a adição dos NTC foi observado um aumento significativo na temperatura de fusão (T_m), menores índices de fluidez e uma cristalização à frio mais espontânea na presença de NTC, aspectos considerados desvantajosos para o processo de FFF segundo o autor (YANG *et al.*, 2019).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção tem o propósito de explicar detalhadamente a metodologia utilizada para realização deste trabalho, incluindo os métodos de funcionalização dos NTC e de preparação dos compósitos, bem como a descrição das análises realizadas para caracterização dos materiais. A Figura 13 apresenta um fluxograma que resume a metodologia da pesquisa. Este trabalho foi desenvolvido paralelamente às atividades de pesquisa da dissertação de mestrado de Farias (2019), como uma contribuição e continuidade aos estudos na área. Desse modo, as análises de caracterização do nanocompósito PLA+p-NTC foram realizadas anteriormente por Farias (2019) e citadas neste trabalho para fins comparativos. A produção do nanocompósito PLA+o-NTC foi realizada em parceria, e tratada em ambos os trabalhos. Por fim, a produção e análise do PLA+Si-NTC foi inteiramente desenvolvida pela presente autora.

Figura 13 - Fluxograma da metodologia da pesquisa indicando etapas e análises.



Fonte: Autora, 2019.

3.1.MATERIAIS UTILIZADOS

Os NTC utilizados neste trabalho são de paredes múltiplas e foram adquiridos com a empresa CTNano, situada em Belo Horizonte-MG. Segundo informações do fabricante os NTC são produzidos por CVD, utilizando catalizadores metálicos de ferro (Fe) e cobalto (Co) e substrato de alumina (Al_2O_3), possuem pureza superior a 95%, diâmetro variando entre 10 nm e 30 nm e comprimento variando de 5 μm a 30 μm .

O polímero utilizado nesta pesquisa é o PLA Ingeo™ 3D850 do fabricante NatureWorks, sendo este um polímero biodegradável desenvolvido para manufatura de filamentos para impressão 3D, fornecido em pellets. Segundo o fabricante, o PLA Ingeo™ 3D850 possui temperatura de transição vítrea entre 55 °C e 60 °C e temperatura de fusão entre 165 °C e 180 °C. O fabricante não informou a isomeria do monômero utilizado, entretanto por possuir ponto de fusão e conseqüentemente regiões cristalinas, acredita-se que seja uma mistura dos isômeros L e D, formando o poli (D, L-ácido láctico) ou apenas L, formando o poli (L-ácido láctico).

3.2.OXIDAÇÃO ÁCIDA DOS NANOTUBOS DE CARBONO

Os NTC comerciais foram funcionalizados via oxidação ácida, pela dispersão destes em uma solução 5 mol.L⁻¹ de HNO₃ (ácido nítrico) em banho ultrassônico por 1 hora, seguindo para um processo de refluxo com agitador magnético à 100 °C por 6 horas, conforme processo descrito por Mezalira e Bron (2013). A lavagem dos NTC foi realizada a partir da centrifugação da solução e separação dos nanotubos por decantação, descartando-se a solução ácida e adicionando-se água destilada de modo a alcançar pH 6 ou 7. A secagem foi conduzida à 80 °C por 24 horas. O processo descrito está ilustrado na Figura 14.

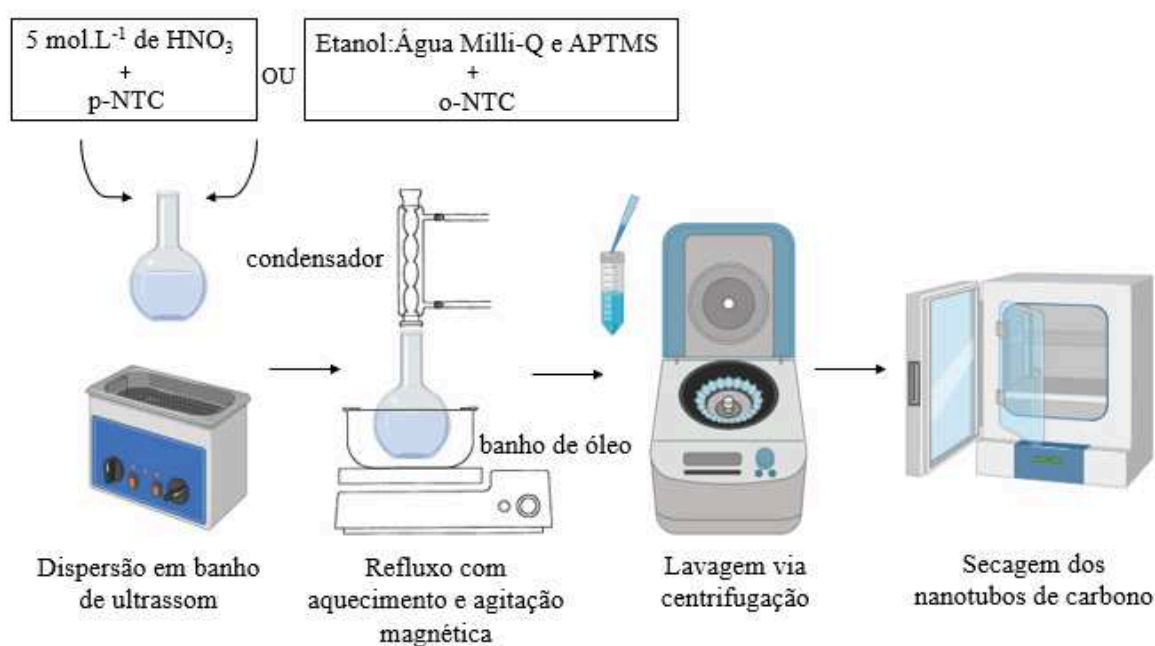
3.3.SILANIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO

O agente silano escolhido para conduzir o processo de funcionalização via silanização foi o de 3-aminopropiltri-metoxi silano (APTMS) da empresa Sigma Aldrich com densidade de 1.027 g.mL⁻¹ a 25 °C e temperatura de ebulição de 91-92 °C.15 mmHg⁻¹.

Para a silanização, 500 mg de nanotubos funcionalizados com ácido nítrico (o-NTC) foram dispersos em uma solução 95:5 de Etanol:Água Milli-Q contendo 200 %m de APTMS em relação a carga de nanotubo de carbono. Um total de três reações foram conduzidas para obtenção total de 1,5 g de NTC silanizados. A dispersão foi realizada por ultrassom seguida de um sistema de refluxo à 70 °C por 4 horas. A lavagem foi realizada com etanol e acetona via

centrifugação, separando os nanotubos da solução. Do mesmo modo, a secagem foi conduzida à 80 °C por 24 horas, e o processo descrito está ilustrado na Figura 14.

Figura 14 – Processo químico utilizado para funcionalização dos NTC.



Fonte: Autora, 2019 (Criada com BioRender.com)

3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO

3.4.1. Espectroscopia Ramam

A espectroscopia Raman é uma análise extremamente importante para caracterização dos NTC. Esta análise permite a obtenção de um espectro a partir da aquisição da radiação espalhada de forma inelástica ao se incidir uma fonte de radiação monocromática em um material ou numa molécula (SALA, 1996 *apud*. ABE, 2014). A diferença dos valores de energia incidente e espalhada pela amostra é característico de cada tipo de ligação química presente. Um espectro Raman característico é adquirido uma vez que a luz espalhada é constituída de diversas frequências. Esta análise é acompanhada de um microscópio confocal, onde o foco do feixe de radiação incidido sobre a amostra analisada é controlado por uma lente objetiva. Uma segunda lente objetiva limita a passagem da luz refletida, permitindo assim a obtenção apenas do sinal proveniente do plano focal (ABE, 2014).

Desse modo, por meio desta análise, é possível observar interações não destrutivas do feixe de fótons com os nanotubos de carbono a partir de bandas espectrais características. A

banda G é um sinal característico do carbono sp^2 , referente à vibração planar das ligações C-C. Quando uma deformação é provocada na rede, essa banda apresenta alterações. O pico central da banda G está localizado em aproximadamente 1582 cm^{-1} . A banda D é um sinal referente a uma desordem na estrutura gráfica, podendo considerar uma porosidade, impurezas ou interações entre as camadas e funcionalizações. O pico central da banda D é em aproximadamente 1352 cm^{-1} . A banda G' ou 2D, situada em $2500\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ é característica de todos os materiais de carbono com ligações sp^2 , sendo decorrente de um processo de segunda ordem de um fônon próximo à camada K no grafeno, ativado em um processo de dupla ressonância (ABE, 2014). A razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) representa a qualidade dos NTC, de modo que quanto mais próximo de um, maiores defeitos estão presentes.

Esta análise foi realizada a fim de caracterizar os nanotubos funcionalizados e o comercial sem funcionalização, objetivando-se visualizar as bandas características e calcular a razão entre as bandas. Espera-se que o processo de oxidação e silanização introduza mais defeitos à rede, resultando em nanotubos com valores mais altos de razão I_D/I_G , uma vez que grupos laterais são adicionados às paredes dos nanotubos. Esta análise foi conduzida no equipamento Renishaw 2000 pertencente ao Laboratório de Materiais (LABMAT) da Universidade Federal de Santa Catarina, com laser de argônio de comprimento de onda $514,5\text{ nm}$ (luz verde), potência do laser de 100% com câmera digital acoplada ao microscópio.

3.4.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A FTIR é uma técnica de espectroscopia baseada na interação da radiação eletromagnética com a matéria a qual é fundamentada nas mudanças de estados de energia vibracionais causados por esta interação na região do infravermelho. A técnica permite a identificação de grupos funcionais em amostras orgânicas e inorgânicas através da absorção da radiação de diferentes frequências, características de vibrações normais moleculares (CANEVAROLO, 2007).

As análises de FTIR foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, com equipamento Marca Shimadzu, modelo IRPrestige-21, no modo de transmissão, com o propósito de comparar os nanotubos comerciais puros (p-NTC), oxidados (o-NTC) e silanizados (Si-NTC). Para a análise, as amostras foram preparadas como pastilhas de KBr. Essa preparação consistiu em misturar brometo de potássio (KBr) à amostra, moer a mistura em almofariz de ágata, e prensar a altas

pressões, formando um disco, o qual é colocado diretamente no suporte de amostras do equipamento FTIR.

O espectro resultante deve permitir a visualização de bandas características das ligações químicas presentes nas superfícies das amostras, sendo um indicativo da eficiência dos processos de modificação superficial aplicados.

3.4.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria consiste em uma técnica de análise térmica na qual a variação da massa da amostra é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. A partir desta análise são conhecidas alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, tais como: desidratação, decomposição, oxidação, combustão, etc. Comumente se utiliza a termogravimetria derivada (DTG) para obter certas informações com maior confiabilidade, como as temperaturas iniciais (T_i) e finais (T_f) das reações de variação de massa, além da determinação da temperatura onde a variação de massa é máxima (T_p), e a visualização de reações sobrepostas, as quais são dificilmente identificadas em curvas TGA (CANEVAROLO, 2007).

A análise TGA foi realizada com o propósito de determinar a faixa de degradação dos nanotubos funcionalizados, buscando observar fenômenos de desacoplamento dos grupos químicos inseridos nas paredes dos NTC, a partir de uma análise comparativa entre NTC funcionalizados e puros. Todas as análises foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, com equipamento Shimadzu – Modelo TGA 50, com temperatura variando de 30 °C a 900 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera oxidativa (fluxo de ar sintético 20 mL.min⁻¹) em panela de platina.

3.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura permite a construção de imagens de alta definição da superfície de amostras a partir da interação da amostra com feixes de elétrons acelerados, os quais são refletidos ou retroespalhados, e coletados pelo detector, sendo exibidos, na taxa de varredura, em um tubo de raios catódicos responsável pela geração da imagem. Os elétrons secundários são gerados pela colisão entre os elétrons incidentes e os elétrons das camadas eletrônicas mais externas da amostra, e são responsáveis pela reprodução da topografia da

amostra. Já os elétrons retroespalhados são gerados em camadas mais profundas e, portanto, apresentam maior energia, estes sofrem influência do número atômico do elemento no qual incidem, de modo que átomos de baixo número atômico possuem menor eletrosfera, e menor poder para retroespalhar os elétrons. Desse modo, imagens geradas somente por elétrons retroespalhados permitem a identificação de regiões com diferentes composições através de uma diferença de contraste. Além disso, ao incidir o feixe de elétrons primário na amostra são gerados também raios X característicos dos elementos no qual incidem. A identificação da energia dos raios X gerados após a incidência de um feixe de elétrons na amostra permite identificar qualitativamente a composição química do material na região de análise, quando é acoplado ao microscópio um detector EDS (Espectroscopia por Energia Dispersiva, do inglês Energy Dispersive Spectroscopy) (MALISKA, 2018).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas utilizando um microscópio de bancada HITACHI TM3030 com filamento de tungstênio e detector EDS, pertencente ao Laboratório de Materiais Cerâmicos e Compósitos (CERMAT) da Universidade Federal de Santa Catarina. As amostras de NTC puro e funcionalizados foram recobertas com ouro e analisadas com potencial de aceleração de 15 kV, para visualizar sua morfologia e composição atômica via EDS.

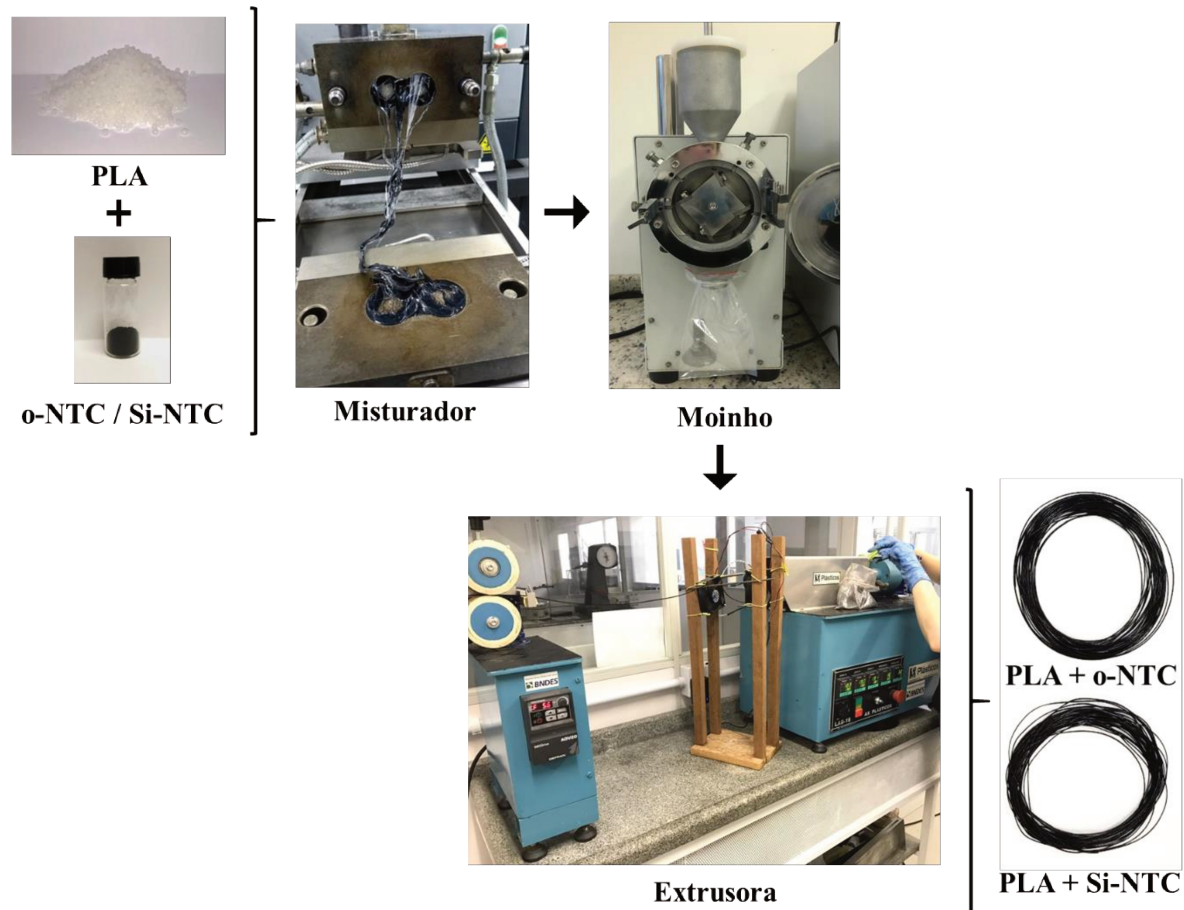
3.5.PROCESSAMENTO DOS NANOCOMPÓSITOS E PRODUÇÃO DOS FILAMENTOS

A Figura 15 apresenta um fluxograma das etapas de produção dos filamentos nanocompósitos. O PLA passou por um processo prévio de secagem a 80 °C por 4 horas e foi então adicionado em um misturador interno do fabricante HAAKE™ ThermoScientific PolyLab QC, sendo processado à 200 °C com rotação de 50 rpm por dois minutos até a adição de 0,5 %m de NTC já no polímero em estado fundido. A mistura foi processada por mais 13 minutos sob as mesmas condições de processamento. Para cada mistura foram produzidos um total de 60 g do material. O material nanocompósito que sai do misturador é solidificado e seguiu para um processo de moagem em um moinho de facas (tipo Willy do fabricante Marconi) para obtenção de grânulos finos (aproximadamente 40 %m de partículas em torno de 1180 µm – 850 µm, e 60 %m de partículas menores que 850 µm.), destinados ao processo de extrusão, já com a composição polímero-carga desejada (PLA/0,5 %m de NTC).

Os filamentos foram produzidos em uma extrusora monorosca do fabricante AX Plásticos, Modelo Lab 16, alimentada com os grânulos resultantes da moagem. A temperatura de processamento foi de 195 °C na zona 1 da rosca e 190 °C nas zonas 2 e 3, com rotação de

16 rpm. A matriz de extrusão utilizada possui bico de extrusão com diâmetro de 3 mm, permitindo a obtenção de filamentos com diâmetro médio de 1,75 mm. Um sistema de resfriamento por ar foi adaptado para garantir a solidificação adequada do filamento.

Figura 15 - Fluxograma das etapas de produção dos filamentos nanocompósitos.



Fonte: Autora, 2019.

3.6. CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

3.6.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

Os nanocompósitos obtidos após mistura foram caracterizados por análise termogravimétrica a fim de determinar a influência dos processos de oxidação ácida e silanização na resistência térmica do nanocompósito final, comparando com resultados prévios de análises do PLA+p-NTC realizados por Farias (2019). As análises foram realizadas no equipamento Shimadzu – Modelo TGA 50 pertencente a Central de Análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, com faixa de temperatura de 30°C a 900°C e taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera oxidativa (fluxo de ar sintético 20 ml/min) em panela de platina.

3.6.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria exploratória diferencial é uma técnica que parte da diferença de temperatura entre a amostra e uma referência, a medida em que estas são aquecidas por uma única fonte e a temperatura é medida por termopares de contato. A variação de temperatura é proporcional à diferença nos fluxos de calor associado com as transições de entalpias, de modo que a curva resultante desta análise apresenta variações no fluxo de calor com a temperatura quando uma reação/transição ocorre, permitindo identificar reações exotérmicas e endotérmicas (CANEVAROLO, 2007).

Os nanocompósitos obtidos após mistura foram analisados por DSC, com equipamento modelo Q 2000 do fabricante TA pertencente ao Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos e Materiais Moleculares (Labcristais) da Universidade Federal de Santa Catarina. A análise foi conduzida com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C.min⁻¹, na faixa de temperatura de 25 °C à 225 °C, com o propósito de determinar temperaturas de transições características de materiais poliméricos, tais como a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m) e temperatura de cristalização (T_c), além de permitir a visualização de fenômenos como cristalização à frio e possibilitar a determinação do grau de cristalinidade do material (χ_c). A Equação 1 permite o cálculo da cristalinidade do material na ausência de cristalização a frio, por meio da razão entre a entalpia de fusão observada na análise (ΔH_m) e a entalpia de fusão do polímero 100% cristalino (ΔH_m^{*}), considerando a fração em massa do polímero presente no compósito (ϕ). Da mesma forma, a Equação 2 permite a obtenção da cristalinidade para materiais que apresentam cristalização a frio, considerando a entalpia deste fenômeno no cálculo (ΔH_{cf}) (HARRIS, 2008 *apud* LEAL, 2015; LIZUNDIA, 2012) O valor de entalpia de fusão para o PLA 100% cristalino mais utilizado na literatura é de 93,0 J/g (GORDOBIL *et al.*, 2014).

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^* \phi} \cdot 100 \quad (\text{Equação 1}) \quad X_c = \frac{\Delta H_m + \Delta H_{cf}}{\Delta H_m^* \phi} \cdot 100 \quad (\text{Equação 2})$$

3.6.3. Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP)

A microscopia óptica de luz polarizada permite a visualização do fenômeno de cristalização a partir do surgimento e crescimento de núcleos que dão origem aos esferulitos. Um esferulito consiste em um agregado de regiões cristalinas de alinhamento preciso, as quais estão entremeadas por regiões amorfas compostas por moléculas com orientação aleatória

(CALLISTER; RETHWISCH, 2012). Na morfologia de um esferulito, as regiões cristalinas se organizam em lamelas de cadeias dobradas e se estendem radialmente para fora a partir de um único núcleo, resultando em um formato aproximadamente esférico (MANRICH, 2005). Esta visualização torna-se possível a partir do fenômeno da birrefringência, uma vez que a orientação molecular causa diferença de caminhos óticos dos feixes de luz que atravessam o material por diferentes direções cristalográficas. Desse modo, os polarizadores cruzados recombina estes feixes por interferência e resulta em padrões de cruz de malta, representativos dos esferulitos.

Esta análise foi realizada nas amostras após mistura com o propósito de identificar as influências dos processos de funcionalização dos NTC nos aspectos de cristalização do material. As análises dos nanocompósitos produzidos (PLA+o-NTC e PLA+Si-NTC) foram conduzidas com o equipamento Olympus Bx53, câmera DP73 pertencente ao Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos e Materiais Moleculares (Labcristais) da Universidade Federal de Santa Catarina. Primeiramente as amostras foram aquecidas de 30 °C a 200 °C com taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, seguida de resfriamento a uma taxa de 10 °C.min⁻¹, onde pôde-se observar o fenômeno de cristalização do material. As fotomicrografias foram realizadas com aumento de 200X.

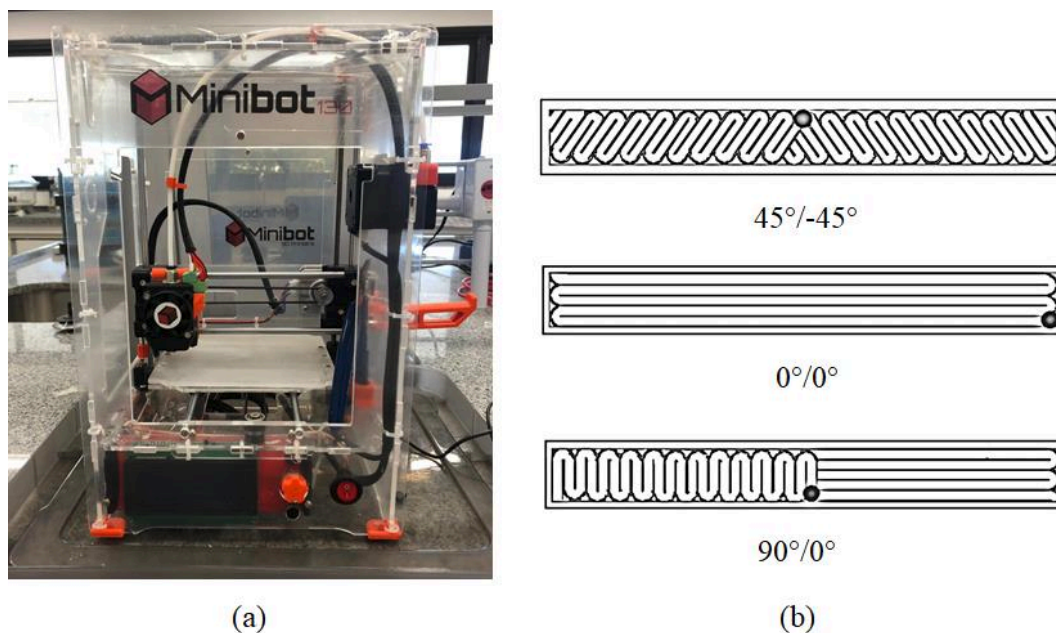
3.7.IMPRESSÃO 3D DOS CORPOS DE PROVA

As impressões via FFF dos corpos de prova foram realizadas com o propósito de analisar a viabilidade da aplicação dos diferentes filamentos produzidos neste processo de manufatura. Portanto, todo o processo de FFF foi acompanhado detalhadamente para identificar eventuais complicações e vantagens do processamento de cada peça, considerando as particularidades do material processado. A análise foi também complementada pela avaliação do aspecto final dos corpos de prova impressos.

A impressão de peças foi realizada em uma máquina FFF Minibot 130 (Figura 16a) pertencente ao Laboratório Interdisciplinar do Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN) da Universidade Federal de Santa Catarina. Foram impressas peças no formato de paralelepípedos com dimensões de 50 x 5 x 2 mm utilizando bico de impressão em inox com diâmetro de 0,8 mm, plataforma de impressão sem aquecimento, velocidade de impressão de 45 mm/s, temperatura de impressão de 200 °C, preenchimento da peça 100% e altura das camadas de 0,1 mm. Demais parâmetros de impressão estão apresentados na Tabela 6 no Apêndice A. Para cada grupo de amostras (PLA+o-NTC e PLA+Si-NTC) foram realizadas impressões em três diferentes angulações (45 °/-45 °, 0 °/0 ° e 90 °/0 °), como ilustra

esquemáticamente a Figura 16b. Deste mesmo modo, haviam sido impressas as amostras de PLA+p-NTC por Farias (2019). Para evitar empenamento da peça, uma camada inicial lateral de 4 mm (skirt) foi depositada ao redor da peça.

Figura 16 - (a) Impressora FFF Minibot e (b) Angulações de impressão realizadas.



Fonte: Autora, 2019.

3.8. CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA IMPRESSOS

3.8.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As peças produzidas via FFF foram analisadas por MEV para visualização detalhada da qualidade das amostras e das características da impressão, como adesão entre as camadas. As fraturas das amostras também foram analisadas. Para essa análise, foi realizada fratura criogênica das peças, com nitrogênio líquido, e todas as peças receberam recobrimento de ouro. As imagens foram realizadas utilizando um microscópio de bancada HITACHI TM3030, com potencial de aceleração de 15 kV.

3.8.2. Análise Dinâmico-mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica permite a caracterização de polímeros através da detecção dos processos de relaxação, macroscópicos e moleculares. Nesta análise o material é solicitado através da aplicação de uma tensão senoidal dentro do seu limite de elasticidade linear, ao mesmo tempo em que é aquecido (CANEVAROLO, 2007). Devido suas propriedades de

viscoelasticidade, sob estas condições, o material polimérico responde às solicitações de modo elástico e viscoso simultaneamente. A técnica fornece, como resposta, informações individuais do módulo elástico ou de armazenamento (E'), módulo de dissipação viscosa ou de perda (E'') e do amortecimento mecânico, atrito interno ou tangente de perda ($\tan \delta = E''/E'$) (CANEVAROLO, 2007).

As análises de DMA foram conduzidas nas peças impressas com equipamento Netzsch modelo DMA 242 pertencente ao Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Compósitos (POLICOM) da Universidade Federal de Santa Catarina, utilizando uma faixa de temperatura de 30 °C a 100 °C, taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, com uma frequência de 1 Hz, amplitude de 50 µm, no modo *dual cantilever*, onde as duas extremidades da amostra são fixadas e um esforço de flexão é aplicado no centro. O propósito desta análise é determinar com maior exatidão a temperatura de transição vítrea dos materiais produzidos, e analisar comparativamente o comportamento dinâmico-mecânico dos compósitos com nanotubos funcionalizados PLA+o-NTC e PLA+Si-NTC, correlacionando os resultados obtidos para amostras de PLA+p-NTC anteriormente produzidas por Farias (2019).

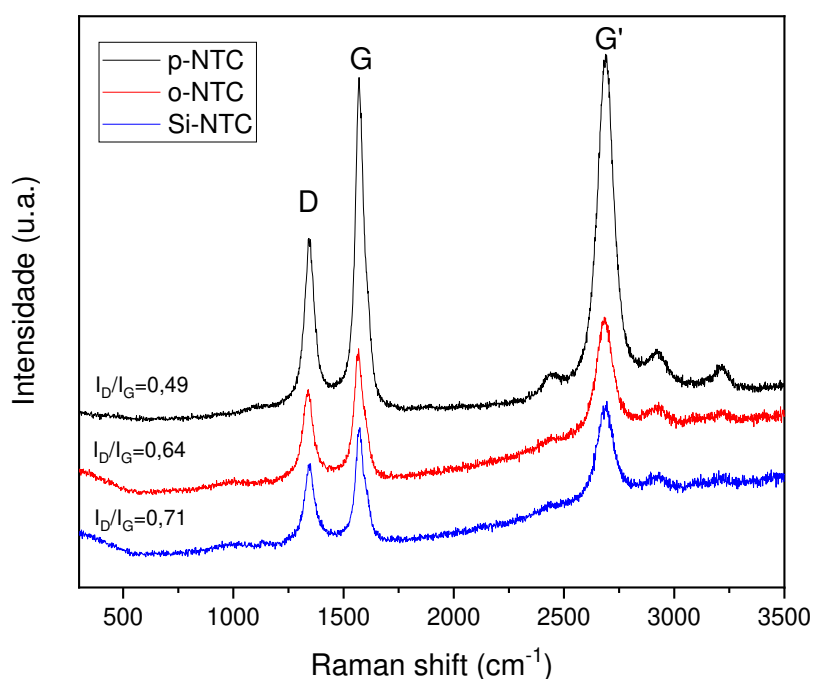
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO

4.1.1 Espectroscopia Raman

A Figura 17 apresenta os espectros obtidos por espectroscopia Raman das amostras de nanotubos de carbono puros (p-NTC), oxidados após tratamento ácido (o-NTC) e silanizados (Si-NTC). Observa-se que as três amostras apresentaram as bandas características de NTC: a banda D ($\sim 1340\text{ cm}^{-1}$) que representa defeitos nos NTC devido a desordens estruturais resultantes da hibridização de carbonos sp^3 ; a banda G ($\sim 1570\text{ cm}^{-1}$) referente a estrutura cristalina dos NTC, sendo atribuída a vibração planar de carbonos hibridizados sp^2 ; e a banda G' ($\sim 2680\text{ cm}^{-1}$) também característica de ligações sp^2 (ABE, 2014).

Figura 17 - Espectros Raman dos nanotubos puros (p-NTC), oxidados (o-NTC) e silanizados (Si-NTC) (Laser de argônio, comprimento de onda de 514,5 nm).



Fonte: Autora, 2019.

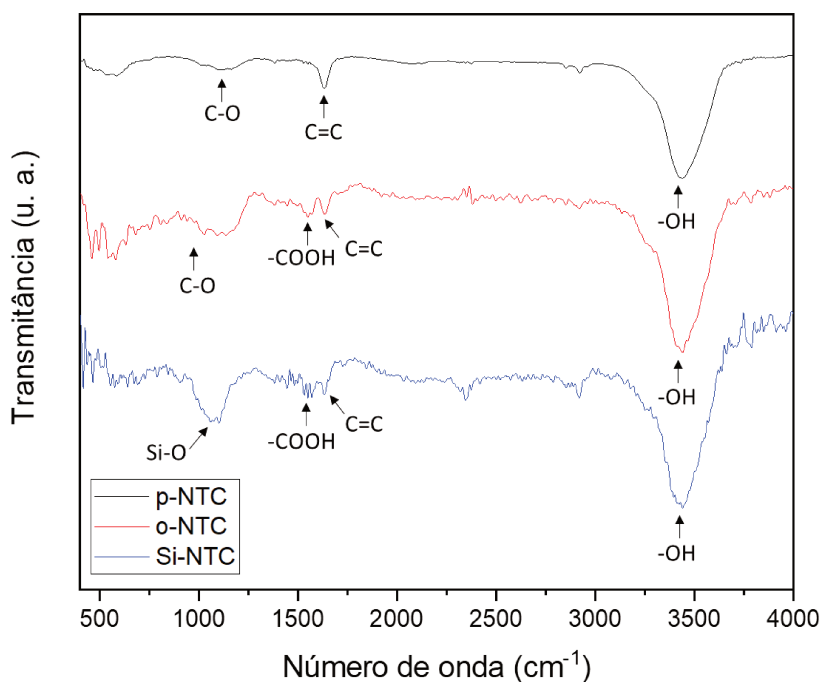
A intensidade das bandas D e G foi determinada a partir do cálculo da integral das curvas correspondentes a cada banda, possibilitando a determinação da razão das intensidades (I_D/I_G), a qual pode ser utilizada para determinar a qualidade das amostras. De modo geral, uma baixa razão I_D/I_G é indicativa de um maior grau de grafitação para os NTC, i. e. com uma menor presença de defeitos estruturais (ZHAO, 2010 *apud* MEZALIRA; BRON, 2013). A razão I_D/I_G

para a amostra de p-NTC foi 0,49. Já para os NTC funcionalizados, a razão I_D/I_G aumentou para 0,64 e 0,71, para o o-NTC e Si-NTC respectivamente. Esse aumento do I_D/I_G observado nos NTC funcionalizados indica que os processos de modificação superficial empregados introduziram defeitos à rede, pela inserção de novos grupos funcionais. O maior I_D/I_G para o Si-NTC em comparação com o o-NTC, pode estar relacionado com a adição de grupos químicos maiores, que perturbam ainda mais a estrutura cristalina, referentes as ligações estabelecidas entre as moléculas do agente de silanização utilizado e os grupos químicos adicionados anteriormente na oxidação. Este resultado pode ser um indicativo da eficiência do processo de silanização empregado.

4.1.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 18 apresenta os espectros obtidos na análise de FTIR. A identificação dos grupos funcionais foi possível com base em valores de vibração expressos na literatura. A análise permitiu observar que as amostras de nanotubos puros apresentaram a vibração característica ($\sim 3440\text{ cm}^{-1}$) da presença de grupos (-OH) isolados e/ou em grupos carboxílicos (CHIU *et al.*, 2013; LIBRETEXTS, 2014). Esta banda, no entanto, está possivelmente relacionada com a técnica empregada na preparação da amostra, uma vez que pastilhas de KBr absorvem umidade com facilidade, resultando na detecção de grupos (-OH) no espectro. Após a funcionalização via oxidação ácida e via silanização, essa vibração (-OH) também foi observada. Segundo a literatura, as vibrações com números de onda em torno de 1630 cm^{-1} são decorrentes de ligações (C=C) aromáticas e insaturadas (CHIU *et al.*, 2013; MASHHADZADEH; FERREIDON; AHANGARI, 2017; WANG *et al.*, 2019). As vibrações em 1120 cm^{-1} são características da ligação (C-O), enquanto em 1550 cm^{-1} encontram-se as vibrações de (-COOH) (CHIU *et al.*, 2013; LIBRETEXTS, 2014). O processo de oxidação leva ao surgimento da banda (-COOH) pela incorporação destas carboxilas na superfície dos NTC (SCHEIBE; BOROWIAK-PALEN; KALENCZUK, 2010). O espectro dos nanotubos após silanização mostrou-se semelhante ao dos nanotubos oxidados, com exceção da presença de uma banda evidente em 1080 cm^{-1} característica da ligação (Si-O) (MASHHADZADEH; FERREIDON; AHANGARI, 2017; NIKJE e YAGHOUBI, 2014). As pequenas bandas observadas em 2345 cm^{-1} são características do modo de vibração de CO_2 em fase gasosa, presente na atmosfera, sendo proveniente das condições na qual foram realizadas as análises (SCHÄDLE; PEJCIC; MIZAIKOFF, 2016).

Figura 18 - Espectros FTIR dos nanotubos puros (p-NTC), oxidados (o-NTC) e silanizados (Si-NTC).



Fonte: Autora, 2019.

4.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica permitiu avaliar a estabilidade térmica e aspectos da decomposição dos nanotubos funcionalizados, analisando comparativamente aos nanotubos puros. A Figura 19 apresenta os resultados comparativos das análises pelas curvas TGA (19a) e respectivas derivadas DTG (19b) das amostras de p-NTC, o-NTC e Si-NTC. Na Tabela 3 estão apresentados os valores de T_{onset} e T_{endset} retirados das curvas de TGA e os valores de temperatura inicial (T_i), temperatura no pico (T_p) e temperatura final (T_f) retirados das curvas de DTG.

Na Figura 19 e nos dados apresentados na Tabela 3, observa-se que os p-NTC apresentaram-se estáveis até aproximadamente 440 °C quando deu-se início ao processo de degradação dos mesmos. Esse processo de degradação (segundo valores retirados da curva DTG), é finalizado em torno de 690 °C. A massa residual de aproximadamente 4,4% é, possivelmente, decorrente da presença de impurezas metálicas e óxidos provenientes dos catalisadores e substrato utilizados na síntese dos nanotubos de carbono comerciais (SCHEIBE; BOROWIAK-PALEN; KALENCZUK, 2010).

Os o-NTC apresentaram dois estágios de degradação identificados na curva de DTG. O primeiro com início em 530 °C e finalizando em 604 °C, onde tem-se a maior perda de massa, cerca de 71,0% segundo a TGA, referente a degradação da estrutura dos NTC, a qual ocorreu em uma taxa de degradação mais elevada se comparada a degradação dos p-NTC. O segundo estágio se dá início em 604 °C e finaliza em 670 °C, com a perda de 17,2%. Este último estágio de degradação pode estar relacionado à degradação de NTC com menos impurezas, mais estáveis termicamente. Avilés *et al.* (2009) propõe que uma purificação dos NTC pode ser observada após oxidação ácida a partir de uma queda mais brusca na TGA, como observado para os o-NTC. Uma queda menos brusca, como a apresentada por p-NTC, estaria relacionada a presença de mais impurezas.

Apesar de não identificado na DTG a amostra de o-NTC apresentou inicialmente uma perda de massa de aproximadamente 8,3% entre 220 °C e 537 °C observada na TGA, que pode ser correspondente a descarboxilação de grupos carboxílicos e hidroxílicos inseridos nas paredes dos NTC após oxidação (WANG *et al.*, 2019).

Para os o-NTC o percentual de massa residual cai para 3,5%, sugerindo que o tratamento de oxidação ácida leva a uma possível purificação dos NTC, reduzindo a quantidade das impurezas metálicas provenientes dos catalisadores (SCHEIBE, BOROWIAK-PALEN e KALENCZUK, 2010).

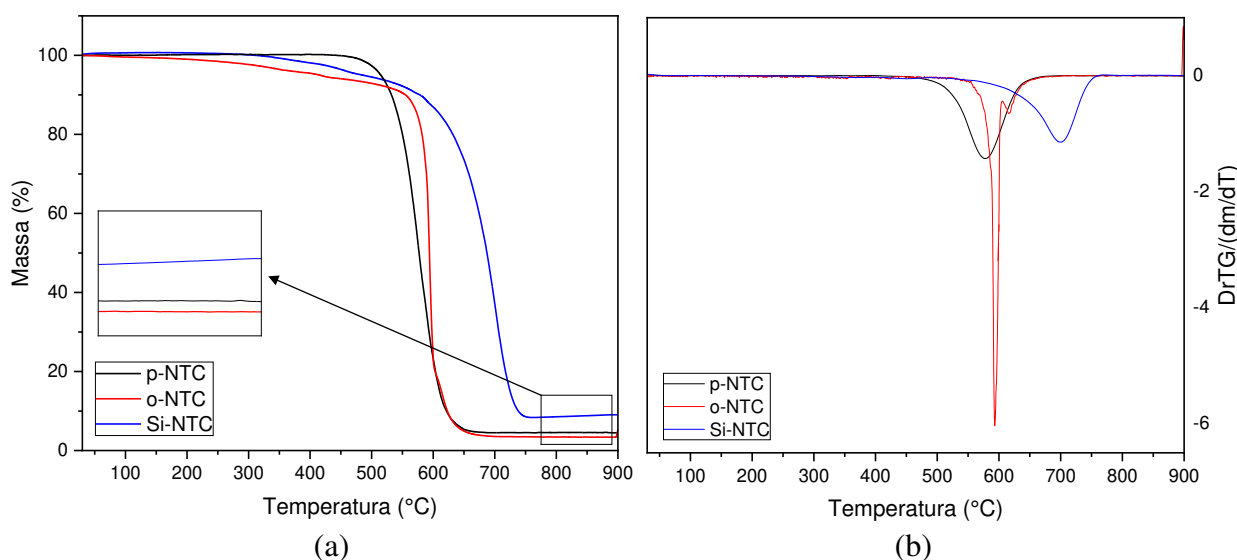
Para os Si-NTC foi observado apenas um estágio de degradação na DTG, iniciando em 540 °C e finalizando em 775 °C, com uma perda de massa de 86,8%, possivelmente referente à degradação das estruturas dos NTC. Do mesmo modo que na análise do o-NTC, apesar de não estar representada como pico na curva DTG, nota-se uma perda de massa inicial pela TGA referente à 4,5%, iniciando em 315 °C e finalizando em 480 °C. Segundo a literatura, esta degradação inicial pode ter influência da vaporização de produtos de condensação dos silanos que não reagiram com a superfície dos nanotubos (PALIMI *et al.*, 2014), ou ainda da degradação da cadeia carbônica presente nas moléculas do agente silano acoplado às paredes dos nanotubos (AVILÉS *et al.*, 2013). Para o Si-NTC foi observado um aumento significativo do percentual de massa residual em relação ao o-NTC, representando 8,7% da massa total analisada. Segundo Scheibe e colaboradores (2010), isto pode ser atribuído ao silício que é estável a alta temperatura e permaneceu após a análise termogravimétrica.

Comparando as três curvas de TGA observa-se que os Si-NTC apresentaram a perda de massa relacionada a degradação efetiva das estruturas dos NTC, em temperaturas mais elevadas em comparação com os p-NTC e o-NTC, levantando a hipótese de que a estrutura do nanotubo

torna-se termicamente mais resistente após a incorporação de silano. Esta observação torna-se mais evidente ao comparar as temperaturas de degradação no pico da DTG (T_p) para as três amostras, representativa da maior taxa de degradação. O aumento da resistência térmica após a silanização de NTC também foi observado por Scheibe e colaboradores (2010) que relacionaram este comportamento com a formação de uma camada de aminosilano acoplada as paredes dos NTC. Avilés *et al.* (2013) observaram o efeito do aumento da resistência térmica de NTCPM após a silanização com diferentes proporções do agente MPS (de 3,5 %m a 1000 %m). A análise de diferentes concentrações levou a conclusão de que existe um limite de proporção de silano em relação à carga de NTC, que condiciona a incorporação efetiva de silano às paredes dos NTC. Segundo o estudo de Avilés *et al.*, o percentual limite foi de 200 %m em relação à carga, sendo que acima dessa proporção reações de condensação entre moléculas de silano tornam-se predominantes, diminuindo a formação de ligações com a superfície dos NTC (AVILÉS *et al.*, 2013). Desse modo, segundo a literatura, um processo de silanização eficiente leva à formação de uma camada de aminosilano que dificulta a difusão de calor nos NTC resultando em um sistema termicamente mais estável, como o observado nos resultados deste trabalho.

Importante salientar que até 200 °C, i.e. temperatura máxima de processamento do nanocompósito, nenhuma perda de massa significativa foi observada para todas as amostras, indicando que os grupos adicionados nos processos de funcionalização permanecem acoplados às superfícies dos NTC.

Figura 19 – Curva (a) TGA e (b) derivada DTG das amostras p-NTC, o-NTC e Si-NTC.



Fonte: Autora, 2019.

Tabela 3 - Temperaturas características obtidas das curvas de TGA (T_{onset} e T_{endset}) e DTG (T_i , T_p , T_f) dos NTC.

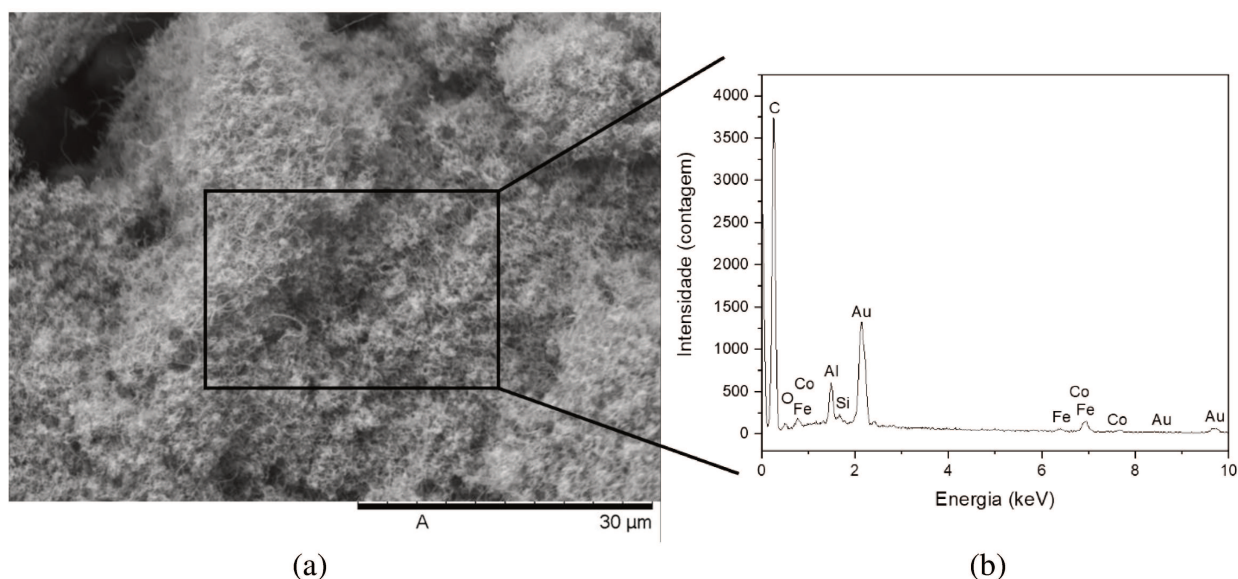
	1° estágio					2° estágio		
	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	T_i (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	T_i (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)
p-NTC	529	620	440	575	690	-	-	-
o-NTC	584	634	530	592	604	604	616	670
Si-NTC	632	732	540	702	775	-	-	-

Fonte: Autora, 2019.

4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

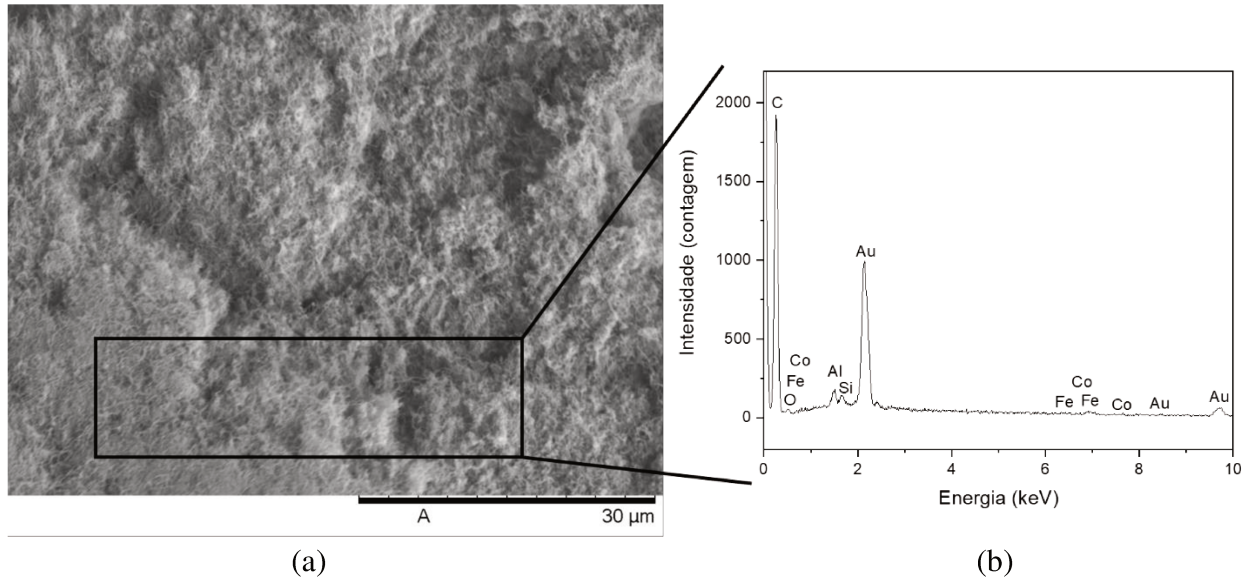
As Figuras 20, 21 e 22 apresentam as micrografias obtidas por MEV e o espectro EDS obtido das amostras p-NTC, o-NTC e Si-NTC, respectivamente. Comparativamente, observa-se que, após os processos de funcionalizações realizados, a morfologia dos nanotubos parece permanecer inalterada, observando-se igualmente para todas as amostras, um “emaranhado” de pequenas estruturas tubulares.

Figura 20 – (a) MEV da amostra p-NTC e (b) espectro EDS obtido.



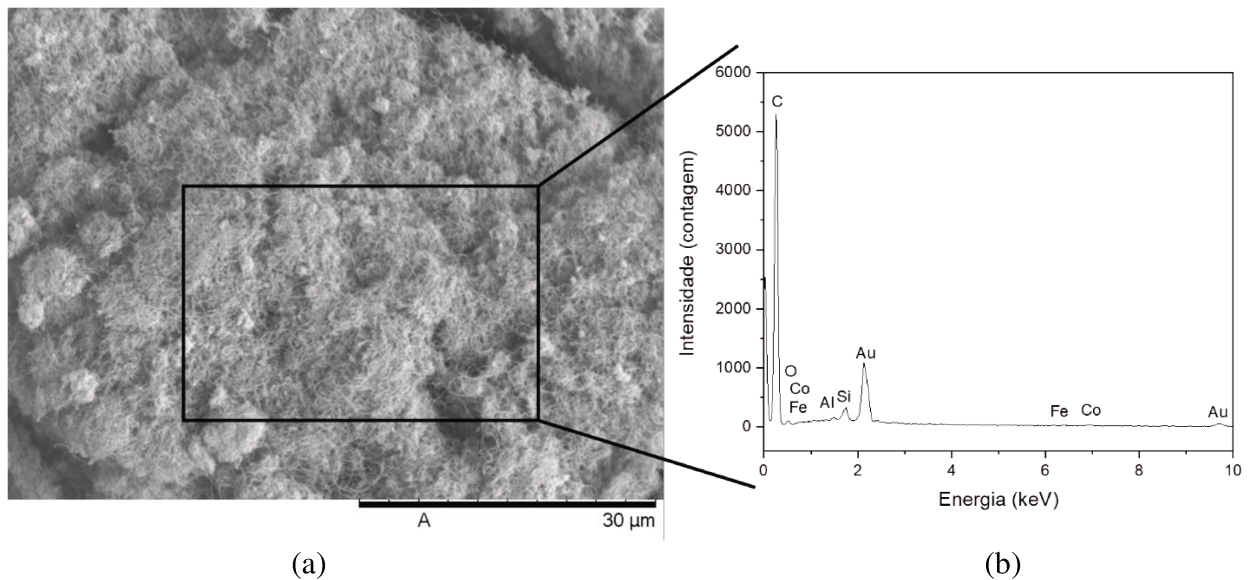
Fonte: Autora, 2019.

Figura 21 - MEV da amostra o-NTC e (b) espectro EDS obtido.



Fonte: Autora, 2019.

Figura 22 - MEV da amostra Si-NTC e (b) espectro EDS obtido.



Fonte: Autora, 2019.

A Tabela 4 apresenta os valores de percentuais em massa dos elementos identificados na análise EDS para os três tipos de nanotubos analisados. Ressalta-se que a presença de Ouro (Au) foi desconsiderada por serem átomos provenientes do recobrimento realizado para análise, e não da composição real das amostras.

Tabela 4- Percentuais em massa de elementos identificados nas análises EDS das amostras p-NTC, o-NTC e Si-NTC.

Elemento (%m)	p-NTC	o-NTC	Si-NTC
Carbono	82,919	89,593	91,499
Oxigênio	4,297	5,103	5,105
Cobalto	8,169	2,937	1,152
Alumínio	3,096	1,575	0,358
Ferro	1,470	0,780	0,606
Silício	0,049	0,011	1,281

Fonte: Autora, 2019.

Os percentuais relativos aos átomos de carbono (C), oxigênio (O) não devem ser considerados para esta análise, pois a técnica não é confiável para análise de elementos muito leves, além disso tem-se uma influência do ambiente na identificação destes átomos, que mesmo sendo uma análise realizada em vácuo, pode ter facilmente moléculas adsorvidas na amostra. Os resultados indicaram a presença de impurezas como ferro (Fe) e cobalto (Co) provenientes dos catalizadores metálicos utilizados para síntese dos NTC, e alumínio (Al) referente à da alumina (Al_2O_3) utilizada como substrato, base para o crescimento de nanotubos pelo método CVD. Segundo a literatura, o tratamento ácido de NTC atua como um processo de purificação, levando a uma redução das impurezas metálicas presentes e de carbono amorfo (SHIRAZI, 2011). Apesar da análise de EDS ter caráter qualitativo, os resultados apresentados na Tabela 4 sugerem uma tendência na diminuição dos percentuais em massa de elementos de impurezas presentes nas amostras. Durante a análise foi realizada uma busca manual pela quantificação do Silício (Si) nas amostras p-NTC e o-NTC, a qual apresentou-se muito baixa, praticamente inexistente. Enquanto para a amostra de Si-NTC, a análise identificou automaticamente a presença de um percentual considerável de silício, podendo ser um indicativo de um processo de silanização eficiente.

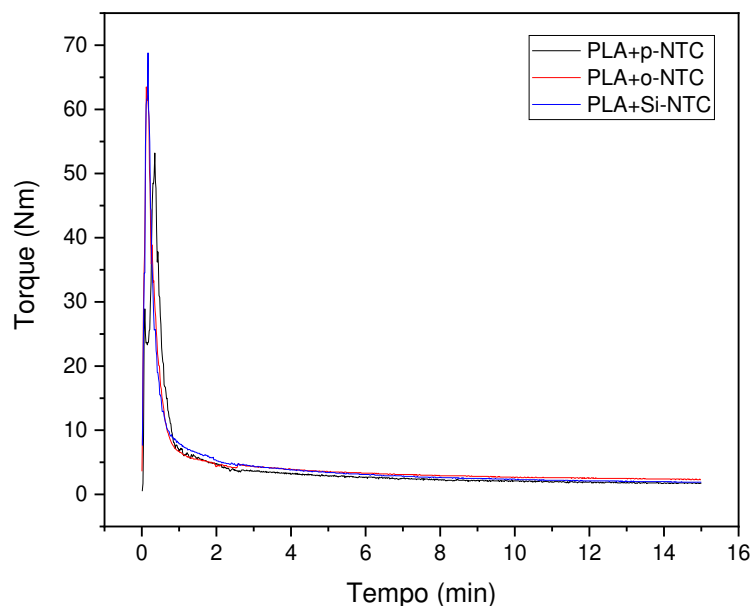
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

4.2.1 Reometria de Torque das Misturas

O misturador interno utilizado na produção das misturas de PLA e NTC para obtenção dos nanocompósitos consiste em um reômetro de torque que possibilita o controle da mistura durante seu processamento, fornecendo informações como: temperatura do processo, torque necessário para misturar os componentes do nanocompósito, energia e tempo de mistura.

O torque está relacionado com a taxa de consumo de energia mecânica fornecida pelo motor e transmitida ao material através dos rotores. Desse modo, uma curva relativa ao torque em função do tempo pode ser obtida a partir dos valores de cada mistura registrados no reômetro de torque, a qual está apresentada na Figura 23, referente as misturas dos nanocompósitos PLA+p-NTC, PLA+o-NTC e PLA+Si-NTC.

Figura 23- Reometria de torque para as misturas de PLA+p-NTC, PLA+o-NTC e PLA+Si-NTC.



Fonte: Autora, 2019.

Considerando que o torque e a viscosidade grandezas diretamente proporcionais, torna-se possível analisar comparativamente e de modo indireto, a viscosidade das misturas a partir do torque necessário para manter a velocidade de rotação constante no processo (PADILHA JR.; ZARD, 2010 apud. KUESTER, 2013).

Nas curvas apresentadas na Figura 23 observa-se que inicialmente o torque necessário para o processo de mistura é alto o que indica uma alta viscosidade do material pela inserção dos pellets de PLA. Com a plastificação e início da fusão o torque decai abruptamente. Após 2 minutos de mistura e permanência na temperatura de 200 °C, são adicionados os NTC, e nota-se que a quantidade de NTC adicionados não provoca efeito significativo na viscosidade do sistema naquele momento, pois nenhum aumento no torque é evidenciado. Após a completa fusão e homogeneização da mistura o torque atinge um valor constante devido à dispersão e distribuição da carga de NTC na matriz polimérica.

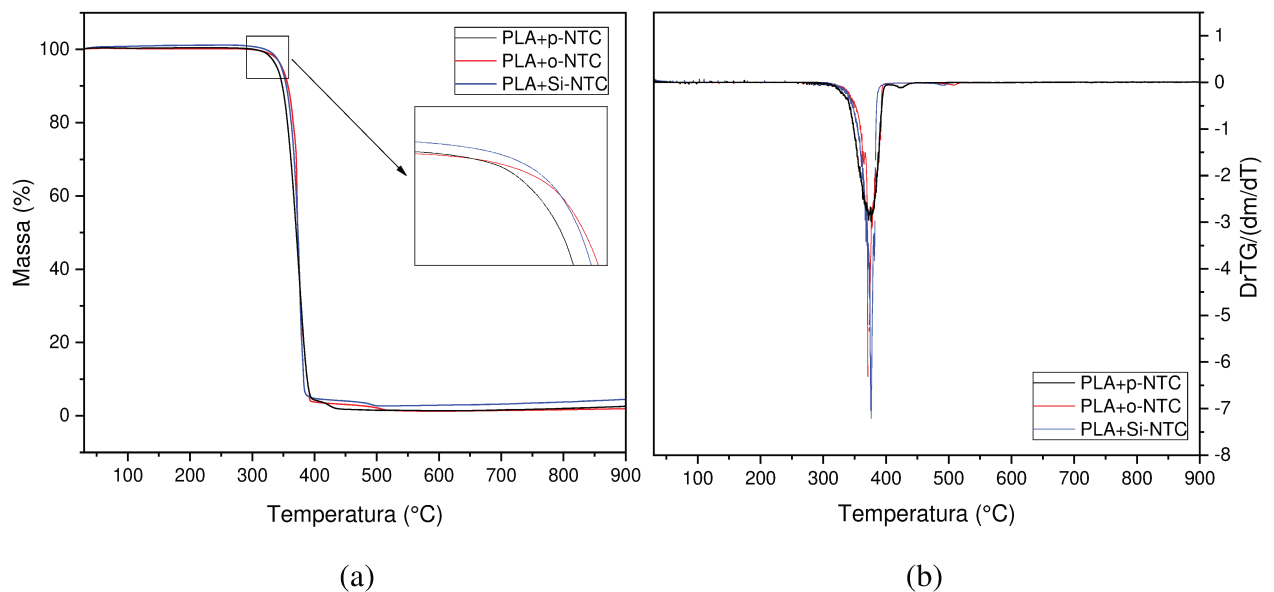
De modo geral, nota-se uma grande proximidade dos valores de torque final para as três misturas, correspondendo a uma viscosidade muito semelhante após homogeneização.

4.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas de TGA e DTG dos compósitos produzidos neste trabalho (PLA+o-NTC e PLA+Si-NTC), bem como do compósito de PLA+p-NTC de Farias (2019), para fins comparativos, estão apresentadas na Figura 24a e 24b, respectivamente.

Segundo a literatura a temperatura de degradação do PLA em atmosfera oxidativa ocorre em uma faixa entre 300 - 400 °C (AURAS; HARTE; SELKE, 2004) e, portanto, a análise termogravimétrica dos nanocompósitos após mistura permite observar que a adição de NTC pouco altera a resistência à degradação do PLA em atmosfera de ar sintético

Figura 24 - Curvas (a) TGA e (b) DTG das amostras de PLA+p-NTC, PLA+o-NTC e PLA+Si-NTC.



Fonte: Autora, 2019.

A partir da curva de TGA apresentada na Figura 24a, nota-se que os compósitos PLA+o-NTC e PLA+Si-NTC apresentaram uma degradação levemente mais tardia em relação ao PLA+p-NTC. Chiu *et al.* (2013) fez uso do parâmetro T_{d5} como sendo um indicativo da resistência térmica de um compósito PLA+NTC, relativo à temperatura na qual se observa uma perda de massa inicial de 5%. A Tabela 5 apresenta as temperaturas características resultantes da análise, sendo T_{d5} , T_{onset} e T_{endset} retirados da TGA (Figura 24a) e T_i , T_p e T_f retirados da DTG (Figura 24b).

Tabela 5 - Temperaturas características retiradas das curvas de TGA e DTG das amostras.

	T_{d5} (°C)	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	T_i (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)
PLA + p-NTC *	340	348	393	280	376	408
PLA + o-NTC	348	360	390	290	370	405
PLA + Si-NTC	347	356	383	300	375	412

*Dados obtidos por Farias (2019).

Fonte: Autora, 2019.

No trabalho de Chiu *et al.* (2013) a adição de NTC puro na matriz de PLA resultou em menor T_{d5} , isto é, antecipou a perda de massa em relação a temperatura quando comparado a matriz de PLA puro. Este fenômeno foi associado a uma fraca interação interfacial carga-matriz. Como pode ser observado na curva da TGA e nos resultados apresentados na Tabela 5, nesse trabalho a adição dos nanotubos funcionalizados provocou um aumento de 7-8 °C no valor de T_{d5} , podendo ser um indicativo de uma boa interação interfacial carga-matriz.

4.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O comportamento térmico dos compósitos produzidos foi analisado via DSC. A primeira corrida de aquecimento apresenta forte influência das etapas anteriores de processamento dos materiais, portanto, um primeiro aquecimento foi realizado para todas as amostras com o intuito de apagar o histórico térmico do material. O objetivo desta análise foi avaliar a influência das reações de funcionalização empregadas nos NTC, e não as influências do processamento do material, por este motivo, este primeiro aquecimento foi desconsiderado.

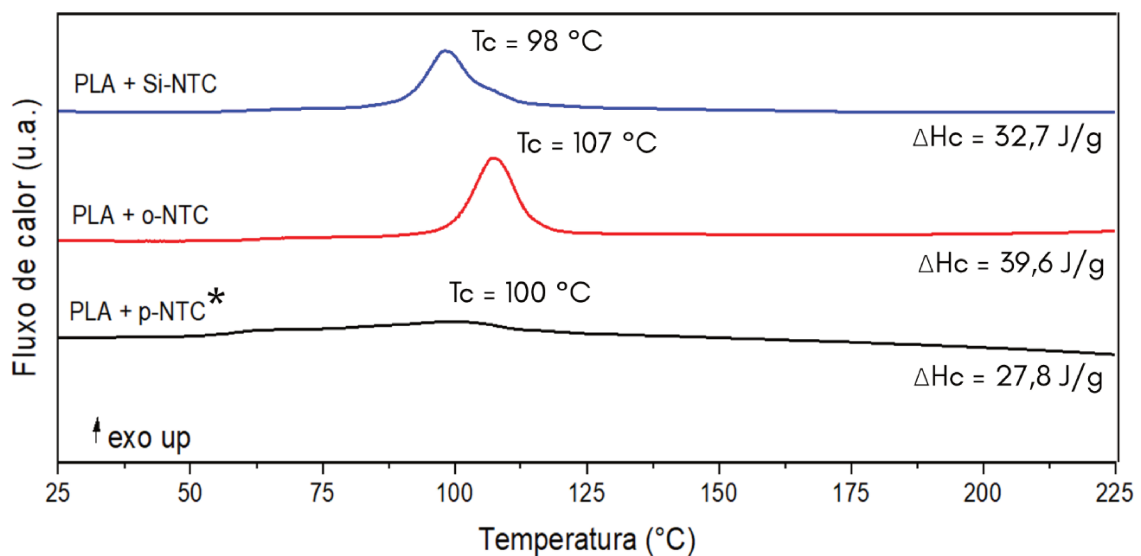
A Figura 25 apresenta a corrida do primeiro resfriamento realizado para cada amostra a partir da fusão. Farias (2019) observou que durante o resfriamento, as amostras de PLA puro e de PLA+p-NTC apresentaram picos de cristalização muito pequenos não bem definidos, o que indica que a taxa de resfriamento aplicada (10 °C.min⁻¹) foi muito alta, impedindo uma

cristalização significativa do material. Entretanto, para as amostras de PLA+o-NTC e PLA+Si-NTC podem ser observados picos de cristalização evidentes, indicando que o fenômeno ocorreu de modo mais efetivo, mesmo sob a mesma taxa e condições de resfriamento.

Essa diferença de comportamento, sugere que os NTC funcionalizados atuam como agentes nucleantes de cristalização mais efetivos do que os nanotubos não funcionalizados.

Nota-se que as amostras de PLA+Si-NTC apresentaram o pico de cristalização em temperaturas inferiores (98 °C) quando comparado ao PLA+o-NTC (107 °C). Essa cristalização mais lenta pode estar associada a influência da interação do PLA com as moléculas de aminosilano acopladas a superfície dos NTC, os quais podem atuar como um grupo volumoso que tendem a dificultar, localmente nas regiões de interface, a mobilidade das cadeias poliméricas no arranjo para a cristalização.

Figura 25 - Curvas de resfriamento a partir da fusão obtida por DSC para as amostras de PLA+p-NTC, PLA+o-NTC e PLA+Si-NTC. (T_c temperatura de cristalização; ΔH_c entalpia de cristalização).



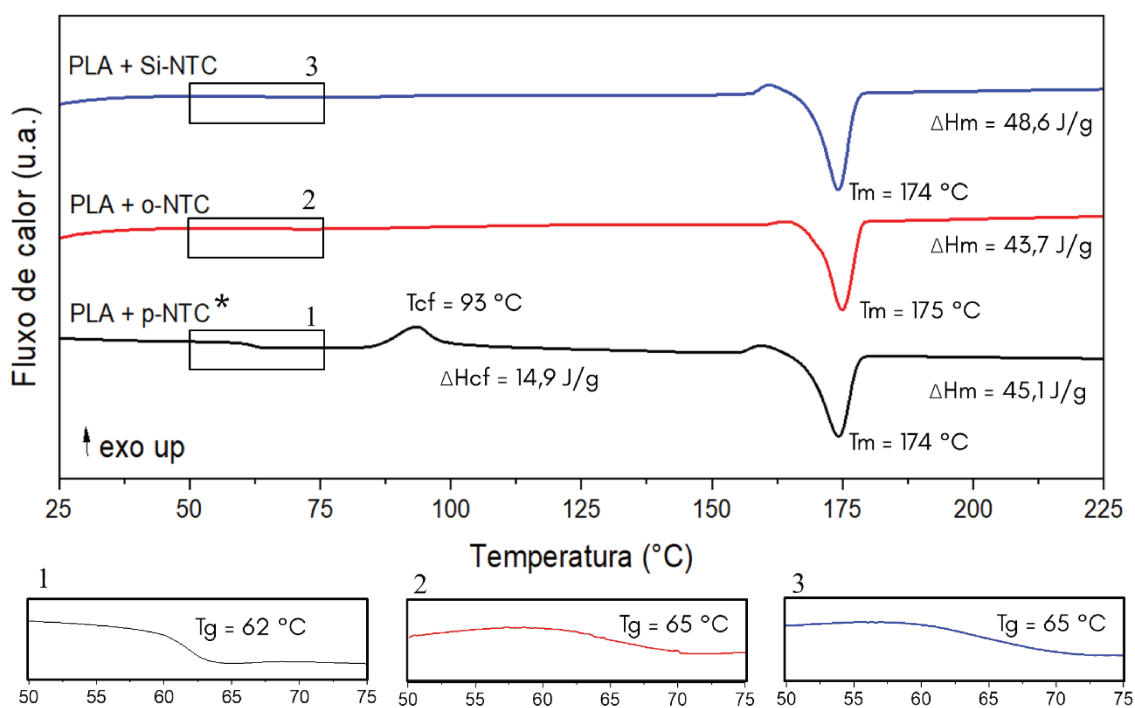
*Curva de PLA+p-NTC obtida por Farias (2019).

Fonte: Autora, 2019.

A segunda corrida de aquecimento realizada para as três amostras (a partir do estado sólido) está apresentada na Figura 26. O primeiro fenômeno que se observa é a transição vítrea das amostras, a partir de uma mudança de linha base entre 60 – 65 °C. Farias (2019) observou uma T_g de 62 °C tanto para o PLA puro quanto para o PLA+p-NTC, concluindo que a presença de NTC pouco influenciou na mobilidade das cadeias poliméricas do PLA. Os valores de T_g para as amostras com nanotubos funcionalizados foram levemente superiores (65 °C para

ambos). Este resultado pode estar relacionado a interação da matriz de PLA com os grupos carboxilas e hidroxilas dos NTC oxidados, bem como, com grupos aminas dos NTC silanizados, através de ligações de hidrogênio com grupos terminais da cadeia do PLA. Essa interação pode ter contribuído para uma imobilização local das cadeias poliméricas próximas aos NTC, causando uma pequena restrição da mobilidade do polímero (CHRISAFIS *et al.*, 2010).

Figura 26 - Curvas do segundo aquecimento a partir do estado sólido obtida por DSC para as amostras de PLA+p-NTC, PLA+o-NTC e PLA+Si-NTC. (T_g temperatura de transição vítrea; T_{cf} temperatura de cristalização à frio; ΔH_{cf} entalpia de cristalização a frio; T_m temperatura de fusão; ΔH_m entalpia de fusão).



*Curva de PLA+p-NTC obtida por Farias (2019).

Fonte: Autora, 2019.

Os resultados obtidos por Farias (2019) mostram que as amostras de PLA+p-NTC apresentaram um pico de cristalização à frio (em torno de 93 °C na Figura 26). Este fenômeno ocorre quando, durante o resfriamento, não há tempo para que a cristalização ocorra, formando-se muitos núcleos cristalinos com crescimento de cristais desprezível. Nestas condições, durante um aquecimento posterior, os núcleos cristalinos sofrem crescimento a uma taxa elevada, resultando em um processo de recristalização rápida, que ocorre em temperatura inferior a fusão do polímero (CANEVAROLO, 2007).

Analisando comparativamente, nota-se que amostras funcionalizadas de PLA+o-NTC e PLA+Si-NTC não apresentaram pico de cristalização à frio, confirmado que a cristalização ocorreu efetivamente durante o resfriamento. A ação nucleante das cargas funcionalizadas também é evidenciada pelo aumento no grau de cristalinidade (χ_c) das amostras referentes a cristalização ocorrida durante o resfriamento. Portanto, utilizando a Equação 1 descrita na seção 3.6.2 para cálculo do grau de cristalinidade das amostras de PLA+o-NTC e PLA+Si-NTC, e a Equação 2, também apresentada na seção 3.6.2 para cálculo do grau de cristalinidade da amostra de PLA+p-NTC, obtém-se valores de grau de cristalinidade de 47,2% para o PLA+o-NTC, 52,5% para o PLA+Si-NTC, e 32,5% para o PLA+p-NTC, indicando que as amostras com NTC funcionalizados alcançaram maiores graus de cristalinidade durante o resfriamento analisado, quando comparadas à amostra com NTC sem funcionalização. Nota-se que o grau de cristalinidade de 32,5% para o PLA+p-NTC desconsidera a recristalização à frio observada durante o aquecimento posterior. Para considerar essa recristalização à frio, utiliza-se a Equação 1 (seção 3.6.2), considerando a entalpia total da fusão das regiões cristalinas. Desse modo, após a recristalização à frio, a cristalinidade da amostra de PLA+p-NTC aumenta para 48,7%. O último fenômeno observado nas curvas de aquecimento é a fusão das amostras, em temperaturas próximas de 174 °C.

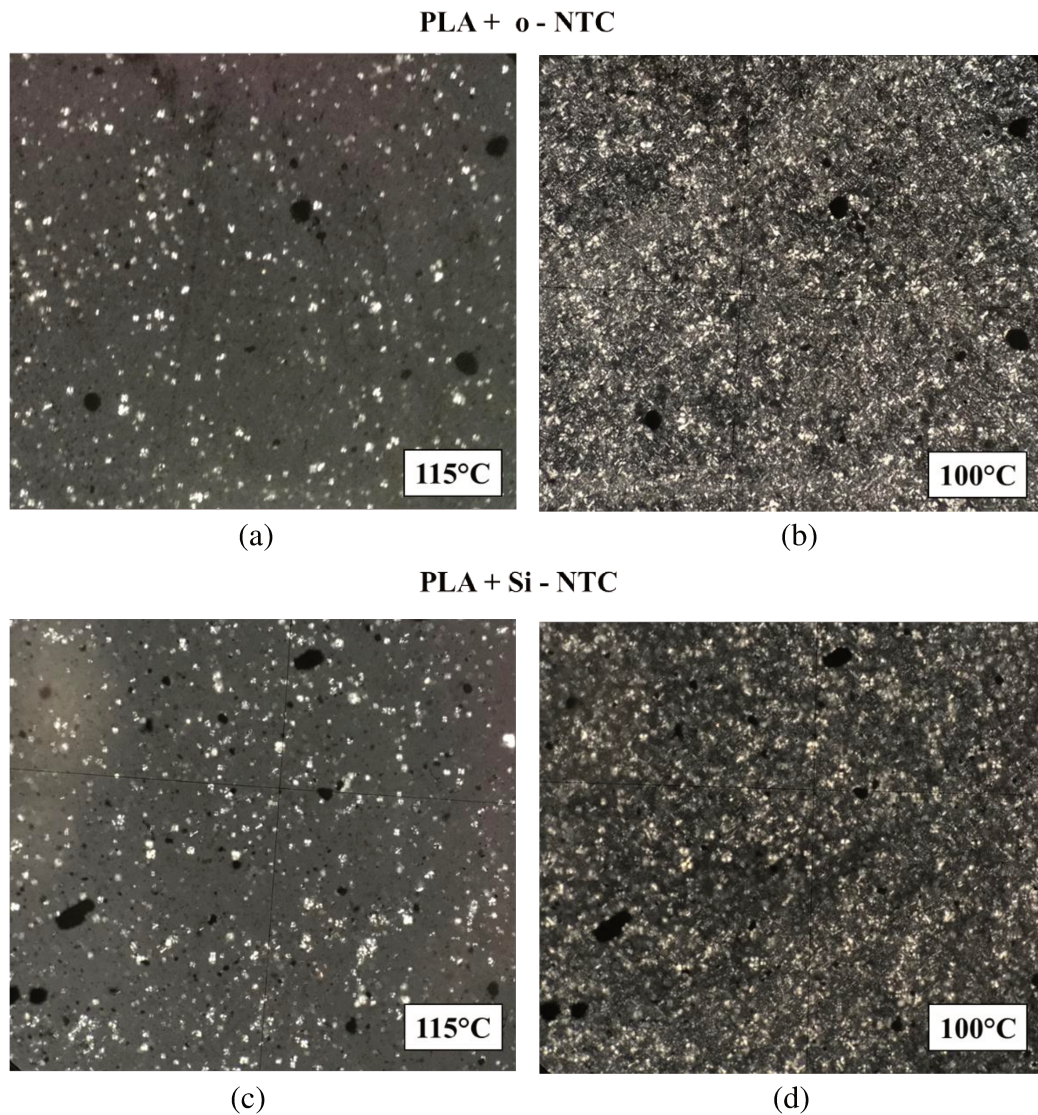
4.2.4 Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP)

O processo de cristalização dos nanocompósitos produzidos pode ser melhor explorado com o estudo da cristalização por microscopia ótica de luz polarizada. A Figura 27 apresenta as fotomicrografias, com aumento de 200X, das amostras de PLA+o-NTC (a e b) e PLA+Si-NTC (c e d), a 115 °C e 100 °C obtidas durante o resfriamento com taxa de 10 °C min⁻¹, a partir de 200 °C.

O fenômeno de cristalização em polímeros é observado a partir do surgimento e crescimento de núcleos que dão origem aos esferulitos. No MOLP, os esferulitos podem ser identificados na forma de cruz de malta, observados como pequenos pontos luminosos nas amostras, como apresentado na Figura 27, em decorrência do seu pequeno tamanho.

As amostras foram analisadas em 115 °C pois em torno dessa temperatura se deu início o processo de cristalização, com o aparecimento dos primeiros esferulitos. Já em 100 °C as amostras apresentaram uma cristalização mais avançada, permitindo a visualização da distribuição dos esferulitos formados.

Figura 27 - Micrografias de MOLP das amostras de PLA+o-NTC em (a) 115 °C e (b) 100 °C e PLA+Si-NTC em (c) 115 °C e (d) 100 °C.

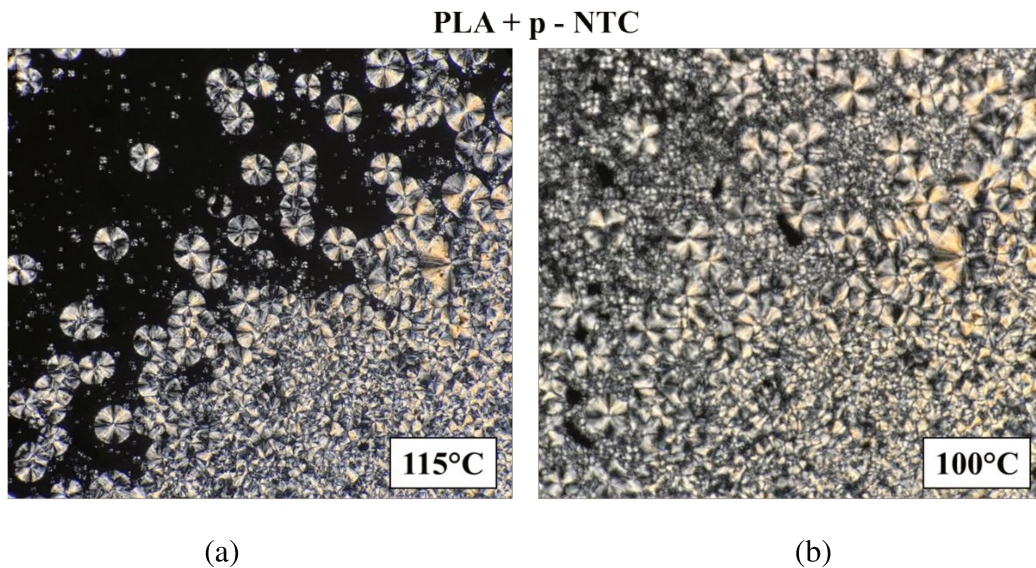


Fonte: Autora, 2019.

Nos estudos de Farias (2019) foi observado que o PLA puro apresentou esferulitos maiores após a completa cristalização quando comparados com os do compósito PLA+p-NTC. Neste trabalho, essa redução de tamanho se mostrou ainda mais significativa para as amostras com nanotubos funcionalizados, tanto oxidados, quanto silanizados. Para analisar comparativamente os resultados, a Figura 28 foi cedida por Farias (2019) e apresenta as imagens de MOLP realizadas para as amostras de PLA+p-NTC, onde nota-se a presença de

esferulitos significativamente maiores que os observados para o PLA+o-NTC e PLA+Si-NTC apresentados na Figura 27.

Figura 28 - Micrografias de MOLP das amostras de PLA+p-NTC desenvolvidas por Farias (2019) (a) 115°C e (b) 100°C.



Fonte: Farias, 2019.

Os diferentes comportamentos observados são decorrentes de uma ação nucleante mais efetiva para NTC funcionalizados.

A presença de cargas em materiais poliméricos pode induzir a nucleação heterogênea, de modo que a energia de superfície das cargas torna-se disponível para formação de núcleos e crescimento de esferulitos, necessitando um menor nível de super-resfriamento quando comparada a nucleação homogênea. A nucleação homogênea é desfavorável termodinamicamente, pois necessita de uma diminuição de temperatura mais efetiva para atingir a energia de ativação necessária (ELIAS, 1997 *apud* LEAL, 2015).

Desse modo, a análise de MOLP complementa a análise de DSC, indicando que os processos de funcionalização aplicados nos nanotubos proporcionam a formação de uma maior quantidade de núcleos para a cristalização, os quais apresentam um menor crescimento, resultando em uma estrutura com esferulitos menores e em maior quantidade. Este efeito pode ser um indicativo da melhor dispersão dos NTC na matriz de PLA, após a oxidação e silanização destes, ocasionando a existência de mais sítios para nucleação heterogênea nestes materiais. Esta hipótese é importante, pois indica a eficiência dos processos de funcionalização na dispersão das cargas pela matriz. Além disso, observa-se que as amostras PLA+o-NTC e PLA+Si-NTC apresentaram tamanho médio de esferulito mais homogêneo quando comparada

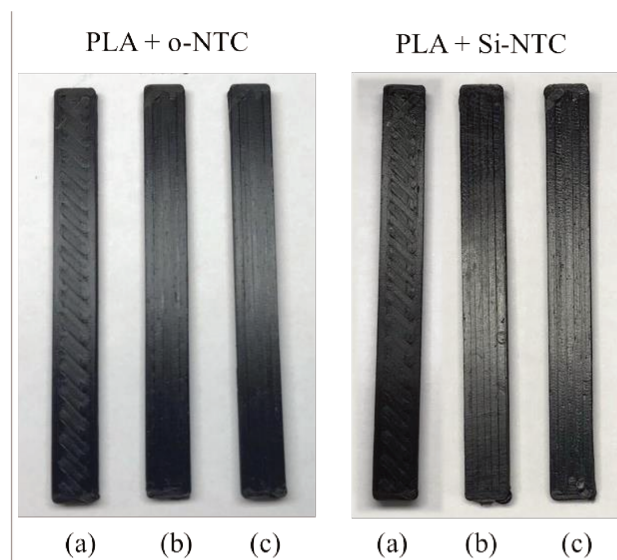
a amostras de PLA+p-NTC. Esta observação pode estar relacionada com uma maior homogeneidade em relação a dispersão das cargas de nanotubos na matriz de PLA após processos de funcionalização.

Os dois diferentes métodos de funcionalização empregados resultaram em comportamentos muito semelhantes em termos de dispersão, distribuição e tamanho de esferulitos.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA IMPRESSOS

A Figura 29 apresenta o aspecto das peças impressas via FFF dos nanocompósitos produzidos neste trabalho (PLA+o-NTC e PLA+Si-NTC). Nota-se que os filamentos produzidos permitiram a impressão de todas as peças com sucesso, sob os mesmos parâmetros de impressão. Um estudo mais detalhado da qualidade das peças impressas foi conduzido por microscopia eletrônica de varredura, como apresentado na sequência na seção 4.3.1.

Figura 29 – Fotos das peças impressas dos nanocompósitos produzidos (PLA + o-NTC e PLA + Si-NTC) por FFF (a) 45°/-45°, (b) 90°/0° e (c) 0°/0°.



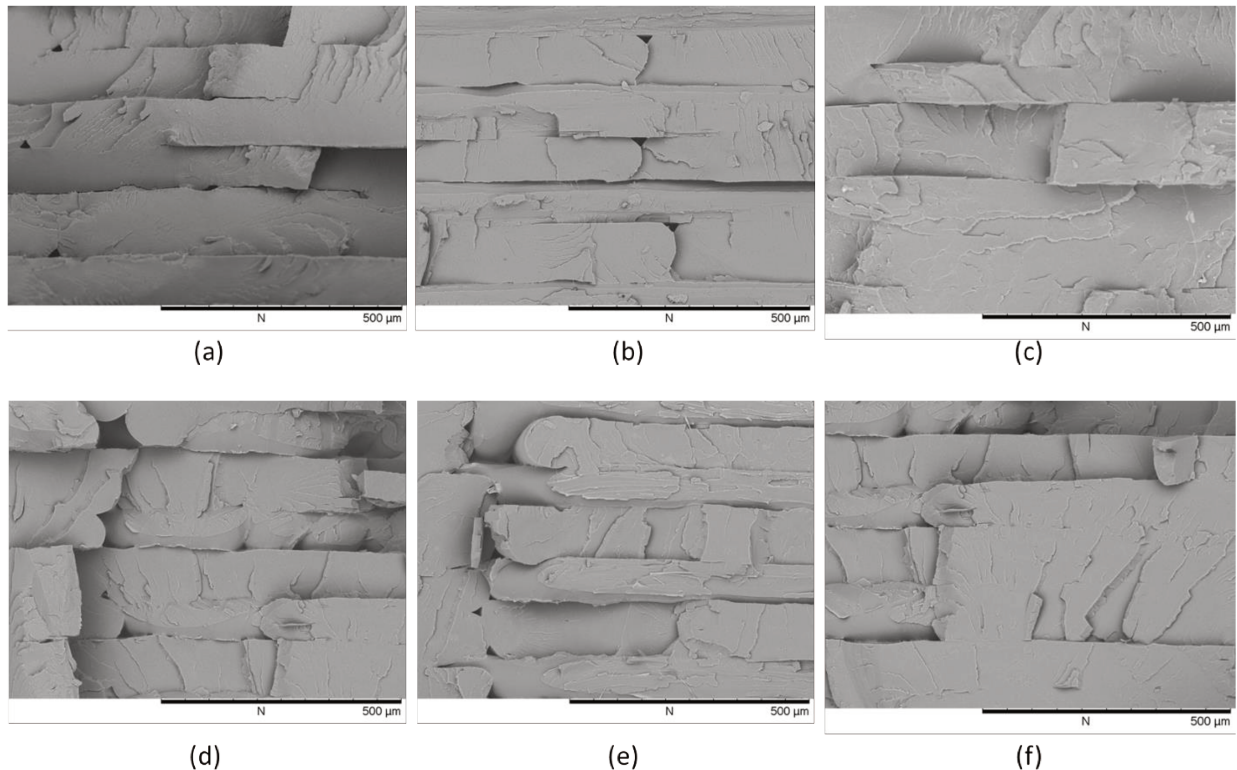
Fonte: Autora, 2019.

4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A adesão entre as camadas de impressão influencia diretamente as propriedades finais das peças produzidas sendo, portanto, um fator crucial para avaliar a qualidade destas. As imagens de MEV apresentadas na Figura 30 são referentes as fraturas criogênicas das peças

produzidas com aumento de 200X. Nota-se que todas as peças apresentaram fratura frágil, mantendo suas camadas aderidas. Esse comportamento não foi observado por Farias (2019), para as peças de PLA+p-NTC, uma vez que nenhuma peça pode ser fraturada com sucesso, pois ocorreu um descolamento total das camadas devido à baixa adesão.

Figura 30 - MEV da fratura das peças de PLA+o-NTC (a) 0°/0°, (b) 90°/0° e (c) 45°-45° e de PLA+Si-NTC (d) 0°/0°, (e) 90°/0° e (f) 45°-45°.

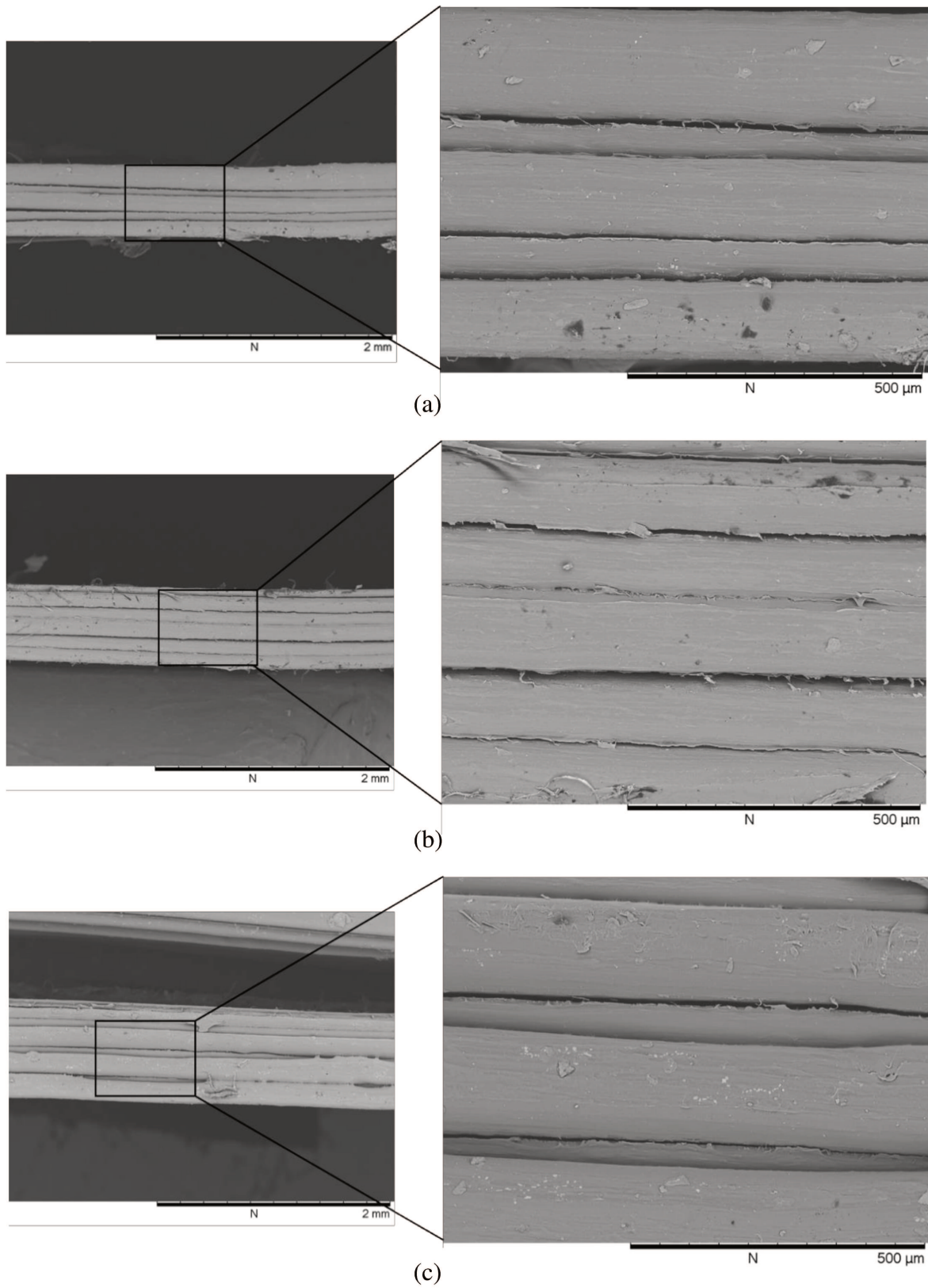


Fonte: Autora, 2019.

A diferenciação na qualidade de adesão das camadas para as amostras de PLA+o-NTC e PLA+Si-NTC não foi conclusiva analisando apenas a região de fratura das peças. Desse modo imagens de MEV realizadas nas laterais das peças impressas também são apresentadas nas Figuras 31, 32 e 33 com aumentos de 50X e 200X.

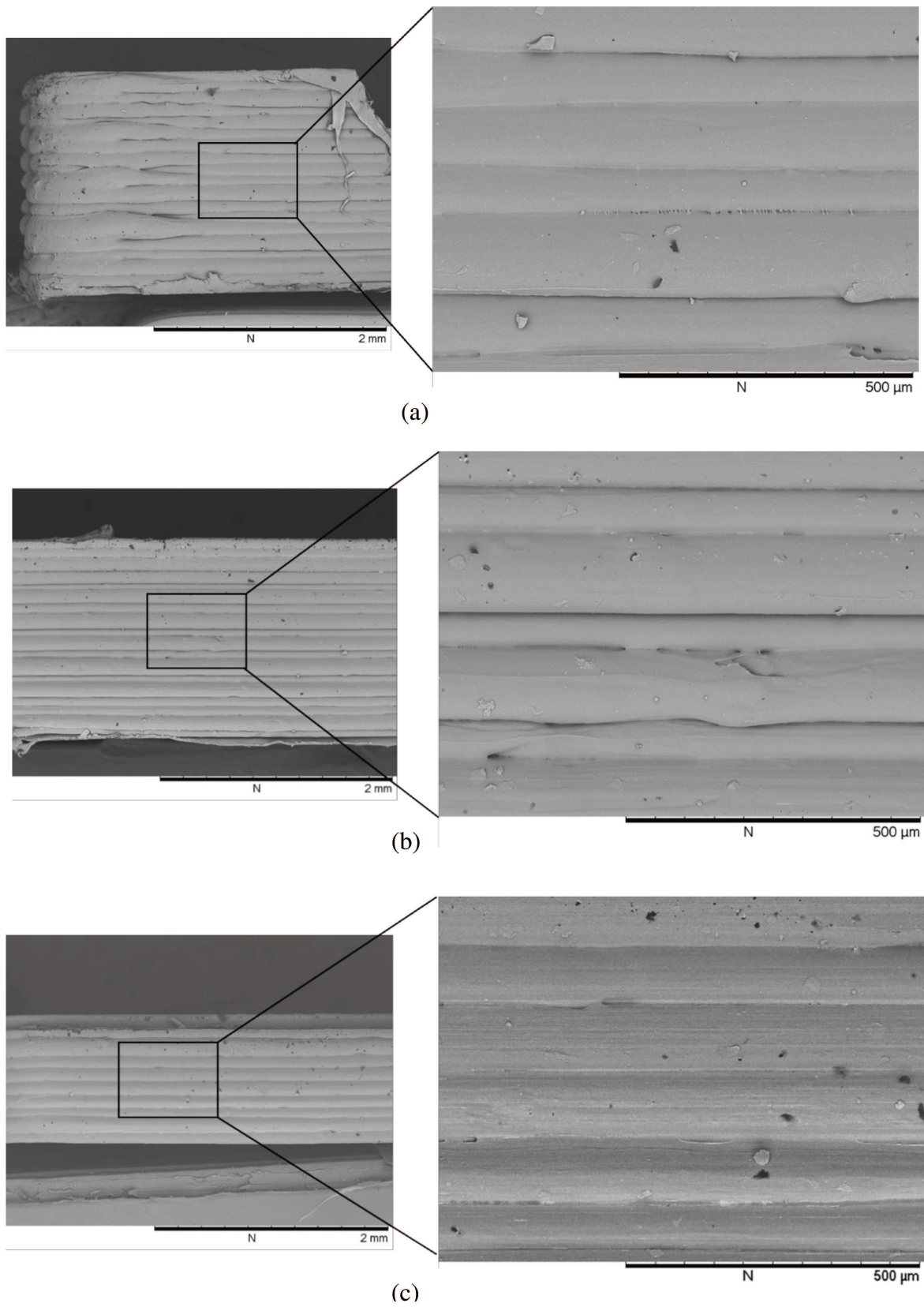
Figuras 31a, 31b e 31c foram cedidas por Farias (2019) para análise comparativa. Segundo Farias (2019), as peças de PLA+p-NTC não puderam ser fraturadas para análise e foram cortadas (com auxílio de uma serra) para se adequarem ao porta amostra do microscópio. No entanto, ainda assim, camadas mais externas se descolaram das peças. Dessa forma nota-se que as amostras de PLA+p-NTC apresentaram uma espessura, relacionada à quantidade de camadas, muito inferior se comparada as amostras de PLA+o-NTC e PLA+Si-NTC apresentadas na Figuras 32a, 32b, 32c e 33a, 33b, 33c respectivamente.

Figura 31 - MEV da lateral das peças de PLA+p-NTC (a) $0^\circ/0^\circ$, (b) $90^\circ/0^\circ$ e (c) $45^\circ-45^\circ$.



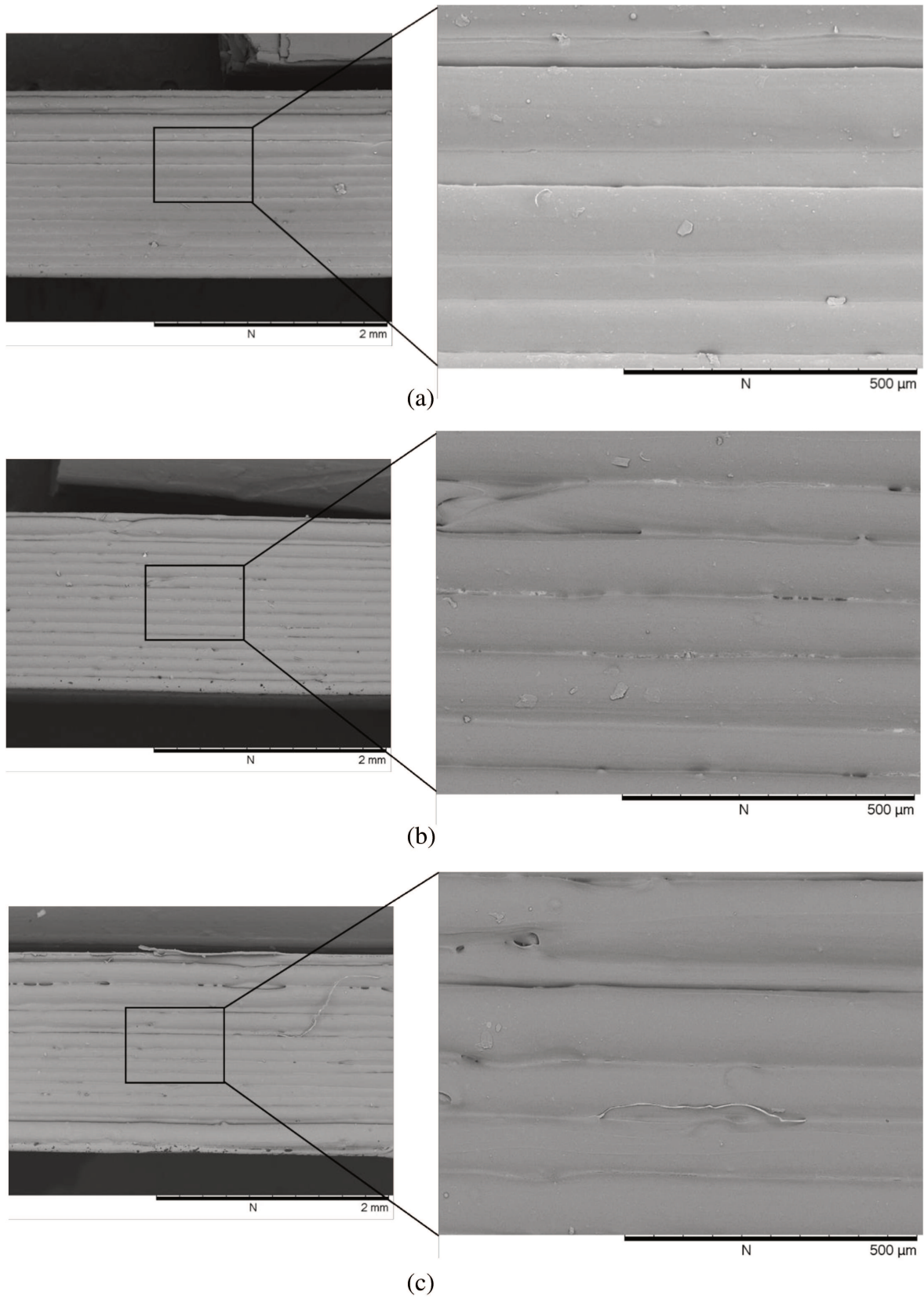
Fonte: Farias, 2019.

Figura 32 - MEV da lateral das peças de PLA+o-NTC (a) $0^{\circ}/0^{\circ}$, (b) $90^{\circ}/0^{\circ}$ e (c) $45^{\circ}-45^{\circ}$.



Fonte: Autora, 2019.

Figura 33 - MEV da lateral das peças de PLA+Si-NTC (a) $0^\circ/0^\circ$, (b) $90^\circ/0^\circ$ e (c) $45^\circ-45^\circ$.



Fonte: Autora, 2019.

A análise das laterais das peças também permite concluir que a adesão entre camadas é melhorada após a adição de NTC funcionalizados, tanto via oxidação ácida, quanto silanização. Segundo Farias (2019) as peças de PLA+p-NTC apresentaram regiões escuras entre as camadas que representam vazios, decorrentes de uma baixa adesão. Já as peças de PLA+o-NTC e PLA+Si-NTC apresentaram uma qualidade superior quando comparadas às de PLA+p-NTC para todos os ângulos de impressão avaliados, com camadas bem aderidas, e ausência de grandes vazios perceptíveis.

A melhora na adesão entre camadas para peças produzidas com os nanocompósitos de NTC funcionalizados pode estar relacionada com alterações provocadas na fluidez do material durante a extrusão e deposição na impressão 3D. Segundo Luo *et al* (2018) um material com baixo índice de fluidez dificulta a extrusão do material pelo cabeçote da impressão. Por outro lado, se o índice de fluidez for muito elevado o material pode vazar, e afetar a qualidade das peças impressas.

A adição de NTC na matriz de PLA tende a diminuir o índice de fluidez do material. (LUO *et al.*, 2018). Entretanto, aglomerações de NTC no PLA+p-NTC podem causar interrupções no fluxo no momento da impressão. A má distribuição e dispersão dos NTC na matriz de PLA resulta em um material menos homogêneo, com regiões de diferentes viscosidades, podendo ocasionar vazios e defeitos de preenchimento nas peças impressas. Já uma menor uniformidade da peça pode ser decorrente da formação de microestruturas de NTC aglomerados, diminuindo a força de adesão e reduzindo a capacidade do produto de manter sua geometria (LUO *et al.*, 2018).

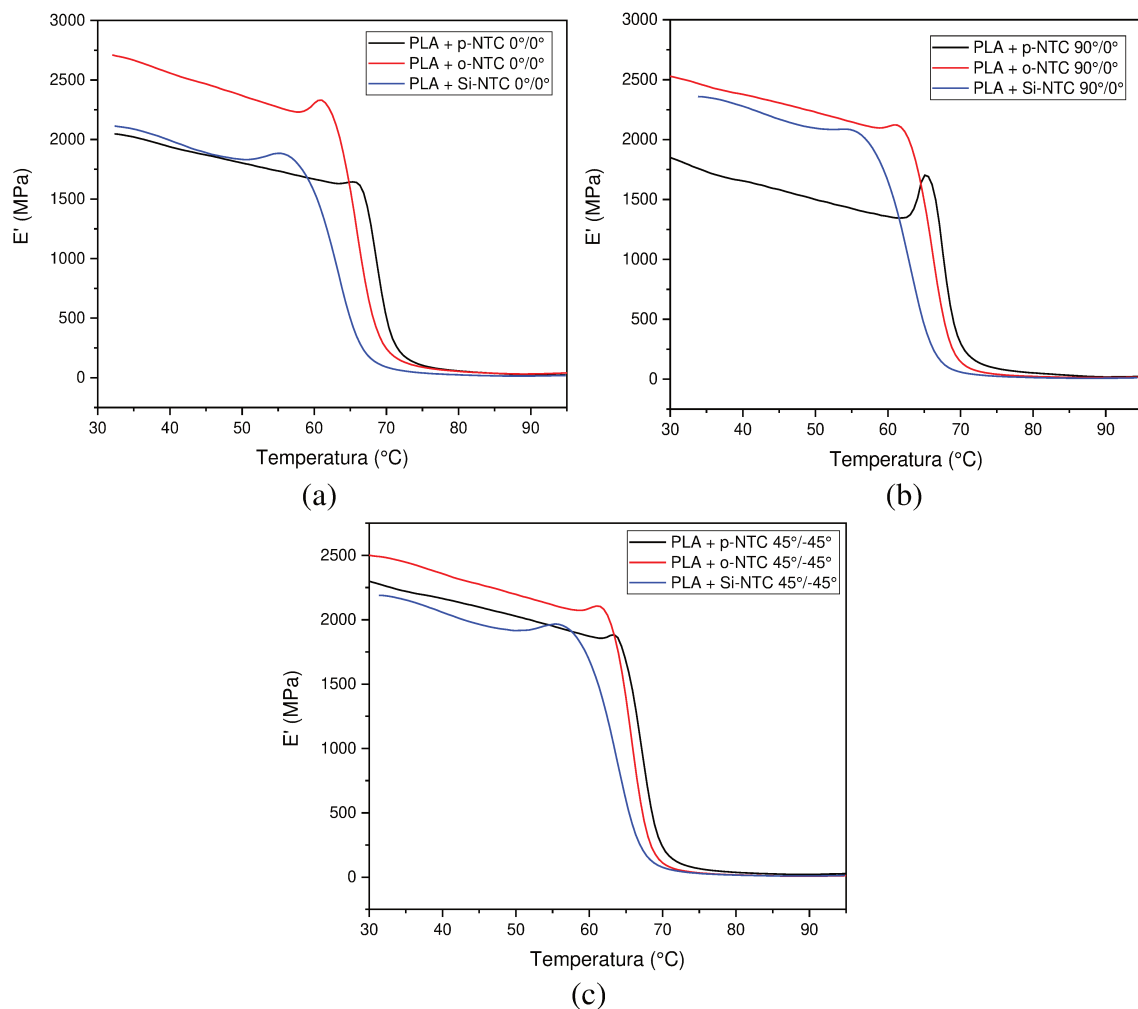
4.3.2 Análise Dinâmico-mecânica (DMA)

Os resultados de DMA referentes a análise das peças impressas via FFF estão dispostos nas Figuras 34, 35 e 36, pelas curvas de E' , E'' e $\tan \delta$ respectivamente, apresentando uma análise comparativa das peças de PLA+o-NTC e PLA+Si-NTC e PLA+p-NTC (esta última produzida por Farias (2019)), para diferentes ângulo de impressão ($0^\circ/0^\circ$, $45^\circ-45^\circ$ e $90^\circ/0^\circ$).

A curva do módulo de armazenamento (E') corresponde a medida da energia armazenada elasticamente em função da temperatura e, portanto, fornece informações importantes sobre a rigidez do material e interação carga-matriz. Analisando as curvas de E' apresentadas na Figura 34, observa-se que quase todas as amostras apresentaram uma queda durante o início do aquecimento, caracterizando uma relaxação gradativa até formarem um pequeno pico próximo a temperatura de transição vítrea, onde em seguida a relaxação se

completa indicada pela queda brusca do E' . Canevarolo (1991) associou um comportamento semelhante a este à presença de tensões congeladas no material, decorrentes das condições de resfriamento do processamento das peças, as quais sofrem uma relaxação assim que o material é aquecido. De fato, as condições de resfriamento durante a impressão das peças via FFF podem ter induzido tensões internas, uma vez que a impressora utilizada não havia plataforma aquecida para deposição das camadas de material, ocasionando um resfriamento mais acelerado. Desse modo, as condições de processamento das peças podem ter provocado um “congelamento” da massa polimérica fundida a uma velocidade maior do que a necessária para que houvesse uma suficiente relaxação das cadeias, gerando regiões com altas concentrações de tensões internas (CANEVAROLO, 1991 apud CANEVAROLO, 2007).

Figura 34 - Curva de módulo de armazenamento (E') para as peças produzidas com PLA+p-NTC, PLA+o-NTC e PLA+Si-NTC, nos três ângulos de impressão avaliados: (a) $0^\circ/0^\circ$, (b) $90^\circ/0^\circ$ (c) $45^\circ/-45^\circ$.



*Curvas de PLA+p-NTC obtidas por Farias (2019).

Fonte: Autora, 2019.

Analisando comparativamente o comportamento do E' para os diferentes materiais, observa-se que para todos os ângulos de impressão, as amostras de PLA+o-NTC apresentaram maior módulo de armazenamento em temperaturas até a faixa de 55 – 60 °C, quando o material se aproxima de sua transição vítrea para borrachoso, principalmente para os ângulos de impressão de 0°/0° e 90°/0°. Esta observação pode ser um indicativo do efeito da funcionalização via oxidação ácida dos NTC na melhora da dispersão e interação polímero-nanotubos de carbono, tornando o material mais rígido em decorrência de uma maior transferência de tensão na interface (LEAL, 2015; VENNERBERG; RUEGER; KESSLER, 2014). O mesmo não foi observado para as amostras de PLA+Si-NTC, que apresentaram valores de E' próximo aos das amostras de PLA+p-NTC para os ângulos de 0°/0° e 45°/-45°, apresentando uma resposta mais rígida apenas para as peças impressas em 90°/0°.

A Tabela 6 apresenta os valores de E' a 37 °C retirados das curvas apresentadas na Figura 34. A temperatura de 37 °C foi estabelecida pois é a temperatura convencional para avaliar materiais destinados a aplicações biomédicas, por representar, na média, a temperatura do corpo humano. Em relação às peças de PLA com NTC não funcionalizados, a oxidação ácida aumentou em aproximadamente 32%, 10% e 43% o E' das peças produzidas em 0°/0°, 45°/-45° e 90°/0° respectivamente. O processo de silanização, não apresentou melhoras significativas na rigidez das amostras produzidas nos ângulos de 0°/0° e 45°/-45°, mas resultou em um aumento de aproximadamente 38% no valor de E' das peças produzidas em 90°/0°.

Tabela 6 - Valores de E' a 37 °C retirados das respectivas curvas de DMA apresentadas na Figura 34.

Amostra	E' a 37° (MPa)	
PLA + p-NTC*	0°/0°	1990,0
	45°/-45°	2198,9
	90°/0°	1694,4
PLA + o-NTC	0°/0°	2623,7
	45°/-45°	2415,4
	90°/0°	2416,5
PLA + Si-NTC	0°/0°	2054,2
	45°/-45°	2118,2
	90°/0°	2329,8

*Dados obtidos por Farias (2019).

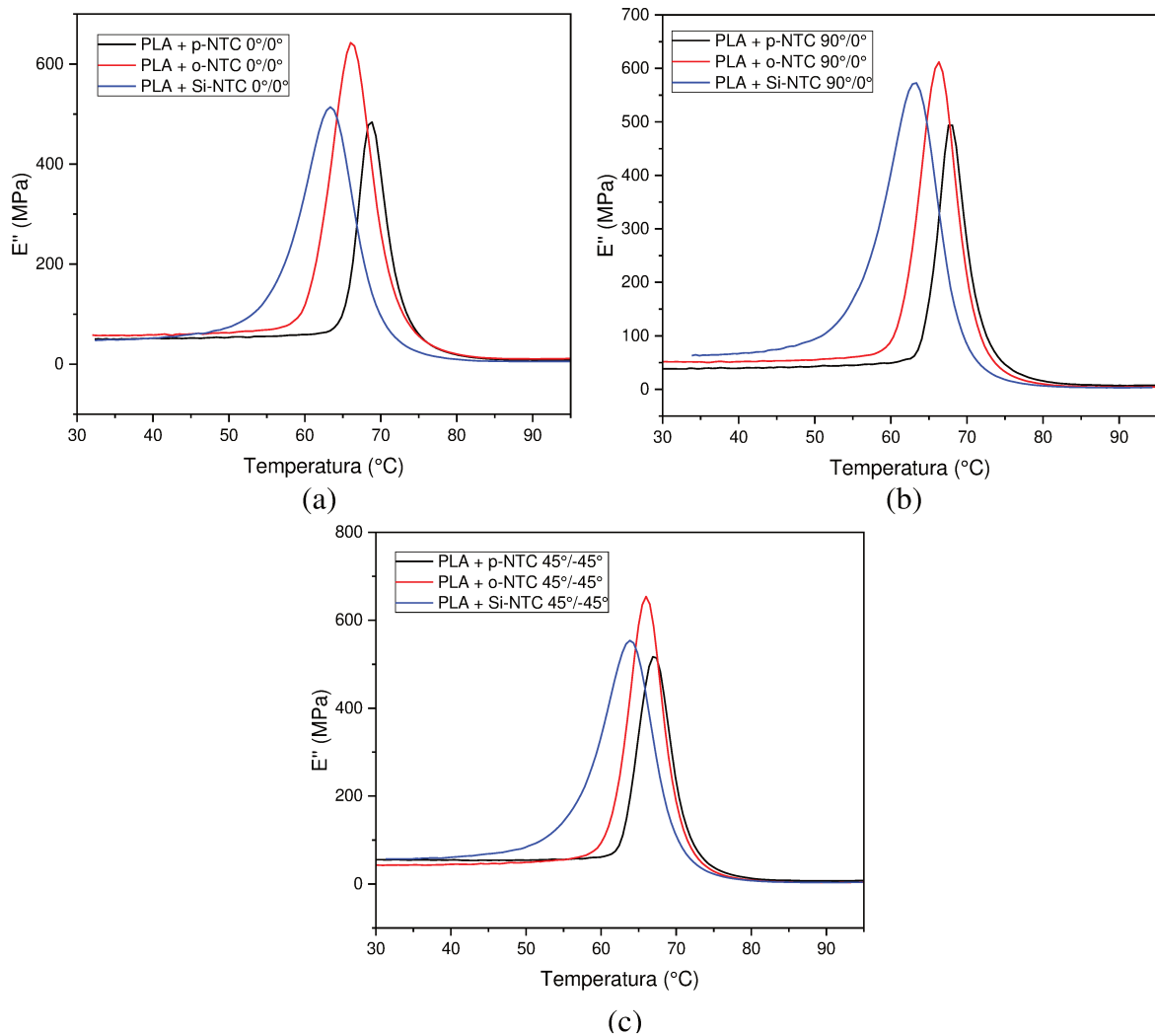
Fonte: Autora, 2019.

O comportamento viscoelástico das peças analisadas foi fortemente influenciado pelos ângulos de impressão utilizados. Entretanto, não foi observada uma tendência em relação a qual ângulo seria mais adequado para uma melhor resposta mecânica das peças.

Os resultados de rigidez inferiores para as amostras de PLA+Si-NTC em relação as amostras de PLA+o-NTC podem estar relacionados com propriedades dos constituintes das misturas, uma vez que pela análise visual no MEV as amostras apresentaram uma adesão semelhante entre as camadas. Segundo a revisão bibliográfica apresentada neste trabalho, o processo de silanização tenderia a promover uma melhora na adesão entre PLA e NTC. Entretanto, sabe-se, pelos resultados da Espectroscopia Raman, que o processo de silanização acrescentou mais defeitos na estrutura cristalina dos NTC, defeitos estes que podem influenciar as propriedades mecânicas intrínsecas dos NTC (GHAVAMIAN; RYBACHUK; OCHSNER, 2018). Ainda assim, nenhuma conclusão pode ser efetivamente realizada apenas com esta análise, e principalmente pelo fato de que o processamento via FFF foi determinante para as características/propriedades finais das peças, podendo esse efeito se sobrepor às propriedades inerentes do material.

A curva do módulo de perda (E'') representada na Figura 35, está relacionada com a resposta viscosa do material, indicando uma medida da energia dissipada como calor por ciclo de deformação. A presença de NTC em matrizes poliméricas causa uma maior fricção interna no material, e pode resultar em maiores valores de E'' no pico. (ORNAGHI *et al.*, 2010). O aumento dos valores de E'' no pico para os nanocompósitos com NTC funcionalizados, em relação ao nanocompósito de PLA+p-NTC, pode estar relacionado à presença de NTC mais uniformemente dispersos na matriz, causando uma dissipação de energia mais efetiva na matriz de PLA quando estes são aquecidos.

Figura 35 - Curva de módulo de perda (E'') para as peças produzidas com PLA+p-NTC, PLA+o-NTC e PLA+Si-NTC, nos três ângulos de impressão avaliados: (a) $0^\circ/0^\circ$, (b) $90^\circ/0^\circ$ e (c) $45^\circ/-45^\circ$

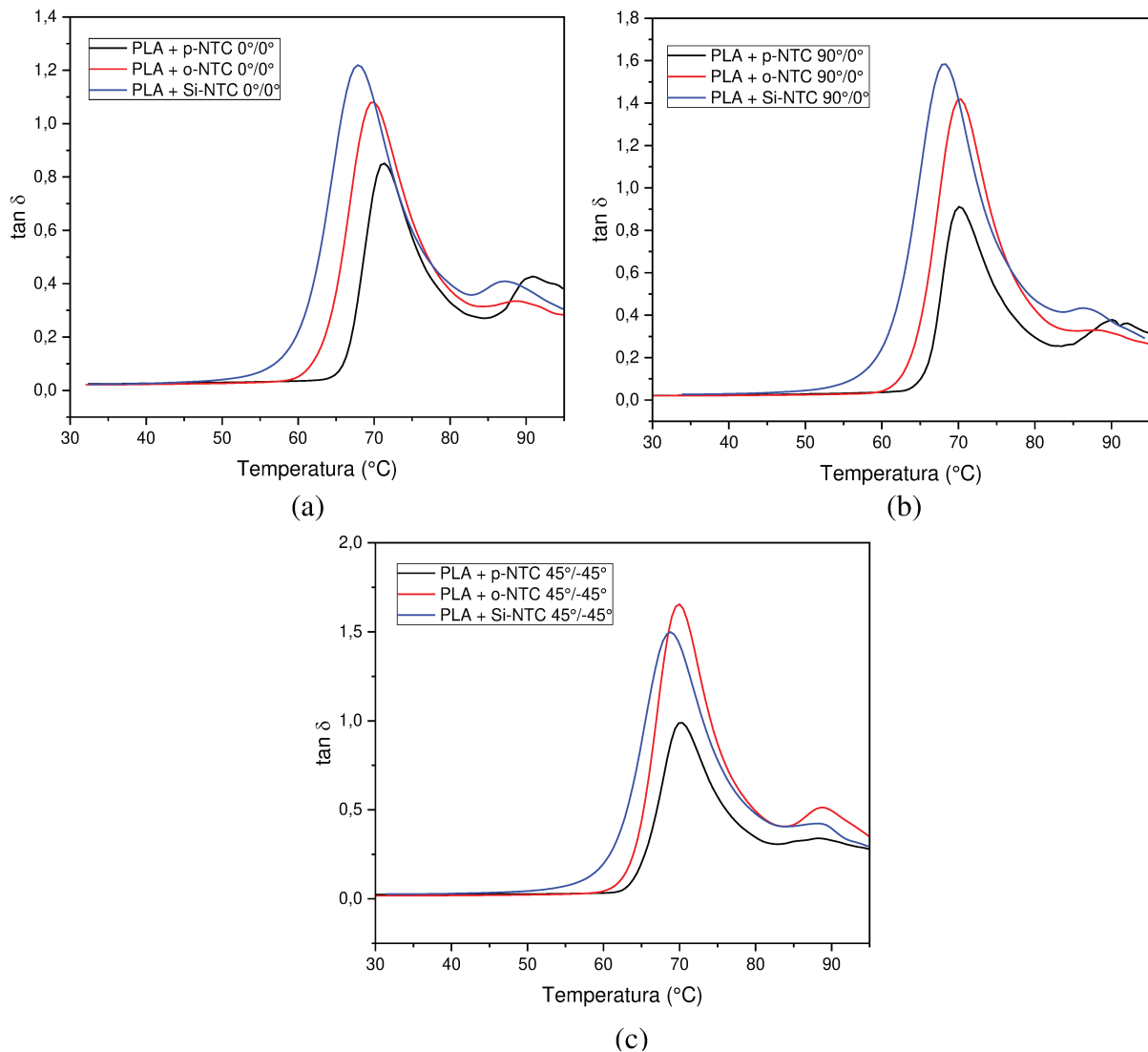


*Curvas de PLA+p-NTC obtidas por Farias (2019).

Fonte: Autora, 2019.

A tangente de perda ou amortecimento ($\tan \delta$) é determinada pela razão entre os valores de módulo de perda e módulo de armazenamento. A Figura 36 apresenta a curva referente a $\tan \delta$ para todas as amostras em todos os três ângulos de impressão avaliados.

Figura 36 - Curva da tangente de perda ($\tan \delta$) para as peças produzidas com PLA+p-NTC, PLA+o-NTC e PLA+Si-NTC, nos três ângulos de impressão avaliados: (a) 0°/0°, (b) 90°/0° e (c) 45°/-45°.



*Curvas de PLA+p-NTC obtidas por Farias (2019).

Fonte: Autora, 2019.

A posição do pico da $\tan \delta$ é o modo mais convencional de determinar a T_g do material analisado por DMA. Dessa forma, os valores de T_g estão apresentados na Tabela 7. Nota-se que os valores de T_g não apresentam grande variação com adição de NTC funcionalizados na matriz de PLA. Na realidade uma pequena diminuição foi observada, indo contra as informações adquiridas com a análise de DSC. Entretanto, ressalta-se que os materiais analisados por DMA passaram pelos processos de extrusão e impressão, os quais influenciam no histórico térmico da amostra e, conseqüentemente, na organização microestrutural das moléculas. Já na análise de DSC o histórico térmico foi apagado, analisando apenas a influência das cargas adicionadas.

Além disso, os princípios das técnicas de DMA e DSC são distintos e resultam em diferentes valores de T_g . A análise de DSC mede a diferença de fluxo de calor entre a amostra e uma referência, enquanto o DMA envolve a aplicação de uma tensão oscilatória na amostra, medindo a deformação sob uma variação de temperatura ou frequência. (LORANDI; CIOFFI; ORNAGHI, 2016). Desse modo, macroscopicamente, pode-se afirmar que os processos de funcionalização dos NTC pouco influenciaram na temperatura de transição vítrea das peças, a pequena variação observada são apresenta tendência, podendo ser influenciada pelo próprio processo de impressão, que introduz características e defeitos particulares à cada peça, devido ao baixo controle das variáveis do processo.

Tabela 7 - Valores de T_g retirados das respectivas curvas de $\tan \delta$.

Amostra	T_g (°C)
	0°/0°
PLA + p-NTC *	45°/-45°
	90°/0°
	0°/0°
PLA + o-NTC	45°/-45°
	90°/0°
	0°/0°
PLA + Si-NTC	45°/-45°
	90°/0°

*Dados obtidos por Farias (2019).

Fonte: Autora, 2019.

A $\tan \delta$ representa a diferença entre as componentes elástica e viscosa do material, de modo que quanto maior for a intensidade do pico da $\tan \delta$, maior será esta diferença, indicando um material onde a resposta viscosa predomina à elástica (LORANDI; CIOFFI; ORNAGHI, 2016). Dessa forma, espera-se que materiais mais rígidos e mais cristalinos apresentem maiores E' , e conseqüentemente menores valores de intensidade do pico da $\tan \delta$ (NIELSEN; LANDEL, 1993). Entretanto, analisando a Figura 36, um comportamento contrário foi observado, onde as amostras PLA+o-NTC e PLA+Si-NTC, que tendem a ser mais cristalinas segundo as análises de DSC, apresentam maiores valores de $\tan \delta$ no pico, mesmo aquelas de PLA+o-NTC que apresentaram os maiores valores de E' .

Diversos trabalhos presentes na literatura relatam que a adição de NTC em uma matriz polimérica proporciona a obtenção de um material mais rígido, onde menores picos na $\tan \delta$ são observados, principalmente após processos de funcionalização dos NTC que melhoram a

interação polímero-carga e, conseqüentemente, a transferência de tensão na interface (CHIU *et al.*, 2013; CHRISSAFIS *et al.*, 2010; LEAL, 2015). No entanto, os trabalhos tratam de nanocompósitos preparados via evaporação de solvente, onde basicamente apenas o comportamento termo-mecânico do material em si pode ser analisado. Nesse trabalho, é importante ressaltar que as condições de impressão das peças podem estar exercendo grande influência nos resultados de DMA e, as diferenças aqui observadas podem ser inerentes à uma predominância das características das peças frente as propriedades intrínsecas do material preparado.

Canevarolo (2007) afirma que o valor de $\tan \delta$ no pico é proporcional a fração volumétrica da fase em transição naquela faixa de temperatura, isto é, do volume de polímero presente na amostra. Desse modo, esse comportamento, a princípio inesperado, do $\tan \delta$ pode estar relacionado aos vazios presentes no interior das peças impressas decorrente de uma baixa adesão entre camadas. De fato, as imagens de MEV das peças indicaram uma adesão entre camadas significativamente mais baixa para peças de PLA+p-NTC, quando comparadas as peças de PLA+o-NTC e PLA+Si-NTC que apresentaram melhor adesão. Portanto, a hipótese aqui apresentada para justificar os resultados obtidos é de que falhas e vazios atuam como uma segunda/terceira fase nos materiais, reduzindo a fração volumétrica de polímero em relaxação.

Com o intuito de desprezar a influência das características de impressão, como vazios e adesão entre camadas, e avaliar de fato as propriedades mecânicas dos nanocompósitos desenvolvidos (analisando a influência dos processos de funcionalização), foram realizados ensaios de tração nos filamentos produzidos. Entretanto, os resultados obtidos não foram satisfatórios devido ao sistema de fixação das amostras desenvolvido para tal ensaio, que possivelmente influenciou no alto desvio padrão das amostras ensaiadas, as quais, quase na totalidade dos casos, fraturaram em regiões próximas aos fixadores, e não no centro do comprimento útil ensaiado, como adequado. A metodologia desenvolvida para esta análise e os resultados obtidos estão apresentados no Apêndice B.

5. CONCLUSÃO

Em nanocompósitos poliméricos com NTC, processos de funcionalização de NTC são essenciais na busca de uma eficiente distribuição, dispersão das cargas e melhor interação com o polímero da matriz, levando ao desenvolvimento de materiais com melhor desempenho mecânico. Nesse trabalho a superfície de NTC foi modificada com sucesso pelo método de oxidação ácida e de oxidação seguida por silanização, como pôde ser comprovado nas análises FTIR, Raman, MEV e TGA que indicaram a presença de novos grupos funcionais.

O processo de funcionalização via oxidação ácida aplicado neste trabalho resultou em uma purificação dos NTC, e incorporação de possíveis grupos carboxílicos que melhoraram a interação com a matriz de PLA. O processo de silanização desenvolvido, provavelmente incorporou moléculas de aminosilanos nas paredes dos NTC, resultando em um aumento da resistência térmica dos NTC em aproximadamente 100°C.

Ambos os processos de funcionalização proporcionaram um aumento na cristalinidade do nanocompósito produzido quando se compara ao PLA com adição de NTC não funcionalizados. Este aumento da cristalinidade ocorreu devido ao efeito pronunciado dos NTC funcionalizados como agentes nucleantes na matriz de PLA. A formação de uma quantidade significativamente maior desses núcleos, resultou em esferulitos menores, podendo ser um indicativo de que os processos de funcionalização empregados foram eficazes na dispersão e distribuição dos NTC na matriz de PLA. Uma maior cristalinidade foi observada para amostras de PLA+Si-NTC.

A manufatura por FFF das peças com NTC funcionalizados foi realizada com sucesso, e, a análise microscópica dessas revelou uma melhora significativa na adesão entre as camadas quando comparada às peças com NTC não funcionalizados.

Com relação a caracterização por DMA dos nanocompósitos produzidos, os melhores resultados de rigidez foram observados para as peças de PLA+o-NTC, enquanto as peças de PLA+Si-NTC não apresentaram a melhora de rigidez esperada. No entanto, vale ressaltar que características como adesão das camadas e presença de vazios, advindas do processo de impressão FFF das peças, podem influenciar significativamente no desempenho termo-mecânico final das amostras, havendo a necessidade de uma otimização deste processo para que a análise em questão seja adequada.

Ressalta-se a importância de comparar os resultados aqui obtidos por FFF com resultados obtidos por outras técnicas de processamento, a fim de poder explorar com mais

embasamento, as hipóteses levantadas neste trabalho sobre a influência da impressão nas propriedades finais avaliadas.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A análise da dispersão e distribuição dos NTC na matriz de PLA não foi possível com o equipamento de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizado neste trabalho, ocorrendo a degradação do PLA durante a análise. Desse modo, recomenda-se avaliar a dispersão por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) ou ainda por MEV/FEG utilizando diferentes parâmetros de análise e equipamento.

Para uma análise mais detalhada da estrutura dos nanotubos de carbono após os processos de funcionalização, sugere-se a realização de imagens por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Esta análise deve permitir maior ampliação e melhor visualização da morfologia dos NTC se comparada ao MEV, permitindo também a identificação da possível camada de proteção térmica de aminosilano formada após a silanização.

Como o processo de silanização realizado nos nanotubos de carbono seguiu uma metodologia inédita, recomenda-se caracterizar de modo mais completo esta funcionalização, por meio da realização de análises como: Difração de raios X (DRX), Espalhamento dinâmico de luz (DLS), Potencial Zeta e Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

Ensaio mecânicos de tração e/ou flexão podem ser realizados nas peças, para avaliar de fato as propriedades mecânicas dos materiais produzidos. Mas para isso, recomenda-se a impressão das peças em uma impressora com plataforma aquecida, com o propósito de melhorar a adesão das camadas e reduzir a influência de vazios nas propriedades das peças.

Com o intuito de avaliar unicamente a influência dos processos de funcionalização desenvolvidos nas propriedades mecânicas do nanocompósito, sugere-se produzir amostras dos nanocompósitos desenvolvidos por meio de outra técnica de processamento, como moldagem por injeção ou compressão.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDAL-HAY, A.; PARK, S. G.; ABDEL-JABER, G. T.; LIM, J. K. (2013). Biodegradable Poly (Lactic Acid)/ Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposites Fabrication Using Casting and Hot Press Techniques. **International Journal of Innovative Research in Science**, v. 2, n. 12, p. 7976–7981, 2013.
- ABE, I. Y. **Síntese de nanotubos de carbono pela técnica de deposição química a vapor**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.
- AGARWAL, B. D.; BROUTMAN, L. J.; CHANDRASHEKHARA, K. **Analysis and performance of fiber composites**. 3. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc. 2006.
- ANANDHAN, S.; BANDYOPADHYAY, S. (2012). Polymer Nanocomposites: From Synthesis to Applications. *In*: CUPPOLETTI, J. **Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods**. Rijeka: InTech, 2012, p. 3-28. <https://doi.org/10.5772/17039>
- AQEL, A.; ABOU EL-NOUR, K. M. M.; AMMAR, R. A. A.; AL-WARTHAN, A. (2012). Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 5, n. 1, p. 1–23, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.08.022>
- ARKLES, B. **Silanes and Surfaces: Hydrophobicity, Hydrophilicity and and Silane Surface Modification**. Morrisville: Gelest, Inc. 2006. Disponível em: https://www.pcmag.com/ext/resources/PCI/Home/Files/PDFs/Virtual_Supplier_Brochures/Gelest_Additives.pdf. Acesso em: 15/04/2019.
- AURAS, R. Poly (Lactic Acid). *In*: MATYJASZEWSKI, K. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. New York: John Wiley & Sons, 2010. <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst275>
- AURAS, R.; HARTE, B.; SELKES, S. Na Overview of Polylactides as packaging materials. **Macromolecular Bioscience**, v. 4, p. 835 – 864, 2004.
- AVÉROUS, L. Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications. *In*: BELGACEM, M. N., GANDINI, A. **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. Amsterdam: Elsevier Ltd, p. 433–450, 2008.
- AVILÉS, F.; SIERRA-CHI, C. A.; NISTAL, A.; MAY-PAT, A.; RUBIO, F.; RUBIO, J. (2013). Influence of silane concentration on the silanization of multiwall carbon nanotubes. **Carbon**, v. 57, p. 520–529, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.02.031>
- BARNATT, C. **3D Printing**. 3. ed. ExplainingTheFuture.com. Create Space Independent Publishing Platform. 2016.
- BELLINI, A.; GÜÇERI, S. Mechanical characterization of parts fabricated using fused deposition modeling. **Rapid Prototyping Journal**, v. 9, n. 4, p. 252–264, 2003.

<https://doi.org/10.1108/13552540310489631>

BERMAN, B. 3-D printing: The new industrial revolution. **Business Horizons**, v. 55, n. 2, p. 155–162, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.bushor.2011.11.003>

BHATTACHARYA, S. N.; KAMAL, M. R.; GUPTA, R. K. **Polymeric Nanocomposites: Theory and Practice**. 1. ed. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG. 2008. <https://doi.org/10.3139/9783446418523.fm>

BHATTACHARYA, M.; SEONG, W-J; Chapter 3 - Carbon nanotube-based materials—Preparation, biocompatibility, and applications in dentistry. *In*: SUBRAMANI, K., AHMED, W. **Nanobiomaterials in Clinical Dentistry**, 2^a ed, Elsevier Ltd, p. 41-76, 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815886-9.00003-6>

CAI, Q.; MAO, J.; LI, X.; YANG, X. Macroporous and nanofibrous PLLA scaffolds reinforced with calcium phosphate-coated multiwalled carbon nanotubes. **Materials Letters**, v. 128, n. 1, p. 238–241, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.04.164>

CALLISTER, W. D. J.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 8. ed. New York: John Wiley & Sons. 2012.

CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: ArtLiber, Ed. 2007.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros**. São Paulo: Artliber, Ed. 2010.

CAROTHERS, W. H.; BOROUGH, G. L.; NATTA, F. J. Studies of polymerization and ring formation. X. The reversible polymerization of six-membered cyclic esters. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, n. 2, p. 761–772. 1932 <https://doi.org/10.1021/ja01341a046>

CARNEIRO, O. S.; SILVA, A. F.; GOMES, R. Fused deposition modeling with polypropylene. **Materials & Design**, v. 83, p. 768–776, 2015.

CHAWLA, K. K. (2012). **Composite Materials: Science and Engineering**. 3. ed. New York: Springer Science Business Media. 2012. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-74365-3>

CHIU, W. M.; KUO, H. Y.; TSAI, P. A.; WU, J. H. Preparation and Properties of Poly (Lactic Acid) Nanocomposites Filled with Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, n. 2, p. 350–358, 2013. <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0514-6>

CHRISAFIS, K.; PARASKEVOPOULOS, K. M.; JANNAKOUDAKIS, A.; BESLIKAS, T.; BIKIARIS, D. Oxidized Multiwalled Carbon Nanotubes as Effective Reinforcement and Thermal Stability Agents of Poly(lactic acid) Ligaments. **Journal Of Applied Polymer Science**, v. 118, n. 5, p. 2712–2721, 2010. <https://doi.org/10.1002/app.32626>

DAI, H. Carbon nanotubes: Synthesis, integration, and properties. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 12, p. 1035–1044. 2002. <https://doi.org/10.1021/ar0101640>

- DAVER, F.; LEE, K. P. M.; BRANDT, M.; SHANKS, R. (2018). Cork–PLA composite filaments for fused deposition modelling. **Composites Science and Technology**, v. 168, p. 230–237, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.10.008>
- SOUZA FILHO, A. G.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1695–1703, 2007.
- DORIGATO, A.; MORETTI, V.; DUL, S.; UNTERBERGER, S. H.; PEGORETTI, A. Electrically conductive nanocomposites for fused deposition modelling. **Synthetic Metals**, v. 226, p. 7–14, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.01.009>
- DRUMRIGHT, R. E.; GRUBER, P. R.; HENTON, D. E. Polylactic Acid Technology: A Review. **Advanced Materials**, v. 12, n. 23, p. 1841–1846, 2000. <https://doi.org/10.1201/9780203508206.ch16>
- DUMORTIER, H.; LACOTTE, S.; PASTORIN, G.; MAREGA, R.; WU, W.; BONIFAZI, D.; BRIAND, J-P.; PRATO, M.; MULLER, S.; BIANCO, A. Functionalized Carbon Nanotubes Are Non-Cytotoxic and Preserve the Functionality of Primary Immune Cells. **Nano Letters**, v. 6, n. 7, p. 1522-1528, 2006. <https://doi.org/10.1021/nl061160x>
- FARIAS, R. **Contribuições ao Desenvolvimento de Filamentos de Compósitos de PLA/NTC para a Impressão 3D**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019. (Ainda não publicado).
- FREWER, L. J.; NORDE, W.; FISCHER, A. R. H; KAMPERS, F. W. H. **Nanotechnology in the agri-food sector**. Wiley & Sons, 2011.
- GHAVAMIAN, A.; RYBACHUK, M.; OCHSNER, A. Defects in carbon nanotubes. *In*: Stehr, J., Buyanova, I., Chen, W. Defects in Advanced Electronic Materials and Novel Low Dimensional Structures. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, p. 87-136, 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102053-1.00004-1>.
- GIBSON, I.; ROSEN, D.; STUCKER, B. **Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing**. New York: Springer, 2010.
- GONÇALVES, C.; GONÇALVES, I. C.; MAGALHÃES, F. D.; PINTO, A. M. Poly(lactic acid) composites containing carbon-based nanomaterials: A review. **Polymers**, v. 9, n. 7, p. 1–37, 2017. <https://doi.org/10.3390/polym9070269>
- GORDOBIL, O.; EGÜÉS, I.; LLANO-PONTE, R.; LABIDI, J. Physicochemical properties of PLA lignin blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 108, p. 330-338, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.002>
- HARRIS, P. J. F. **Carbon Nanotube Science, Synthesis, Properties and Application**. Cambridge: Cambridge University Press, Ed. 2009. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511609701>
- HIRATA, E.; AKASAKA, T.; UO, M.; TAKITA, H.; WATARI, F.; YOKOYAMA, A. Carbon nanotube-coating accelerated cell adhesion and proliferation on poly (L-lactide).

Applied Surface Science, v. 262, p. 24–27, 2012.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.01.012>

HOPLEY, E. L.; SALMASI, S.; KALASKAR, D. M.; SEIFALIAN, A. M. Carbon nanotubes leading the way forward in new generation 3D tissue engineering. **Biotechnology Advances**. v. 32, n. 5, p. 1000-1014, 2014.

HUSSAIN, F.; HOJJATI, M.; OKAMOTO, M.; GORGA, R. E. Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview. **Journal of Composite Materials**, v. 40, n. 17, p. 1511–1575, 2006.
<https://doi.org/10.1177/0021998306067321>

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56–58. 1991.
<https://doi.org/10.1038/350055a0>

IMANI YENGEJEH, S.; KAZEMI, S. A.; ÖCHSNER, A. Advances in mechanical analysis of structurally and atomically modified carbon nanotubes and degenerated nanostructures: A review. **Composites Part B: Engineering**, v. 86, p. 95–107, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.10.006>

JACOBS, P. F. **Stereolithography and Others RP&M Technologies**. New York: RPA/ASME Press. 1996.

KAW, A. K. **Mechanics of Composite Materials**. 2. ed. Nova York: CRC Press, 2006.
<https://doi.org/10.1016/j.fsigen.2011.07.001>

KIM, H. S.; CHAE, Y. S.; PARK, B. H.; YOON, J. S.; KANG, M.; JIN, H. J. Thermal and electrical conductivity of poly(l-lactide)/multiwalled carbon nanotube nanocomposites. **Current Applied Physics**, v. 8, n. 6, p. 803–806, 2008.
<https://doi.org/10.1016/j.cap.2007.04.032>

KUESTER, S. **Preparação e caracterização de compósitos de Poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno) com grafite expandido: estudo comparativo com compósitos contendo negro de fumo condutor**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Programa Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

LEAL, C. V. **Desenvolvimento, Caracterização e Avaliação In Vitro de Nanocompósitos de Poli (L-Ácido Láctico) e Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas Purificados**. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.

LEE, J. H.; RHEE, K. Y.; PARK, S. J. Silane modification of carbon nanotubes and its effects on the material properties of carbon/CNT/epoxy three-phase composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 42, n. 5, p. 478–483, 2011.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.01.004>

LI, N.; LI, Y.; LIU, S. Rapid prototyping of continuous carbon fiber reinforced polylactic acid composites by 3D printing. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 238, p. 218–225, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2016.07.025>

- LIANG, Y. Y.; XU, J. Z.; LIU, X. Y.; ZHONG, G. J.; LI, Z. M. Role of surface chemical groups on carbon nanotubes in nucleation for polymer crystallization: Interfacial interaction and steric effect. **Polymer**, v. 54, n. 23, p. 6479–6488, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.09.027>
- LIBRETEXTS. (2014). **Infrared Spectroscopy Absorption Table**. 2014. Disponível em: https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Spectroscopic_Parameters/Infrared_Spectroscopy_Absorption_Table. Acesso em: 20/04/2019.
- LORANDI, N. P.; CIOFFI, M. O. H.; ORNAGHI, H. Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos Dynamic Mechanical Analysis (DMA) of Polymeric Composite Materials. **Scientia Cum Industria**, v. 4, n. 13, p. 48–60, 2016. <https://doi.org/10.18226/23185279.v4iss1p48>
- LUO, J.; WANG, H.; ZUO, D.; JI, A.; LIU, Y. Research on the Application of MWCNTs/PLA Composite Material in the Manufacturing of Conductive Composite Products in 3D Printing. **Micromachines**, v. 9, n. 12, p. 635–648, 2018. <https://doi.org/10.3390/mi9120635>
- MA, P. C.; KIM, J-K.; TANG, B. Z. Functionalization of carbon nanotubes using a silane coupling agent. *Carbon*, v. 44, n. 15, p. 3232–3238, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.06.032>
- MALISKA, A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise**. (Apostila) Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Departamento de Engenharia Mecânica – EMC, Laboratório de Materiais – LABMAT, Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens – LCMAI. 2018.
- MANRICH, S. **Processamento de Termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes**. São Paulo: Artliber Editora, 2005.
- MASHHADZADEH, A. H.; FERREIDON, A.; AHANGARI, M. G. Surface modification of carbon nanotubes using 3-aminopropyltriethoxysilane to improve mechanical properties of nanocomposite based polymer matrix: Experimental and Density functional theory study. **Applied Surface Science**, v. 420, p. 167–179, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.148>
- MERUM, S.; VELURU, J. B.; SEERAM, R. Functionalized carbon nanotubes in bio-world: Applications, limitations and future directions. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 223, p. 43–63, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.06.002>
- MEZALIRA, D. Z.; BRON, M. High stability of low Pt loading high surface area electrocatalysts supported on functionalized carbon nanotubes. **Journal of Power Sources**, v. 231, p. 113–121, 2013.
- MISHRA, K.; SINGH, R. P. Effect of APTMS modification on multiwall carbon nanotube reinforced epoxy nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, v. 162, p. 425–432, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.134>

- MITTAL, G.; DHAND, V.; RHEE, K. Y.; PARK, S. J.; LEE, W. R. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 11–25, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.03.022>
- MOHAJERI, M.; BEHNAM, B.; SAHEBKAR, A. Biomedical applications of carbon nanomaterials: Drug and gene delivery potentials. **Journal of Cellular Physiology**, v. 234, n. 1, p. 298–319, 2018. <https://doi.org/10.1002/jcp.26899>
- MONTHIOUX, M.; KUZNETSOV, V. L. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? **Carbon**, v. 44, n. 7, p. 1621–1624, 2006. <https://doi.org/10.1108/IJEM-03-2016-0050>
- MOTTA, A. C.; DUEK, E. A. R. Estudo inicial da degradação “in vitro” de poli (L-co-DL ácido láctico) sintetizado em laboratório. **Matéria** (Rio de Janeiro), v. 13, n. 3, p. 429–438, 2008. <https://doi.org/10.1590/s1517-70762008000300003>
- NIELSEN, L. E.; LANDEL, R.F. **Mechanical Properties of Polymers and Composites**. New York: CRC Press, 1993.
- NIKJE, M. M. A.; YAGHOUBI, A. Preparation and properties of polyurethane /functionalized multi-walled carbon nanotubes rigid foam nanocomposites. **Polimery/Polymers**, v. 59, n. 11–12, p. 776–782, 2014. <https://doi.org/10.14314/polimery.2014.776>
- NOSSA, T. DE S. **Estudo comparativo das tensões na interface de compósitos de resina epóxi reforçados com fibras de carbono, aramida e vidro**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2011.
- OHARA, H.; YAHATA, M. L-lactic acid production by *Bacillus* sp. in Anaerobic and aerobic culture. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v. 81, n. 3, p. 272–274, 1996. [https://doi.org/10.1016/0922-338X\(96\)82222-7](https://doi.org/10.1016/0922-338X(96)82222-7)
- ORNAGHI, H. L. J.; BOLNER, A. S.; FIORIO, R.; ZATTERA, A. J.; AMICO, S. C. Mechanical and Dynamic Mechanical Analysis of Hybrid Composites Molded by Resin Transfer Molding. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 118, n. 2, p. 887–896, 2010. <https://doi.org/10.1002/app.32388>
- PACHEKOSKI, W. M.; SENA, A.; BECKER, D.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Estudo da dispersão de nanotubos de carbono em matriz polimérica biodegradável de Poli (ácido láctico) - PLA. In: VII WORKSHOP DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO, 2014, Juiz de Fora, MG. **Anais [...]** Juiz de Fora, MG, p. 303–306, 2014
- PALIMI, M. J.; ROSTAMI, M.; MAHDAVIAN, M.; RAMEZANZADEH, B. Surface modification of Cr₂O₃ nanoparticles with 3-amino propyl trimethoxy silane (APTMS). Part 1: Studying the mechanical properties of polyurethane/Cr₂O₃ nanocomposites. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, n. 11, p. 1663–1673, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.05.010>

- PETRICK, I. J.; SIMPSON, T. W. 3D Printing Disrupts Manufacturing How Economies of One Create New Rules of Competition. **Research-Technology Management**, v. 53, n. 3, p. 12–16, 2015.
- PUNETHA, V. D.; RANA, S.; YOO, H. J.; CHAURASIA, A.; MCLESKEY, J. T.; RAMASAMY, M. S.; SAHOO, N. G.; CHO, J. W. Functionalization of carbon nanomaterials for advanced polymer nanocomposites : A comparison study between CNT and graphene. **Progress in Polymer Science**, v. 67, p. 1–47, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.12.010>
- RAJ, S. A.; MUTHUKUMARAN, E.; JAYAKRISHNA, K. A Case Study of 3D Printed PLA and Its Mechanical Properties. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 5, p. 11219–11226, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.01.146>
- RAQUEZ, J.-M.; HABIBI, Y.; MURARIU, M.; DUBOIS, P. Polylactide (PLA)-based nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 10–11, p. 1504–1542, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.002>
- RATY, J. Y.; GYGI, F.; GALLI, G. Growth of carbon nanotubes on metal nanoparticles: A microscopic mechanism from ab initio molecular dynamics simulations. **Physical Review Letters**, v. 95, n. 9, p. 1–4, 2005. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.096103>
- ROCHA, A. C. da S.; MENEZES, L. R.; PEDROSA, M. C. G.; SILVA, E. O. Avaliação do efeito da adição de nanopartículas de carbono nas propriedades da matriz de PLA visando a aplicação em embalagens poliméricas. **IX Encontro Técnico de Materiais e Química**. Rio de Janeiro, 2017.
- ROY, R.; ROY, R. A.; ROY, D. M. Alternative perspectives on “quasi-crystallinity”: Non-uniformity and nanocomposites. **Materials Letters**, v. 4, n. 8–9, p. 323–328, 1986. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(86\)90063-7](https://doi.org/10.1016/0167-577X(86)90063-7)
- SALEH, T. A. The influence of treatment temperature on the acidity of MWCNT oxidized by HNO₃ or a mixture of HNO₃ /H₂SO₄. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 17, p. 7746–7751, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.04.020>
- SALES, R. J. F. **Materiais Compósitos Reforçados com Nanotubos de Carbono**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Militar) - Programa de Pós graduação em Engenharia Militar, Academia Militar, Técnico de Lisboa. Lisboa, 2013.
- SANTANA, L.; ALVES, J. L.; SABINO NETTO, A. C.; MERLINI, C. Estudo comparativo entre PETG e PLA para Impressão 3D através de caracterização térmica, química e mecânica. **Matéria (Rio J.)**, Rio de Janeiro, v. 23, n. 4, e12267, 2018. <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620180004.0601>.
- SCHÄDLE, T.; PEJCIC, B.; MIZAIKOFF, B. Monitoring dissolved carbon dioxide and methane in brine environments at high pressure using IR-ATR spectroscopy. **Analytical Methods**, v. 8, n. 4, p. 756–762, 2016. <https://doi.org/10.1039/c5ay02744f>

- SCHADLER, L. Model interfaces. **Nature Materials**, v. 6, p. 257–258, 2007.
- SCHEIBE, B.; BOROWIAK-PALEN, E.; KALENCZUK, R. J. Enhancement of thermal stability of multiwalled carbon nanotubes via different silanization routes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 500, n. 1, p. 117–124, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.229>
- SELIGRA, P. G.; NUEVO, F.; LAMANNA, M.; FAMÁ, L. Covalent grafting of carbon nanotubes to PLA in order to improve compatibility. **Composites Part B: Engineering**, v. 46, p. 61–68, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.10.013>
- SEZER, H. K.; EREN, O. FDM 3D printing of MWCNT re-inforced ABS nano-composite parts with enhanced mechanical and electrical properties. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 37, p. 339–347, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2018.12.004>
- SEZER, N.; KOÇ, M. Oxidative acid treatment of carbon nanotubes. **Surfaces and Interfaces**, v. 14, p. 1–8, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2018.11.001>
- SHIRAZI, Y.; TOFIGHY, M. A.; MOHAMMADI, T.; PAK, A. Effects of different carbon precursors on synthesis of multiwall carbon nanotubes: Purification and Functionalization. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 16, p. 7359–7367, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.03.146>
- SIQUEIRA, A. DA S. **Obtenção de scaffolds poliméricos baseados em poli(ácido láctico), hidroxiapatita e óxido de grafeno utilizando o método de manufatura aditiva por “fused deposition modeling”**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2018.
- SIREESHA, M.; BABU, V. J.; RAMAKRISHNA, S. Functionalized carbon nanotubes in bio-world: Applications, limitations and future directions. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 223, p. 43–63, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.06.002>
- SISTO, T. J.; ZAKHAROV, L. N.; WHITE, B. M.; JASTI, R. Towards pi-extended cycloparaphenylenes as seeds for CNT growth: Investigating strain relieving ring-openings and rearrangements. **Chemical Science**, v. 7, n. 6, p. 3681–3688, 2016. <https://doi.org/10.1039/c5sc04218f>
- SOSNOWSKI, S.; GADZINOWSKI, M.; SLOMKOWSKI, S. Poly (L , L -lactide) Microspheres by Ring-Opening Polymerization. **Macromolecules**, v. 29, p. 4556–4564, 1996.
- TEE, Y. B.; TALIB, R. A.; ABDAN K.; CHIN, N. L.; BASHA, R. K.; YUNOS, K. F. M. Effect of Aminosilane Concentrations on the Properties of Poly(Lactic Acid)/Kenaf-Derived Cellulose Composites. **Polymers & Polymer Composites**, v. 25, n. 1, 2017.
- VALAPA, R. B.; LOGANATHAN, S.; PUGAZHENTHI, G.; THOMAS, S.; VARGHESE, T. O. **An Overview of Polymer / Clay Nanocomposites**. 2017. Disponível em:

https://www.researchgate.net/publication/312222191_An_Overview_of_PolymerClay_Nanocomposites. Acesso em: 26/03/2019.

- VENNERBERG, D.; RUEGER, Z.; KESSLER, M. R. Effect of silane structure on the properties of silanized multiwalled carbon nanotube-epoxy nanocomposites. **Polymer**, v. 55, n. 7, p. 1854–1865, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.02.018>
- WANG, Y.; MEI, Y.; WANG, Q.; WEI, W.; HUANG, F.; LI, Y.; LI, J.; ZHOU, Z. Improved fracture toughness and ductility of PLA composites by incorporating a small amount of surface-modified helical carbon nanotubes. **Composites Part B: Engineering**, v. 162, p. 54–61, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.10.060>
- WONG, E. W.; SHEEHAN, P. E.; LIEBER, C. M. Nanobeam mechanics: Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. **Science**, v. 277, n. 5334, p. 1971–1975, 1997. <https://doi.org/10.1126/science.277.5334.1971>
- XIE, Y.; HILL, C. A. S.; XIAO, Z.; MILITZ, H.; MAI, C. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 7, p. 806–819, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.03.005>
- XU, Z.; NIU, Y.; WANG, Z.; LI, H.; YANG, L.; QIU, J.; WANG, H. Enhanced nucleation rate of polylactide in composites assisted by surface acid oxidized carbon nanotubes of different aspect ratios. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 3, n. 9, p. 3744–3753, 2011. <https://doi.org/10.1021/am200932q>
- YANG, L.; LI, S.; ZHOU, X.; LIU, J.; LI, Y.; YANG, M.; YUAN, Q.; ZHANG, W. Effects of carbon nanotube on the thermal, mechanical, and electrical properties of PLA/CNT printed parts in the FDM process. **Synthetic Metals**, v. 253, p. 122–130, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.05.008>
- YANG, S. Y.; MA, C. C. M.; TENG, C. C.; HUANG, Y. W.; LIAO, S. H.; HUANG, Y. L.; TIEN, H. W.; LEE, T. M.; CHIOU, K. C. Effect of functionalized carbon nanotubes on the thermal conductivity of epoxy composites. **Carbon**, v. 48, n. 3, p. 592–603, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.08.047>
- YOON, J. T.; JEONG, G.; LEE, S. C.; MIN, B. G. Influences of poly(lactic acid)-grafted carbon nanotube on thermal, mechanical, and electrical properties of poly(lactic acid). **Polymers for Advanced Technologies**, v. 20, n. 7, p. 631–638, 2009. <https://doi.org/10.1002/pat.1312>
- YOUSEFZADE, O.; GARMABI, H.; PUIGGALI, J. Cooperative rearranging region and dynamical heterogeneity of nanocomposites in poly(l-lactide) and functionalized carbon nanotubes systems. **Thermochimica Acta**, v. 667, p. 35–41, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.03.013>
- YU, S.; OH, K. H.; HWANG, J. Y.; HONG, S. H. The effect of amino-silane coupling agents having different molecular structures on the mechanical properties of basalt fiber-reinforced polyamide 6,6 composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 163, p. 511–521, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.148>

- YUEN, S. M.; MA, C. C. M.; CHIANG, C. L.; TENG, C. C. Morphology and Properties of Aminosilane Grafted MWCNT/Polyimide Nanocomposites. **Journal of Nanomaterials**, v. 2008, article ID. 786405, 2008. <http://dx.doi.org/10.1155/2008/786405>
- ZEIN, I.; HUTMACHER, D. W.; TAN, K. C.; TEOH, S. H. Fused deposition modeling of novel scaffold architectures for tissue engineering applications. **Biomaterials**, v. 23, n. 4, p. 1169–1185, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(01\)00232-0](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00232-0)
- ZHANG, Z.; ZHANG, J.; CHEN, P.; ZHANG, B.; HE, J.; HU, G. H. Enhanced interactions between multi-walled carbon nanotubes and polystyrene induced by melt mixing. **Carbon**, v. 44, n. 4, p. 692–698, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.09.027>
- ZHAO, Y.; QIU, Z.; YAN, S.; YANG, W. Crystallization Behavior of Biodegradable Poly(L-lactide)/Multiwalled Carbon Nanotubes Nanocomposites From the Amorphous State. **Polym Eng Sci**, v. 51, p. 1564–1573, 2011. <https://doi.org/10.1002/pen>
- ZHOU, T.; WANG, X.; LIU, X. H.; LAI, J. Z. Effect of silane treatment of carboxylic-functionalized multi-walled carbon nanotubes on the thermal properties of epoxy nanocomposites. **Polymer Letters**, v. 1.4, n. 4, p. 217–226, 2010. [10.3144/expresspolymlett.2010.28](https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2010.28)

APÊNDICE A – Parâmetros de Impressão

Tabela 6 - Parâmetros para impressão das peças inseridos no software Simplify 3D (continua).

EXTRUSOR	
Visão Geral	
Diâmetro do bico	0,8 mm
Multiplicador de Extrusão	1,4
Largura de Extrusão	Auto
Controle de Escorrimento	
Distância de retração	3,0 mm
Comprimento extra de reinício	0,0 mm
Levantar ao Retrair	0,0 mm
Velocidade de Retação	60,0 mm
CAMADA	
Ajustes de Camada	
Altura de Camada	0,1 mm
Superfície Superiores	3
Superfícies Inferiores	3
Perímetros	1
Direção dos Perímetros	De dentro para fora
Configurações de Primeira Camada	
Altura da Primeira Camada	200%
Largura da Primeira Camada	80%
Velocidade da Primeira Camada	55%
ADIÇÕES	
Saia/Aba	
Camadas de Saia	1
Separação entre Saia e Peça	0,0 mm
Contornos da Saia	6
PREENCHIMENTO	
Geral	
Padrão Interno	Rectilinear
Padrão Externo	Rectilinear
Porcentagem de Preenchimento Interior	100%
Sobreposição de Contornos	30%
Largura de Extrusão do Preenchimento	100%
Menor Comprimento para Preenchimento	5,0 mm
Combinar Preenchimento a cada	1 camada
TEMPERATURA	
Geral	
Tipo de Controlador de Temperatura	Extrusor
Aguardar a temperatura estabilizar antes de iniciar a impressão	
Ajuste de Temperatura por Camada	
Camada 1	205 °C
Camada 2	200 °C

Tabela 7 – Parâmetros para impressão das peças inseridos no software Simplify 3D (conclusão).

VELOCIDADES	
Velocidades	
Velocidade Padrão de Impressão	45,0 mm.s ⁻¹
Velocidade de Perímetro	80%
Velocidade nos Preenchimentos	80%
Velocidade nos Suportes	80%
Velocidade Máxima em X e Y	140,0 mm.s ⁻¹
Velocidade Máxima em Z	8,0 mm.s ⁻¹
Sobreposição de Velocidades	
Ajustar velocidade para camadas com menos de	15,0 seg
Mínima velocidade permitida	20%

Fonte: Autora, 2019.

APÊNDICE B - Ensaio Mecânico de Tração dos Filamentos

Ensaio mecânico de tração foram conduzidos nos filamentos de PLA+o-NTC e PLA+Si-NTC com o propósito de avaliar as influências dos processos de funcionalização dos NTC na resistência mecânica do material, comparando com resultados obtidos referentes às amostras de PLA+p-NTC desenvolvidas por Farias (2019). Uma máquina de testes universal INSTRON/EMIC 23-5S pertencente ao Laboratório de Engenharia Biomecânica (LEBm) foi utilizada para ensaio, conduzido com célula de carga de 500 N, pré-carga de 10 N e taxa de deformação de 2 mm/min. O comprimento útil do filamento ensaiado foi de 25mm, com diâmetro médio de 1,70mm. Para fixação dos filamentos nos suportes/garras foi utilizada cola Super Bonder®, seguindo métodos já aplicados em análises anteriores realizadas neste laboratório. Foram ensaiadas 10 amostras para cada grupo de material. Parâmetros como módulo elástico, resistência máxima a tração e alongamento máximo foram determinados conforme a norma ASTM D 638-14.

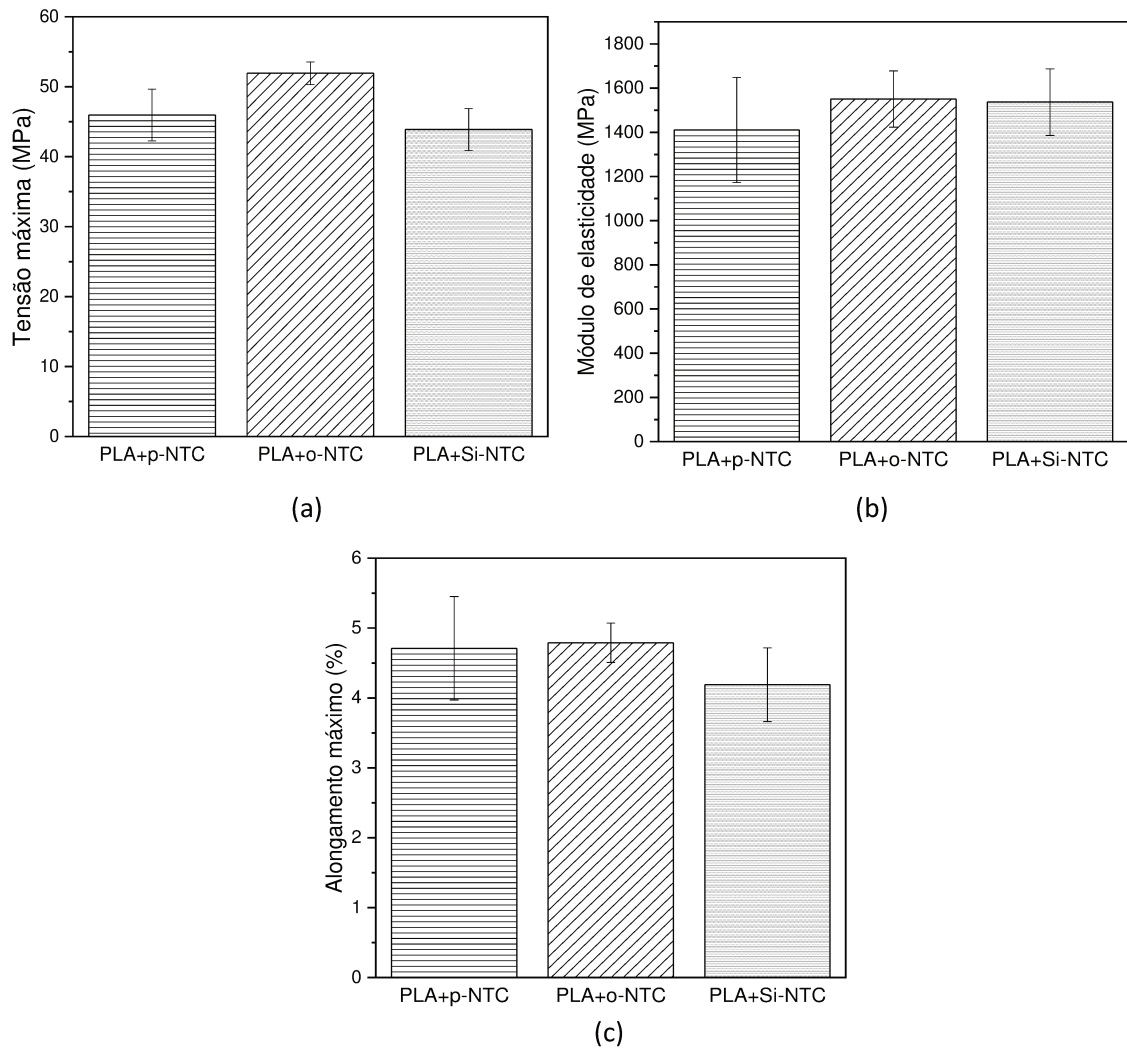
Entretanto, os resultados alcançados com os ensaios de tração não foram satisfatórios, uma vez que não foi observada diferença significativa no comportamento e valores característicos de resistência a tração, módulo de elasticidade e alongamento, para os diferentes grupos avaliados, devido ao alto desvio padrão das amostras, como se observa na Figura 37. De modo geral, as amostras ensaiadas apresentaram fratura muito próxima aos fixadores, e não no centro do comprimento útil ensaiado, como adequado.

O ensaio perde sua confiabilidade também pela ausência de um extensômetro, que considere a deformação real da amostra, uma vez que o ensaio sofre forte influência da rigidez da máquina, principalmente do sistema de colagem com Super Bonder®. De fato, nestas circunstâncias, não há garantia de que o comportamento observado e propriedades calculadas são majoritariamente associadas a amostra analisada ou a interface de colagem nos fixadores.

Desse modo, considera-se que a metodologia desenvolvida neste ensaio não é adequada para caracterização mecânica dos filamentos produzidos.

As Figuras 38, 39 e 40 apresentam as curvas tensão-deformação obtidas durante os ensaios das 10 amostras de cada grupo.

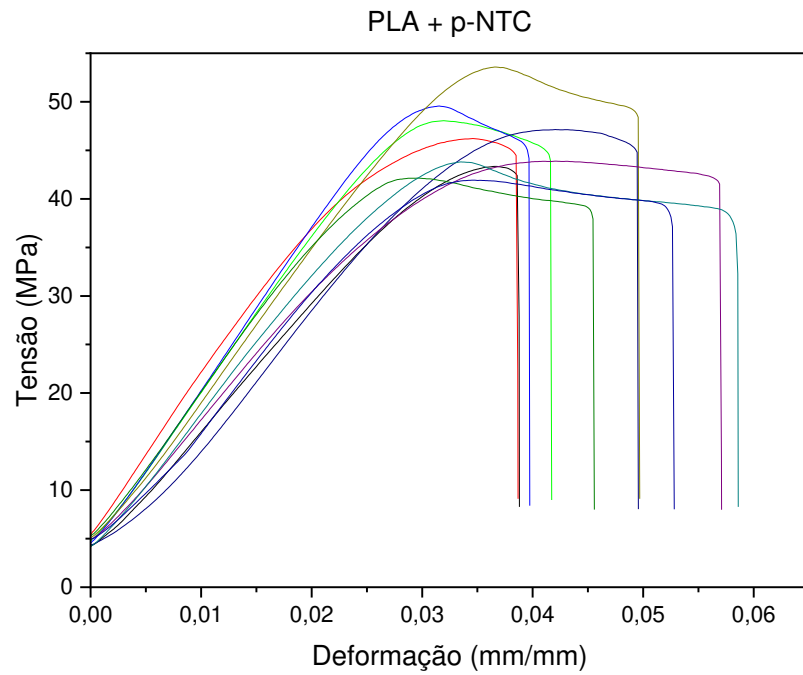
Figura 37 - Resultados de (a) Tensão máxima, (b) Módulo de elasticidade e (c) Alongamento máximo obtidos no ensaio de tração dos filamentos.



*Dados de PLA+p-NTC obtidos por Farias (2019).

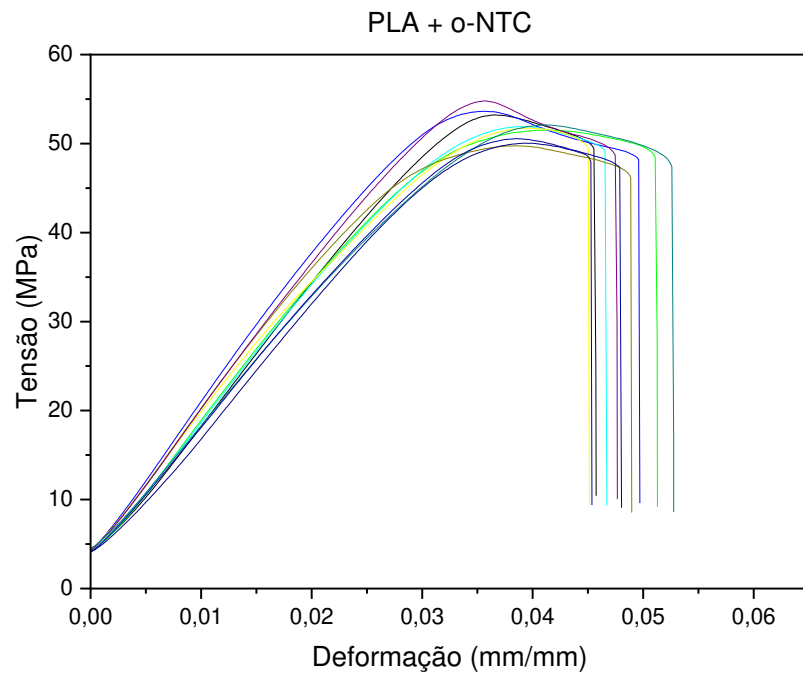
Fonte: Autora, 2019.

Figura 38 - Curvas tensão-deformação das 10 amostras de filamentos de PLA + p-NTC cedidas por Farias (2019).



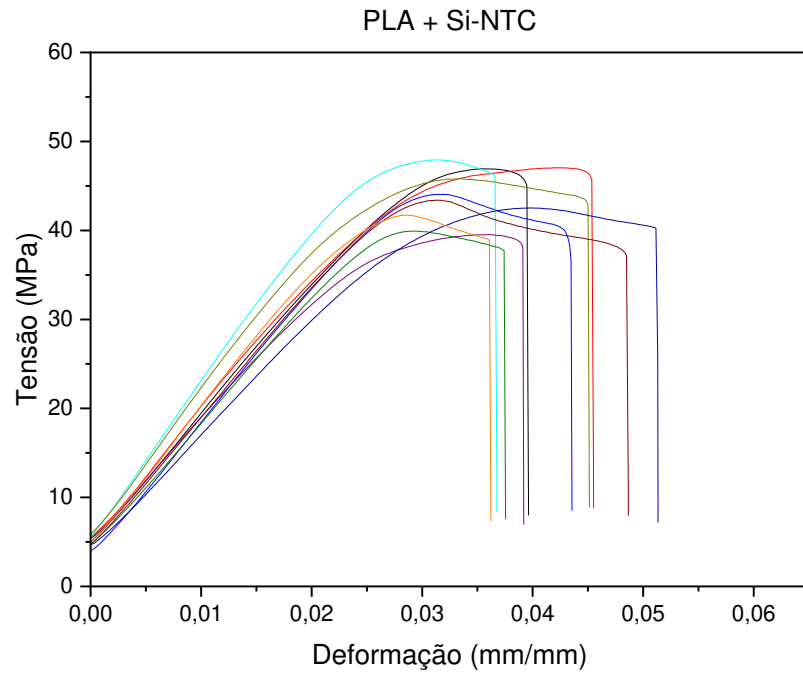
Fonte: Farias, 2019.

Figura 39 - Curvas tensão-deformação das 10 amostras de filamentos de PLA + o-NTC.



Fonte: Autora, 2019.

Figura 40 - Curvas tensão-deformação das 10 amostras de filamentos de PLA + Si-NTC.



Fonte: Autora, 2019.