



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS**



**Dissertação de Mestrado**

**Isabella Nayara Pinto**

**IMPRESSÃO 3D DE ESTRUTURAS TRELIÇADAS BASEADAS EM POLI  
(ÁCIDO LÁTICO) (PLA) E ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO COM  
AMINA PARA APLICAÇÕES EM BIOMATERIAIS.**

**Belo Horizonte  
Setembro de 2023**

**IMPRESSÃO 3D DE ESTRUTURAS TRELIÇADAS BASEADAS EM POLI  
(ÁCIDO LÁCTICO) (PLA) E ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO COM  
AMINA PARA APLICAÇÕES EM BIOMATERIAIS.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. João Paulo Ferreira Santos

Agência Financiadora: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES)

Belo Horizonte  
Setembro de 2023

*Aos meus pais e meus avós, que são a razão das minhas conquistas, fonte de amor, inspiração e apoio.*

## AGRADECIMENTO

Agradeço inicialmente aos meus pais, Vanda (*in memoriam*) e Wagner, que sempre me incentivaram e apoiaram as minhas decisões, pela ajuda e amor incondicional em todos os momentos. À minha irmã Bianca, por ser um exemplo de dedicação e amizade.

Ao professor Dr. João Paulo Ferreira Santos, pela compreensão, ideias compartilhadas e orientação, que sempre acreditou no meu potencial e impulsionou à realização das atividades necessárias para a conclusão deste trabalho.

À toda equipe do CTNano, em especial ao Felipe Medeiros, por toda ajuda na parte experimental, paciência e ensinamentos, seu suporte foi essencial para a conclusão deste estudo. Obrigada à professora Dra. Glaura Goulart, que possibilitou a utilização dos materiais e equipamentos necessários para execução desta pesquisa. Ao professor Dr. Ricardo Sousa do Departamento de Engenharia Química da UFMG, pela disponibilidade e auxílio durante os testes reológicos.

Agradeço à professora Dra. Aline Bruna, por todo o conhecimento repassado durante as reuniões do grupo de polímeros e pelo auxílio, juntamente com o Juliano Albergaria, para realização do teste de citotoxicidade. Aos meus colegas do CEFET-MG, Raíssa, Matheus e Tatiana, e também ao Fábio da USP, por todos os conhecimentos compartilhados. Ao meu amigo Marcos Muniz, pelo suporte com o *software* SolidWorks.

Agradeço aos meus avós, por todas as orações, amor e carinho. Aos meus tios por toda torcida e incentivo, e aos meus amigos, especialmente à Juliana, Fernanda, Bárbara e Michellie, pela amizade e companheirismo ao longo dessa jornada.

Ao Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), pela oportunidade e infraestrutura disponibilizada, em especial à toda equipe do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais.

À CAPES pelo financiamento da pesquisa. “O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.”

À Deus, por tudo.

## RESUMO

Estruturas treliçadas foram impressas a partir da técnica de modelagem por deposição de fundido (FDM), para aplicação como *scaffolds* na engenharia de tecidos. As principais funções do *scaffold* são promover sustentação mecânica, adesão e proliferação celular para restauração do tecido danificado, sendo fundamental considerar o modelo da estrutura, material e técnica de fabricação empregada. Com o avanço dos métodos de manufatura aditiva, estruturas complexas e personalizadas podem ser rapidamente obtidas. Dessa forma, esse trabalho propôs o desenvolvimento de filamentos em poli(ácido láctico) (PLA) com a incorporação de óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno funcionalizado com amina (N-GO), para serem empregados na impressão FDM das estruturas treliçadas. As amostras foram caracterizadas por meio de ensaios de porosidade, ângulo de contato, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia óptica (MO), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA), ensaios reológicos, espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FTIR), ensaio de compressão, além da análise de citotoxicidade dos compósitos para sua potencial aplicação na regeneração do tecido ósseo. A avaliação morfológica indicou que as treliças foram devidamente formadas para o PLA e compósitos, além da melhora na hidrofiliabilidade dos compósitos. Os resultados do ensaio de reometria de placas paralelas mostraram que as estruturas impressas em PLA com GO liofilizado apresentaram viscosidade 9,2 vezes menor, sendo que o GO funcionalizado com amina apresentou graus mais altos de interação com a matriz polimérica. As análises térmicas indicaram que a incorporação do óxido de grafeno obtido por duas rotas diferentes, não influenciou significativamente nas propriedades térmicas do PLA, com destaque para o N-GO. As propriedades mecânicas analisadas por meio do ensaio de compressão, indicaram que peças impressas a partir dos compósitos obtiveram propriedades inferiores às das peças impressas em PLA, devido à dispersão não homogênea dos nanomateriais na matriz polimérica. Por fim, a análise de citotoxicidade indicou que os compósitos não foram tóxicos para as células e ainda induziram a viabilidade celular.

Palavras chave: estruturas treliçadas, impressão FDM, poli(ácido láctico), óxido de grafeno funcionalizado com amina, *scaffold*.

# 3D PRINTING OF LATTICE STRUCTURES BASED ON POLY(LACTIC ACID) (PLA) AND AMINE-FUNCTIONALIZED GRAPHENE OXIDE FOR BIOMATERIAL APPLICATIONS.

## ABSTRACT

Lattice structures were printed using the fused deposition modeling (FDM) technique for application as scaffolds in tissue engineering. The scaffold's main functions are to promote mechanical support, adhesion and cell proliferation in order to restore damaged tissue and it is essential to consider the structure model, material and manufacturing technique used. With the advance of additive manufacturing methods, complex and customized structures can be quickly obtained. This work therefore proposed the development of poly(lactic acid) (PLA) filaments with the incorporation of graphene oxide (GO) and amine-functionalized graphene oxide (N-GO), to be used in the FDM printing of lattice structures. The samples were characterized using porosity tests, contact angle, scanning electron microscopy (SEM), optical microscopy (OM), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), rheological tests, fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), compression test, as well as cytotoxicity analysis of the composites for potential application in bone tissue regeneration. The morphological evaluation indicated that the lattices were properly formed for the PLA and composites, as well as an improvement in the hydrophilicity of the composites. The results of the parallel plate rheometry test showed that the structures printed on PLA with freeze-dried GO had 9.2 times lower viscosity, and the amine-functionalized GO showed higher degrees of interaction with the polymer matrix. Thermal analysis indicated that the incorporation of graphene oxide obtained by two different routes did not significantly influence the thermal properties of PLA, with N-GO standing out. The mechanical properties analyzed using the compression test indicated that parts printed from the composites had lower properties than parts printed in PLA, due to the inhomogeneous dispersion of the nanomaterials in the polymer matrix. Finally, the cytotoxicity analysis indicated that the composites were not toxic to cells and also induced cell viability.

**Keywords:** lattice structures, FDM printing, poly(lactic acid), amine-functionalized graphene oxide, scaffold.

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. <i>Scaffolds</i> tridimensionais fabricados através das técnicas de impressão 3D (A) FDM, (B) SLA e (C) SLS.....	19
Figura 2. Representação esquemática da impressora FDM.....	21
Figura 3. Parâmetros do processo de impressão FDM: (A) largura do contorno, vazio, folga de ar entre os contornos, largura de varredura, ângulo de varredura, número de contornos e perímetro vazio até a varredura, (B) orientação de deposição das camadas e (C) espessura de camada.....	24
Figura 4. Microscopia eletrônica de varredura das amostras PETG / PE-co-AMA (m/m): (a) 100/0, (b) 70/30, (c) 50/50, (d) 30/70 e (e) 0/100.....	29
Figura 5. Célula unitária da treliça proposta por Shui et al. (2019).....	31
Figura 6. Distribuição de tensão no modelo de estrutura treliçada.....	32
Figura 7. Fórmula química do poli(ácido lático) (PLA).....	35
Figura 8. Isômeros e lactídeos do ácido lático.....	35
Figura 9. Esquema do conceito de engenharia de tecidos .....	39
Figura 10. Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono.....	44
Figura 11. Representação esquemática do grafeno (GR), óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO).....	45
Figura 12. Curva de viscosidade por taxa de cisalhamento de polímeros fundidos.....	49
Figura 13. Fluxo oscilatório em cisalhamento.....	50
Figura 14. Proposta de obtenção de estruturas treliçadas através da impressão FDM para aplicação na engenharia de tecidos.....	53
Figura 15. Fluxograma das etapas do projeto.....	56

Figura 16. Projeto da célula unitária da estrutura treliçada para desenvolvimento em CAD.....	58
Figura 17. Projeto da estrutura treliçada 3x3x3 desenvolvida em CAD.....	59
Figura 18. Discos impressos para análise reológica.....	62
Figura 19. Representação do experimento: placa de 24 poços. Em verde, poços com células plaqueadas, sendo A1, A2 e A3 o teste com o biomaterial; B1, B2 e B3 representam o grupo de controle.....	64
Figura 20. Microscopia óptica dos filamentos: (a) PLA; (b) PLA/GO; (c) PLA/N-GO.....	66
Figura 21. Microscopia óptica das estruturas impressas: vista lateral (a) PLA; (b) PLA/GO; (c) PLA/N-GO e vista inferior (d) PLA, (e) PLA/GO e (f) PLA/N-GO.....	67
Figura 22. MEV dos filamentos (a) PLA; (b) PLA/GO; (c) PLA/N-GO.....	68
Figura 23. Representação da base dos scaffolds.....	70
Figura 24. Resistência à compressão média dos scaffolds e desvio padrão.....	71
Figura 25. DSC do primeiro aquecimento dos filamentos.....	73
Figura 26. DSC do primeiro resfriamento dos filamentos.....	75
Figura 27. DSC do segundo aquecimento dos filamentos.....	76
Figura 28. DSC do primeiro aquecimento para as treliças.....	77
Figura 29. DSC do primeiro resfriamento para as treliças.....	79
Figura 30. (a) TGA e (b) DTG dos filamentos fabricados para o PLA e compósitos.....	80
Figura 31. (a) TGA e (b) DTG das treliças.....	82
Figura 32. FTIR dos filamentos.....	84
Figura 33. Gráficos viscosidade x taxa de cisalhamento à temperatura de impressão à 200°C e velocidade de 30mm/s.....	86

Figura 34. Gráfico $G'$ e $G''$ para o PLA PLA a temperatura de impressão à 200°C e velocidade de 30mm/s.....	88
Figura 35. Gráfico $G'$ e $G''$ para o PLA/GO a temperatura de impressão à 200°C e velocidade de 30mm/s.....	89
Figura 36. Gráfico $G'$ e $G''$ para o PLA/N-GO a temperatura de impressão à 200°C e velocidade de 30mm/s.....	89
Figura 37. Viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) em função da frequência ( $\omega$ ).....	91
Figura 38. Imagem do ângulo de contato para (A) PLA, (B) PLA/GO e (C) PLA/N-GO....	94
Figura 39. Ângulo de contato do PLA, PLA/GO e PLA/N-GO.....	95
Figura 40. Figura 39. Viabilidade celular por MTT. (a) Nenhum biomaterial apresentou citotoxicidade em até 24 horas após o cultivo celular; (b) o grupo PLA/N-GO apresentou maior viabilidade celular aos 3 dias; (c) todos os biomateriais apresentaram maior viabilidade celular no período final de avaliação (5 dias).....	96

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físicas e mecânicas do PLA.....	54
Tabela 2. Perfil de extrusão para a fabricação dos filamentos de PLA.....	57
Tabela 3. Perfil de extrusão para a fabricação dos filamentos de PLA/GO e PLA/N-GO.....	58
Tabela 4. Testes dos parâmetros para impressão das treliças.....	65
Tabela 5. Valores para cálculo da área média da base.....	70
Tabela 6. Resistência à compressão das treliças.....	70
Tabela 7. Dados resumidos do ensaio de DSC do primeiro ciclo de aquecimento.....	74
Tabela 8. Dados resumidos do ensaio de DSC, segundo aquecimento.....	76
Tabela 9. Dados resumidos do ensaio de DSC para as treliças.....	77
Tabela 10. Dados da análise termogravimétrica para os filamentos compósitos produzidos.....	81
Tabela 11. Dados da análise termogravimétrica para as treliças produzidas.....	83
Tabela 12. Posições ( $\text{cm}^{-1}$ ) e assinaturas de bandas de infravermelho relacionadas ao PLA.....	85
Tabela 13. Valores de $\eta_0$ para as amostras.....	87
Tabela 14. Comportamento reológico do PLA, PLA-GO e PLA/N-GO.....	90
Tabela 15. MFI dos filamentos e amostras impressas à 200°C / 30mm/s.....	92
Tabela 16. Análise de porosidade das estruturas treliçadas com dimensões 13x13x13mm e 10x10x10mm.....	93

## LISTA DE ABREVIações

CAD: desenho assistido por computador

FDM: Modelagem por deposição de fundido

PLA: Poli(ácido láctico)

GO: óxido de grafeno

N-GO: óxido de grafeno funcionalizado com amina

DSC: Análise Térmica Diferencial

TGA: Análise Termogravimétrica

FTIR: Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

MO: Microscopia Óptica

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

MFI: índice de fluidez

$T_g$ : Temperatura de transição vítrea

$T_m$ : temperatura de fusão

$G'$ : Módulo de armazenamento em cisalhamento

$G''$ : Módulo de perda em cisalhamento

$\dot{\gamma}$ : Taxa de cisalhamento

$\eta$ : Viscosidade

$\eta^*$ : Viscosidade complexa

$\eta_0$ : Viscosidade à taxa de cisalhamento 0

CTNano: Centro de Tecnologia em Nanomateriais

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	13
2. OBJETIVOS.....	15
2.1 Objetivo principal.....	15
2.2 Objetivos específicos.....	15
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1 Manufatura aditiva.....	16
3.1.1 Manufatura aditiva aplicada à engenharia de tecidos.....	18
3.1.2 Método de modelagem por deposição de fundido (FDM).....	21
3.1.3 Printabilidade.....	26
3.2 Estrutura de treliças empregada em biomateriais.....	29
3.3 Materiais aplicados em impressão FDM.....	33
3.4 Poli(ácido láctico) (PLA).....	34
3.4.1 Aplicações do poli(ácido láctico) como biomaterial.....	37
3.5 Engenharia de tecidos.....	38
3.5.1 <i>Scaffolds</i> para a engenharia de tecidos.....	40
3.6 Grafeno e derivados.....	43
3.6.1 Óxido de grafeno.....	45
3.6.2 Aplicação do óxido de grafeno em biomateriais.....	46
3.7 Propriedades reológicas em regime permanente.....	48
3.8 Propriedades reológicas em regime oscilatório.....	50

3.8 Conclusões da revisão e proposta de desenvolvimento.....	51
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	54
4.1 Materiais.....	54
4.2 Metodologia.....	55
4.2.1 Fabricação dos filamentos em PLA.....	56
4.2.2 Preparação dos compósitos e fabricação dos filamentos em PLA/GO e PLA/N- GO.....	57
4.2.3 Confeção dos corpos para impressão 3D FDM.....	58
4.2.4 Análise da morfologia.....	59
4.2.5 Análises mecânicas.....	60
4.2.6 Análises térmicas.....	60
4.2.7 Análise química-estrutural.....	61
4.2.8 Análises reológicas.....	61
4.2.9 Índice de fluidez (MFI).....	62
4.2.10 Análise de porosidade.....	63
4.2.11 Análise de ângulo de contato.....	63
4.2.11 Análise de citotoxicidade.....	64
5. RESULTADOS.....	65
5.1 ANÁLISE MORFOLÓGICA.....	65
5.2 ANÁLISES MECÂNICAS.....	69
5.3 ANÁLISES TÉRMICAS.....	72
5.4 ANÁLISES QUÍMICA – ESTRUTURAL .....	84

5.5 ANÁLISES REOLÓGICAS.....	86
5.6 ÍNDICE DE FLUIDEZ (MFI).....	91
5.7 ANÁLISE DA POROSIDADE.....	93
5.8 ANÁLISE DE ÂNGULO DE CONTATO.....	94
5.9 ANÁLISE DE CITOTOXICIDADE.....	95
6. CONCLUSÃO.....	98
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	99
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	100

## 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Na engenharia de tecidos é importante considerar a arquitetura da estrutura em projetos de *scaffolds*, devido aos estímulos mecânicos que serão submetidos no corpo humano (SHUI *et al.*, 2019). Neste contexto, estudos demonstraram que a estrutura de treliças tem apresentado alta absorção de energia e desempenho mecânico superior, quando comparada à modelos estruturais como espuma e *honeycomb*. A possibilidade mais recente para a fabricação das estruturas treliçadas deve-se ao avanço das técnicas de manufatura aditiva, que proporcionaram rapidez e simplicidade na obtenção desse modelo através do auxílio de desenho assistido por computador (CAD) (SONG *et al.*, 2019).

A manufatura aditiva tem proporcionado o processamento rápido de componentes com geometrias complexas a partir de um modelo computacional 3D, que é enviado ao *software* da máquina para a impressão camada por camada. Dentre as técnicas de impressão 3D, a mais comum é a modelagem por deposição de fundido (FDM), visto que possui abordagem simplificada, além de dispositivos de baixo custo. Entretanto, a FDM apresenta desvantagens como baixas propriedades mecânicas das peças acabadas, anisotropia, falta de adesão entre as camadas, dificuldade em definir os parâmetros adequados de processamento, baixa qualidade de acabamento superficial, dentre outros problemas. Portanto, uma alternativa para minimizar ou eliminar defeitos das peças impressas, aumentar a produtividade, reduzir desperdícios e tempo de processo, melhorar as propriedades mecânicas e a precisão dimensional das peças fabricadas é a compreensão do comportamento reológico do material (WANG *et al.*, 2017; STANSBURY; IDACAVAGE, 2016; MOHAMED; MASOOD; BHOWMIK, 2015; NGO *et al.*, 2018).

Dentre os materiais aplicados em impressão FDM, os principais são polímeros termoplásticos como o poli (ácido láctico) (PLA), entregues na forma de filamentos. O PLA é um polímero biodegradável derivado de recursos naturais e amplamente empregado em aplicações biomédicas, além de apresentar boa processabilidade na impressão 3D (WANG *et al.*, 2017; SAVIOLI LOPES; JARDINI; MACIEL FILHO, 2012). Entretanto, alguns estudos retratam algumas limitações na utilização do PLA na engenharia de tecidos, como baixa hidrofiliabilidade e baixa afinidade celular, sendo

estes requisitos fundamentais para aplicação em *scaffolds* (BELAID *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2020).

Neste contexto, o óxido de grafeno (GO) vem sendo empregado para aprimorar atributos do PLA como biomaterial. Pesquisas indicaram o aumento da hidrofiliabilidade, estabilidade térmica e adesão celular em *scaffolds*. Souza *et al.* (2022) indicaram que os *scaffolds* com a incorporação de óxido de grafeno são frequentemente utilizados na engenharia de tecido ósseo, pois sua facilidade de dispersão e funcionalização química, podem auxiliar a proliferação e diferenciação celular. Essas propriedades induzem a formação de tecidos ósseos, em razão da presença de grupos funcionais como hidroxilas, carbonilas, épxi na superfície do óxido de grafeno, que atuam como locais ativos para a biomineralização. Além disso, a funcionalização adequada do grafeno facilita a sua dispersão em solventes diversos e grupos de amina introduzidos no grafeno, apresentaram melhor solubilidade do grafeno e permitiram condições eficazes para o grafeno interagir em ambientes biológicos (OLAD; BAKHT KHOSH HAGH, 2019; BELAID *et al.*, 2020; SOUZA *et al.*, 2022).

Este trabalho dedicou-se a fabricação e caracterização de filamentos e estruturas treliçadas para aplicação na engenharia de tecido ósseo. Por meio da técnica de impressão 3D FDM, estruturas treliçadas baseadas em PLA, GO e GO funcionalizado com amina foram obtidas para potencial aplicação em *scaffolds*, buscando minimizar possíveis defeitos no processo FDM a partir da análise reológica dos materiais obtidos pelos compósitos, com o intuito de produzir biomateriais que atendam as suas funções com efetividade.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Principal**

Obter estruturas treliçadas biocompatíveis a partir dos compósitos formados por poli(ácido láctico) (PLA), óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno funcionalizado com amina (N-GO) para aplicação na engenharia de tecido ósseo, empregando a técnica de modelagem por deposição de fundido (FDM).

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Obter os compósitos de PLA com GO e N-GO por meio da mistura em diclorometano e acetona.
- Fabricar os filamentos de PLA puro e compósitos a partir de uma extrusora dupla rosca.
- Obter estruturas treliçadas com elevada porosidade em PLA, PLA/GO e PLA/N-GO utilizando a técnica de impressão 3D FDM.
- Caracterizar as amostras de PLA, PLA/GO e PLA/N-GO por meio das técnicas: DSC, TGA, FTIR, MEV e MO.
- Realizar ensaio mecânico de compressão para avaliar a resistência mecânica das amostras.
- Parametrização das principais variáveis reológicas para impressão 3D FDM do PLA, PLA/GO e PLA/N-GO.
- Realizar o teste de citotoxicidade dos materiais.
- Comparar as propriedades físico-químicas, térmicas e reológicas dos compósitos e PLA puro.

### 3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Manufatura aditiva

A manufatura aditiva, também designada como impressão 3D ou prototipagem rápida, foi reportada pela primeira vez em 1986 por Charles Hull em um método chamado estereolitografia (SLA), que posteriormente desencadeou o desenvolvimento de novas técnicas de impressão. Consiste em um processo para manufatura rápida de componentes baseados em projetos computacionais. O processo começa com um modelo computacional 3D, que pode ser adquirido através de dados de imagem ou desenvolvidos em um *software* de desenho assistido por computador (CAD). Um arquivo STL (*Surface Tessellation Language*), normalmente reconhecido pela impressora, é gerado e posteriormente enviado para a máquina de impressão 3D (WANG *et al.*, 2017; NGO *et al.*, 2018).

A impressão 3D produz componentes camada por camada, a partir de modelos criados em um *software*. O uso da impressora 3D permite rapidez no processamento de componentes com geometrias complexas, além de reduzir o desperdício de matéria-prima, proporcionar uma precisão geométrica satisfatória e customização. As técnicas de impressão 3D amplamente utilizadas são a modelagem por deposição de fundido (FDM), sinterização seletiva a laser (SLS), estereolitografia (SLA) e impressão 3D a jato de tinta. Outros métodos empregados são fusão de pó em cama (PBF), deposição direta de energia, manufatura de objetos laminados, *contour crafting*, dentre outros em constante desenvolvimento. Para seleção da técnica adequada de fabricação, devem ser considerados fatores como requisitos para velocidade e resolução de processamento, materiais utilizados, custos envolvidos e desempenho desejado do produto final (WANG *et al.*, 2017; ADEKUNLE *et al.*, 2023).

A manufatura aditiva apresenta vantagens como a impressão de estruturas complexas, liberdade de *design* e capacidade de lotes personalizados. Através das técnicas de impressão 3D, é possível imprimir pequenas quantidades de produtos personalizados com custos mais baixos. No entanto, existem desvantagens que demandam mais estudos e avanços dessa tecnologia. Os principais desafios são a limitação de materiais, propriedades mecânicas inferiores e anisotrópicas, defeitos nos componentes impressos, custos elevados, restrição de produção em massa e aplicações limitadas para grandes estruturas (NGO *et al.*, 2018).

É imprescindível enfrentar os desafios inerentes a tecnologia para que a impressão 3D seja amplamente difundida em diversos setores industriais. Uma peça processada por impressão 3D geralmente tem um tempo maior de fabricação quando comparada aos métodos tradicionais de extrusão e moldagem por injeção, por exemplo. O extenso tempo do processo e os custos elevados são as maiores desvantagens para a produção de peças repetitivas, que são facilmente processadas pelos métodos tradicionais com maior rapidez e menores custos. Contudo, para produtos personalizados de estruturas complexas, como por exemplo, *scaffolds* tridimensionais para utilização na engenharia de tecidos, a impressão 3D se mostra mais eficiente e econômica (NGO *et al.*, 2018).

Métodos e novas aplicações da impressão 3D se encontram em constante desenvolvimento, para que a demanda de produtos de geometria complexa, porém em alta resolução, seja atendida. Além disso, a busca para reduzir defeitos e melhorar o desempenho mecânico das peças impressas são os principais aspectos que vem fomentando o desenvolvimento das novas técnicas de impressão 3D. Um dos fatores que contribuíram para a disseminação da tecnologia de prototipagem rápida é relacionado à expiração de patentes, que proporcionaram a redução do custo das impressoras e a ampliação de seu uso em laboratórios, escolas, bibliotecas e até mesmo em casas, visando minimizar despesas adicionais relacionadas à fabricação de produtos customizados e ainda reduzir o elevado custo do processo de desenvolvimento de um novo produto (NGO *et al.*, 2018).

Neste contexto, o acesso às impressoras 3D para uso industrial e do público em geral aumentou significativamente na última década. A manufatura aditiva é conhecida como uma técnica flexível para o processamento de materiais poliméricos, metálicos e cerâmicos, além de materiais para construção (STANSBURY; IDACAVAGE, 2016).

Os materiais poliméricos em estado líquido ou com baixo ponto de fusão são largamente usados na indústria de impressão 3D em consequência do seu baixo custo, baixo peso e alta flexibilidade. Polímeros termoplásticos como acrilonitrila butadieno estireno (ABS), poli(ácido láctico) (PLA), poliamida (PA) e policarbonato (PC), da mesma forma que materiais poliméricos termofixos como resinas epóxi, podem ser processados através das técnicas de impressão 3D. Os polímeros para

utilização na manufatura aditiva podem estar na forma de filamentos, resinas, pó ou monômeros reativos. A manufatura aditiva permite a impressão de produtos poliméricos com precisão geométrica satisfatória, porém a falta de resistência mecânica e funcionalidade consistem nos principais desafios para que as aplicações de produtos impressos em 3D sejam ampliadas. Uma maneira de resolver esses problemas é através da combinação de materiais para assegurar propriedades mecânicas e funcionais adequadas (WANG *et al.*, 2017; NGO *et al.*, 2018).

Um avanço da impressão 3D em termos de propriedade, funcionalidade e forma é a impressão 4D, que apresenta vantagens como a capacidade de autorreparo, multifuncionalidade e automontagem, além de ser dependente do tempo. A impressão 4D associa impressão 3D, materiais inteligentes ou sensíveis a estímulos, modelagem matemática e mecanismos de interação, os quais proporcionam alterações nas estruturas impressas em função do tempo. Portanto, para aumentar o potencial de aplicação dessa tecnologia, diversas pesquisas precisam ser conduzidas futuramente (MOMENI *et al.*, 2017).

A impressão 3D de polímeros passou a ser utilizada no campo médico para impressão de órgãos e tecidos, nas indústrias aeroespaciais para criação de estruturas complexas e leves, na arquitetura para modelos estruturais, na indústria de eletrônicos para produção de sensores e no campo artístico para fabricação de réplicas (WANG *et al.*, 2017). Essa tecnologia vem sendo empregada no campo industrial para produção de peças automotivas, restauração dentária e implantes médicos (MOHAMED; MASOOD; BHOWMIK, 2015). A aplicabilidade da manufatura aditiva para a produção de dispositivos biomédicos tem apresentado um crescimento notável nos últimos anos e pode ser considerada como a principal abordagem dos estudos direcionados à tecnologia de impressão 3D (STANSBURY; IDACAVAGE, 2016).

### **3.1.1 Manufatura aditiva aplicada à engenharia de tecidos**

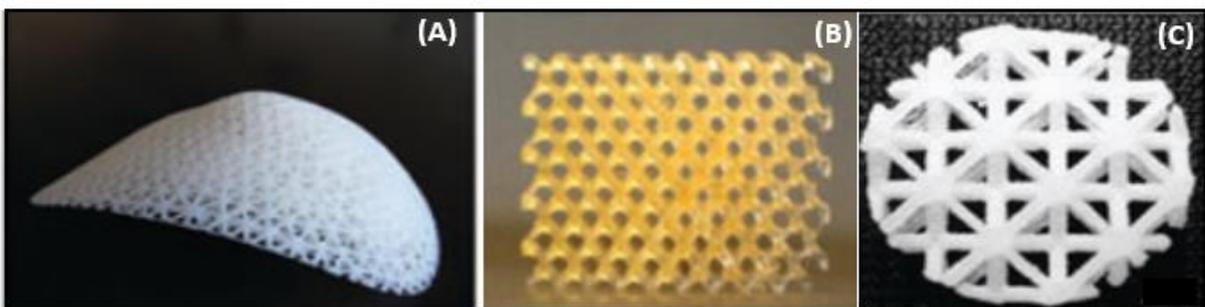
Estudos apontam o mercado biomédico como um dos principais impulsionadores para crescimento e aperfeiçoamento da manufatura aditiva. Isso ocorre porque a manufatura aditiva é um processo flexível, o qual permite o desenvolvimento de componentes com formas altamente complexas, que podem ser personalizados às necessidades de cada paciente. Além disso, a impressão 3D

permite volumes de produção menores, sendo mais econômica quando comparada aos processos de produção tradicionais (NGO *et al.*, 2018).

A impressão 3D é um processo que permite a fabricação de geometrias críticas camada por camada. No setor biomédico, esta auxilia no desenvolvimento de implantes, tecidos e órgãos, além de sistemas para liberação controlada de medicamentos. As aplicações são específicas para cada paciente, desde implantes, aparelhos auditivos, próteses até a dosagem de medicamentos. Neste contexto, a impressão 3D pode reduzir a necessidade de outras cirurgias para ajustar um implante no paciente, uma vez que permite planejar e personalizar a cirurgia com maior eficácia. Os métodos de impressão 3D são mais econômicos que os métodos tradicionais quando consideramos lotes menores de produção, que são característicos do setor biomédico. Além do mais, não existe a necessidade de ferramentas e moldes personalizados para cada lote, o que acarreta em menor tempo de fabricação (NGO *et al.*, 2018).

No âmbito da engenharia de tecidos, os *scaffolds* podem proporcionar uma conexão que estabeleça a proliferação celular e reconstrução de tecidos. A impressão 3D permite o controle da distribuição e tamanho dos poros dos *scaffolds*, o que não é possível através das técnicas de produção tradicionais. Além da biocompatibilidade necessária ao material, boas propriedades mecânicas são essenciais para a fabricação de *scaffolds* impressos em 3D, visto que a boa estabilidade mecânica auxilia os *scaffolds* na sustentação das atividades celulares (WANG *et al.*, 2017). A figura 1 apresenta *scaffolds* impressos através de diferentes técnicas de impressão 3D.

**Figura 1. Scaffolds tridimensionais fabricados através de diferentes técnicas de impressão 3D (A) FDM, (B) SLA e (C) SLS.**



Fonte: Adaptado de Loh e Choong (2013).

Os *scaffolds* fabricados a partir da manufatura aditiva apresentam uma estrutura porosa com melhores propriedades mecânicas quando comparados à outros métodos como separação de fase induzida termicamente, evaporação por solvente e lixiviação de partículas, os quais são normalmente utilizados para a confecção de *scaffolds* poliméricos tridimensionais. Dessa forma, a manufatura aditiva é considerada como uma técnica promissora dentro do campo biomédico para a fabricação de suportes celulares com arquiteturas reproduzíveis e personalizadas (SERRA; PLANELL; NAVARRO, 2013).

A aplicação da manufatura aditiva na engenharia de tecidos é considerada vantajosa, pois a estrutura impressa, independente das dimensões, consegue reproduzir a morfologia das estruturas dos tecidos do corpo humano. Além disso, investigações para incorporar novas funções aos *scaffolds* impressos estão sendo conduzidas. Através de modificações na superfície dos suportes celulares, é possível aprimorar a adesão celular nas paredes da estrutura, aumentando a funcionalidade do *scaffold* (WANG *et al.*, 2020).

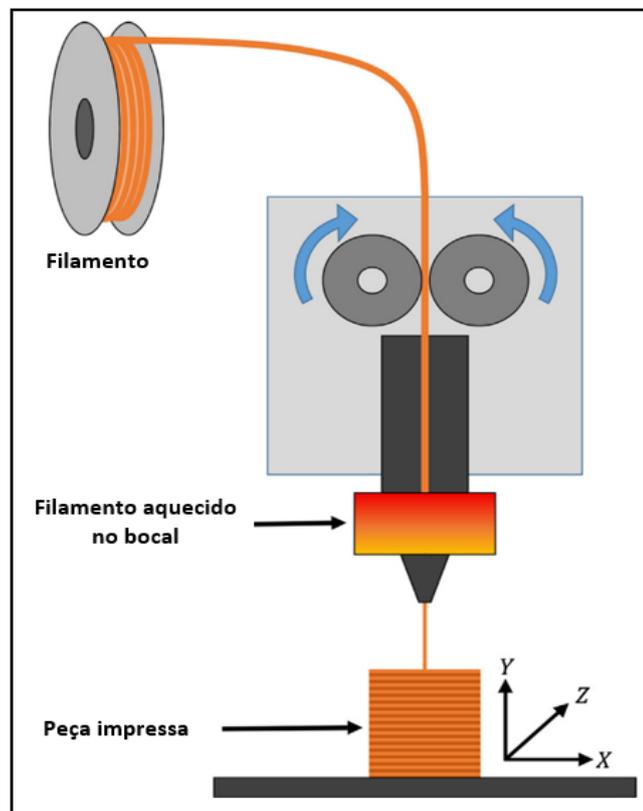
Blendas e compósitos de matriz polimérica são amplamente empregados para a fabricação de *scaffolds* através da manufatura aditiva. ZHANG *et al.* (2021), estudou a relação entre a técnica de impressão 3D FDM com o compósito de poli(ácido L-láctico) (PLLA) e nanohidroxiapatita na fabricação de *scaffolds* para reparação do tecido ósseo. A pesquisa demonstrou que o processo atendeu aos requisitos de aplicação do *scaffold*, proporcionando propriedades mecânicas ajustáveis, excelentes propriedades biológicas, além da simplicidade, rapidez e baixo custo da técnica FDM.

Técnicas de impressão 3D foram desenvolvidas nas últimas décadas e a sua utilização para a fabricação de *scaffolds* poliméricos com geometrias variadas foi implementada. As técnicas baseadas na extrusão controlada de filamentos, como a FDM, permitiram facilidade na fabricação de modelos tridimensionais com geometrias altamente complexas, garantindo a reprodutibilidade, a utilização de diversos materiais como matéria-prima, além do excelente potencial para desenvolver componentes direcionados ao reparo ósseo (SERRA; PLANELL; NAVARRO, 2013; ZHANG *et al.*, 2021).

### 3.1.2 Modelagem por deposição de fundido (FDM)

O método de modelagem por deposição de fundido (FDM), também designado como fabricação por filamento fundido (FFF), é considerado um método similar aos processos convencionais de extrusão ou moldagem por injeção, porém os moldes são desnecessários. A técnica FDM foi desenvolvida no começo da década de 1990 como uma outra abordagem da manufatura aditiva, que utiliza um polímero pré-formado como matéria-prima. Este método confere ao produto final propriedades mecânicas mais homogêneas, bem como maior resistência a solventes, que são fatores importantes para aplicações biomédicas. As impressoras FDM atuam através da extrusão controlada de filamentos, como observado na figura 2 (STANSBURY; IDACAVAGE, 2016).

Figura 2. Representação esquemática da impressora FDM.



Fonte: Adaptado de Stansbury e Idacavage (2016).

No método FDM são utilizados filamentos de determinado polímero termoplástico para a impressão das camadas em 3D. Uma propriedade fundamental para utilização desse método é a termoplaticidade do filamento polimérico, pois possibilita que os filamentos se fundam no decorrer da impressão e se solidifiquem à

temperatura ambiente após finalizado o processo. O filamento é aquecido acima de sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e extrudado a partir do bocal de extrusão, sendo que o diâmetro do bocal é o que determina a resolução de impressão do método. A resolução de impressão da técnica FDM, ou seja, a espessura do filamento após passagem pelo bocal, é de 50 a 200 $\mu$ m (NGO *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2017; WEI *et al.*, 2015).

No processo FDM, o material é fundido e depositado seletivamente pelo bocal de extrusão, que define a geometria da seção transversal da peça em 3D de acordo com o modelo CAD. O bocal se movimenta nas direções x e y, de acordo com o projeto desenvolvido. Após a deposição de uma camada, a plataforma de fabricação abaixa (eixo z) ou o bocal se move na direção z, dando continuidade com a construção da próxima camada. Desse modo, o processo se repete até a formação completa da peça (MOHAMED; MASOOD; BHOWMIK, 2015; NAZEER *et al.*, 2020).

A abordagem direta e simplificada da técnica FDM, associada aos seus dispositivos de baixo custo, a tornaram a opção mais comum de impressão 3D (STANSBURY; IDACAVAGE, 2016). O método FDM apresenta características como baixo custo, simplicidade, rapidez e versatilidade. Os materiais usados nas impressoras FDM são polímeros termoplásticos entregues em filamentos. Além do PLA e ABS, existem outras opções de materiais que podem ser impressos por essa técnica, como policarbonato (PC), poliamida (PA), poliestireno de alto impacto (PSAI), entre outros. Em pesquisas recentes foram acrescentadas misturas entre polímeros, compósitos de matriz polimérica, além do polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) (STANSBURY; IDACAVAGE, 2016; WANG *et al.*, 2017; NGO *et al.*, 2018).

A maior parte das peças fabricadas por FDM são utilizadas como peças visuais, modelos auxiliares e de montagem, porém a fabricação de peças funcionais e estruturais vem avançando em diversas áreas de estudo. Dessa forma, a FDM recebe enorme atenção para o avanço de sua tecnologia, no que se refere à fabricação de peças com qualidade superior, através do melhor aproveitamento de suas vantagens e redução de limitações. É fundamental antecipar o comportamento dos componentes impressos pela FDM quando submetidos a cargas mecânicas, para avaliar sua utilização em aplicações específicas. A influência dos parâmetros do processo nas

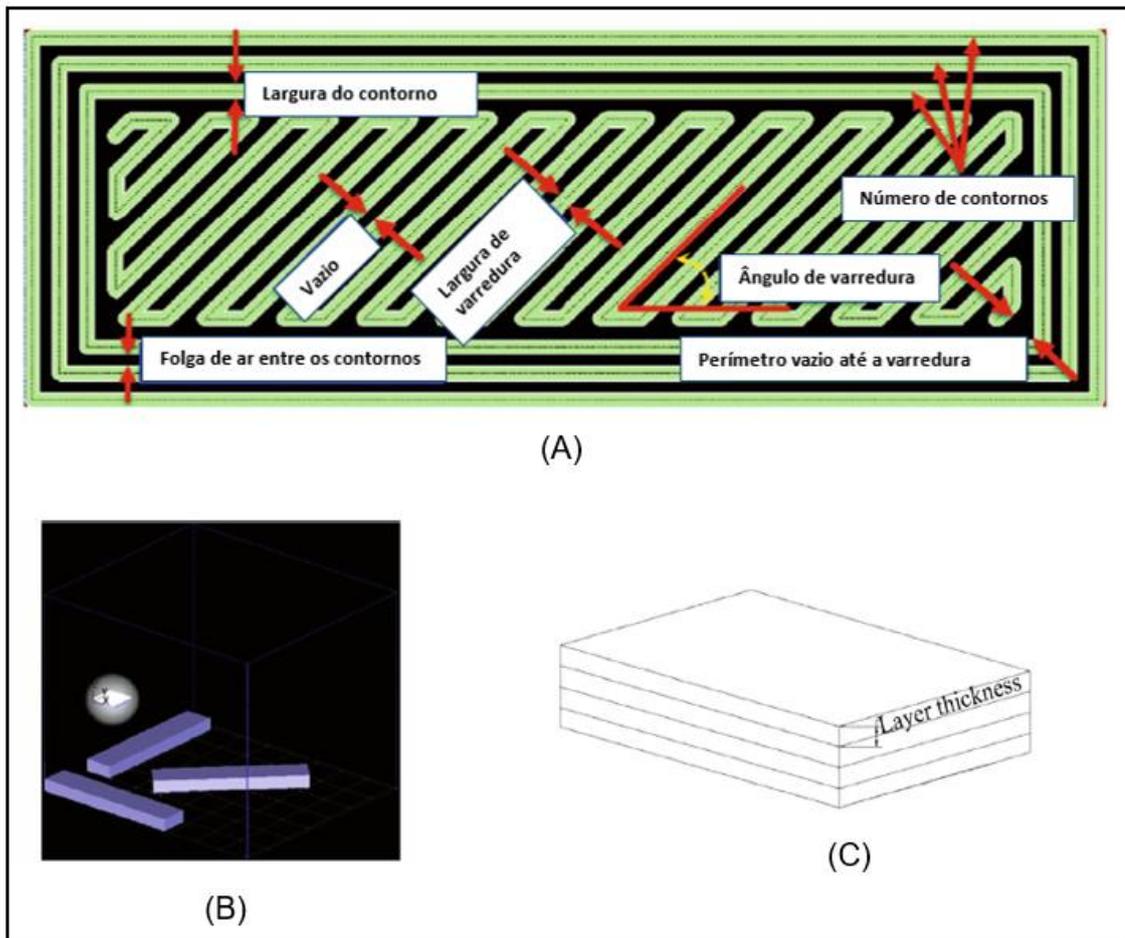
propriedades mecânicas das peças fabricadas por FDM vem sendo investigada em materiais distintos e para diferentes combinações de parâmetros (POPESCU *et al.*, 2018).

O bom desempenho do processo de impressão 3D está relacionado à seleção adequada dos parâmetros do processo. Dessa forma, a otimização dos parâmetros de processamento é determinante para aprimorar a qualidade das peças impressas, aumentar a produtividade, diminuir os custos e o tempo do processo, reduzir desperdícios, melhorar a precisão dimensional e as propriedades mecânicas dos componentes fabricados. Contudo, a FDM é um processo complexo que possui várias dificuldades para a definição dos parâmetros adequados de processamento devido aos seus diversos parâmetros conflitantes, que influenciam diretamente na qualidade e nas propriedades do produto final. Alguns parâmetros mais importantes do processo FDM são apresentados a seguir e indicados na figura 3 (A), (B) e (C) (MOHAMED; MASOOD; BHOWMIK, 2015).

- *Orientação de deposição das camadas*: refere-se à construção da peça dentro da plataforma de impressão 3D em relação aos eixos X, Y e Z do sistema de coordenadas.
- *Espessura da camada*: é a espessura da camada depositada pelo bocal de extrusão, que depende do material e tamanho do bocal.
- *Ângulo de varredura*: varia normalmente entre  $0^{\circ}$  a  $90^{\circ}$  e refere-se às alterações no padrão de varredura relacionadas ao eixo X na parte inferior da camada, sendo que especificar o ângulo de varredura é importante para pequenas curvas na peça.
- *Largura de varredura*: refere-se a largura da quantidade de material depositado no decorrer da varredura do bocal de extrusão, em que o valor da largura de varredura varia de acordo com o diâmetro do bocal. Quanto maior o valor de largura da varredura mais resistente é o interior da peça, porém menores valores proporcionam menos tempo de produção e material.
- *Largura do contorno*: é a largura do caminho da varredura de contorno das curvas da peça.
- *Número de contornos*: são os contornos a serem criados ao redor das curvas internas e externas.

- *Folga de ar entre contornos*: refere-se a folga entre os contornos em que o estilo de preenchimento é determinado como contornos múltiplos.
- *Perímetro vazio até a varredura*: trata-se do espaço entre o contorno mais interno e a borda da varredura preenchida dentro do contorno.

Figura 3. Parâmetros do processo de impressão FDM: (A) largura do contorno, vazio, folga de ar entre os contornos, largura de varredura, ângulo de varredura, número de contornos e perímetro vazio até a varredura, (B) orientação de deposição das camadas e (C) espessura de camada.



Fonte: Adaptado de Mohamed *et al.* (2015).

Os principais parâmetros do processo que influenciam as propriedades mecânicas dos componentes impressos são a espessura das camadas, a folga de ar (entre cada camada impressa ou na mesma camada) e a orientação dos filamentos. As alterações entre as camadas impressas em 3D é considerada a causa mais relevante para a baixa resistência mecânica, de acordo com diversos estudos sobre manufatura aditiva (NGO *et al.*, 2018). Algumas pesquisas demonstraram que os

parâmetros críticos do processo incluem a espessura das camadas, folga de ar, orientação de construção, ângulo de varredura e largura de varredura (MOHAMED; MASOOD; BHOWMIK, 2015).

A qualidade final das peças também é influenciada por outros fatores como temperatura e umidade relativa, as quais influenciam na precisão dimensional da peça, sendo que para cada valor do diâmetro do bocal de extrusão, existe uma faixa de valores para a largura de varredura (MOHAMED; MASOOD; BHOWMIK, 2015).

De acordo com Mohamed *et al.*, (2015) existem ainda os parâmetros de estilo de construção, que são relacionados à maneira como a peça é preenchida pela técnica de impressão FDM. Esses parâmetros são demonstrados a seguir:

- *Sólido normal*: trata-se do preenchimento completo da peça em seu interior.
- *Sólido escasso*: minimiza o tempo de construção e volume de material pois deixa espaços vazios na peça. A varredura de preenchimento é unidirecional.
- *Sólido duplo denso escasso*: o volume de material depositado e o tempo de construção são reduzidos. A varredura é realizada em hachuras.

Além dos parâmetros citados, outros parâmetros como superfície visível, estilo de preenchimento da peça, encolhimento da peça nos eixos X, Y e Z e tipos de suporte usados durante o processo de construção da peça, influenciam as propriedades das peças acabadas. Neste contexto, as condições de processamento adequadas podem proporcionar a melhoria da precisão dimensional, propriedades mecânicas, rugosidade superficial, tempo do processo e comportamento do material (MOHAMED; MASOOD; BHOWMIK, 2015).

Segundo Popescu *et al.* (2018), os parâmetros que englobam o processo FDM podem ser divididos nas categorias: parâmetros de corte (espessura e altura da camada, taxa de fluxo, velocidade de deposição, preenchimento e orientação, diâmetro do bocal, ângulo de varredura, largura de varredura, largura e número de contornos, folgas de ar, espessura inferior e superior da peça), orientação de construção (geralmente a construção da peça é orientada de forma horizontal, vertical ou lateral) e condições de temperatura (temperatura ambiente, temperatura da plataforma ou mesa de impressão e temperatura de extrusão).

A otimização dos parâmetros do processo relacionados à técnica FDM é essencial para a obtenção de peças com alta qualidade, além de melhorar as propriedades e respostas do material. Desse modo, para entender os efeitos dos parâmetros do processo nas propriedades mecânicas e comportamento do material durante a impressão, estudos mais detalhados devem ser realizados, visto que poucos são os trabalhos relacionados a otimização da técnica de impressão FDM, e ainda não existem condições ideais de processamento para todos os materiais e peças. Geralmente, as peças produzidas por FDM possuem acabamento superficial e propriedades mecânicas inferiores quando comparadas às peças processadas pelas técnicas de processamento convencionais, como a moldagem por injeção. Para melhorar a qualidade dos componentes fabricados, deve-se compreender a relação entre os parâmetros do processo e as propriedades do material. Características como resistência à compressão, resistência à tração, dureza, resistência à flexão, rugosidade superficial, tempo de produção, precisão dimensional e ductilidade são as principais preocupações para os fabricantes que utilizam a FDM (MOHAMED; MASOOD; BHOWMIK, 2015).

### **3.1.3 Printabilidade**

A partir da impressão 3D, surgiu o conceito de printabilidade, que está relacionado à processabilidade e à qualidade das peças impressas. Apesar de não existir um consenso sobre o termo, na literatura os estudos sobre o tema abordam a influência de fatores como velocidade, temperatura de impressão e tempo de residência na printabilidade dos materiais (SILVA *et al.*, 2021).

O crescimento da utilização das técnicas de impressão 3D é atribuído a diversas vantagens, como a economia de material, personalização dos produtos sem custo adicional com moldes e ferramentas, flexibilidade no *design* e a fabricação de componentes com geometrias complexas. Entretanto, o comportamento anisotrópico, as propriedades mecânicas inferiores e a influência do ambiente de impressão na qualidade das peças acabadas, ainda restringem a utilização da manufatura aditiva em larga escala. Os custos elevados e o alto consumo de tempo do processo de impressão 3D são considerados os principais desafios que impedem a produção em massa, portanto, soluções precisam ser consideradas para a redução dos custos e melhorias na velocidade do processo. Além disso, a manufatura aditiva produz peças

em tamanhos variados, sendo que a impressão na microescala apresenta vários desafios como acabamento superficial, resolução e colagem das camadas por exemplo, que demandam técnicas de pós-processamento (NGO *et al.*, 2018).

Como citado anteriormente, o longo tempo de processamento e os altos custos que envolvem os métodos de impressão 3D, são as principais adversidades que devem ser contornadas para que a manufatura aditiva seja utilizada na produção em larga escala de peças repetitivas. Por exemplo, algumas técnicas como a estereolitografia (SLA) e fusão de pó em cama (PBF) são mais lentas em comparação às outras técnicas de impressão como a FDM e a impressão a jato de tinta. Além disso, métodos como sinterização seletiva a laser (SLS) e *selective laser melting* (SLM) possuem custos mais elevados, pois são técnicas de alta resolução e que consomem maior quantidade de energia durante o processo e consequentemente elevam o custo do produto (NGO *et al.*, 2018).

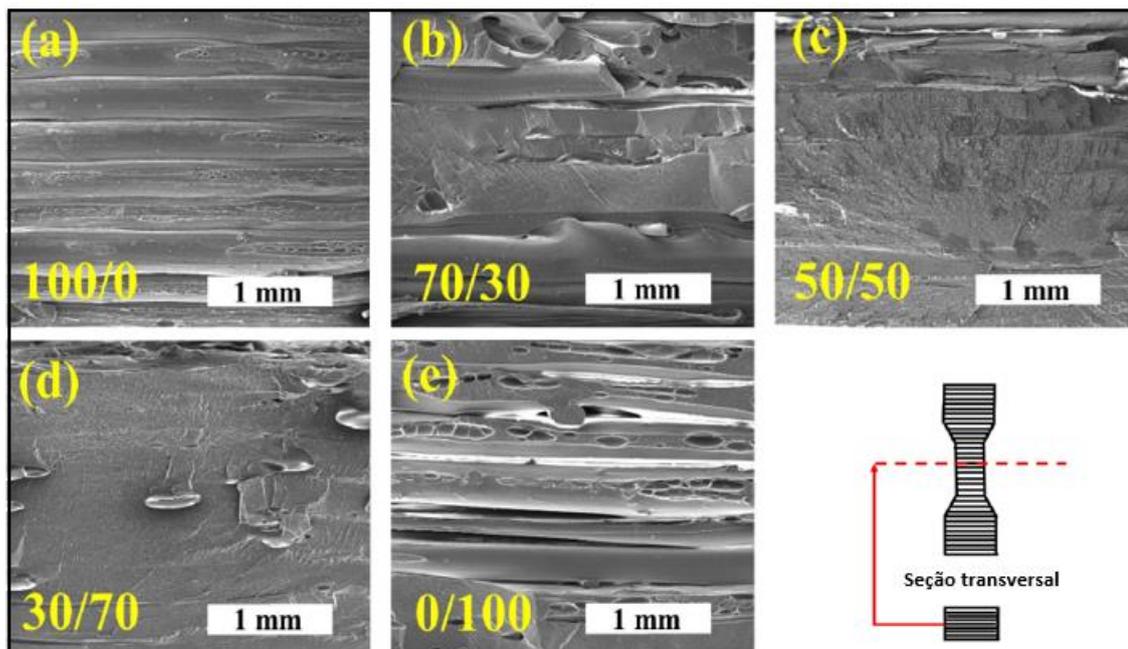
De acordo com Ngo *et al.* (2018), uma das principais desvantagens da manufatura aditiva é a formação de espaços vazios entre as camadas impressas. Dessa forma, a porosidade adicional criada pode ocasionar a redução da resposta mecânica do material impresso. A formação de espaços vazios é mais comum em técnicas que utilizam filamentos e resultam em peças anisotrópicas e com propriedades mecânicas inferiores. Entretanto, a porosidade mais elevada das peças impressas nem sempre é uma limitação, sendo interessante em aplicações nas quais a porosidade controlada é um requisito para a funcionalidade do produto, como em *scaffolds* utilizados na engenharia de tecidos. Outro defeito dos componentes impressos é a aparência evidente das camadas. Para aplicações em que a aparência do produto é importante, superfícies planas são escolhidas, como na indústria de brinquedos, construção civil e aeroespacial. No entanto, para aplicações em que o material ficará oculto, como em *scaffolds* que serão implantados no corpo humano, a aparência das camadas não se torna um fator limitante. Esse defeito pode ser amenizado por métodos de pós-processamento, porém os custos e o tempo de processo serão maiores. As técnicas que utilizam filamentos como FDM, *contour crafting* e impressão a jato de tinta, são mais propícias à aparência evidente das camadas.

A qualidade das peças impressas pode ser melhorada através da alteração dos parâmetros de impressão. Na técnica FDM a otimização de parâmetros como orientação da impressão, espessura das camadas, folga de ar, ângulo de varredura e largura de varredura, podem proporcionar o controle da qualidade dos produtos impressos (WANG *et al.*, 2017).

Segundo Bhavsar *et al.* (2020), a qualidade e o sucesso da impressão final dependem ainda de parâmetros de processamento como a distância entre o bocal de extrusão e a plataforma de impressão, a taxa de extrusão do filamento, a temperatura de aquecimento e qualidade do filamento utilizado, a velocidade de deposição das camadas, dentre outros. No entanto, uma causa comum de falhas durante o processo de impressão ocorre devido à fraca ligação entre a primeira camada de impressão e a plataforma de impressão. A primeira camada é a base para deposição das próximas camadas, portanto falhas de impressão na primeira camada resultam em defeitos de fabricação.

Silva *et al.* (2021) melhorou a printabilidade de amostras de poli(etilenoglicol-co-ciclohexano-1,4-dimetanol tereftalato) (PETG) por meio da incorporação de poli(etileno-co-ácido metacrílico estabilizado com íons sódio) (PE-co-AMA) utilizando a técnica FDM. Os resultados indicaram que a incorporação de PE-co-AMA no PETG melhorou a printabilidade das amostras, permitindo maior adesão entre as camadas, como observado na figura 4. As amostras 50/50 em teor de PE-co-AMA, também apresentaram maior ductilidade, com um aumento de 86,4 vezes quando comparadas às amostras compostas apenas por PETG.

**Figura 4. Microscopia eletrônica de varredura das amostras PETG / PE-co-AMA (m/m): (a) 100/0, (b) 70/30, (c) 50/50, (d) 30/70 e (e) 0/100.**



Fonte: SILVA et al. (2021).

Para Gnanasekaran e colaboradores (2017) a printabilidade foi compreendida como a melhor condição de impressão de nanocompósitos poliméricos a partir do processo FDM, a qual promoveu melhor qualidade de superfície e maior condutividade elétrica de estruturas impressas em 3D. Na impressão de materiais compósitos condutores, um dos principais gargalos é o congestionamento de material no bocal de impressão que pode ser causado pela aglomeração de nanocargas, proporcionando baixa capacidade de impressão.

### 3.2 Estrutura de treliças empregada em biomateriais

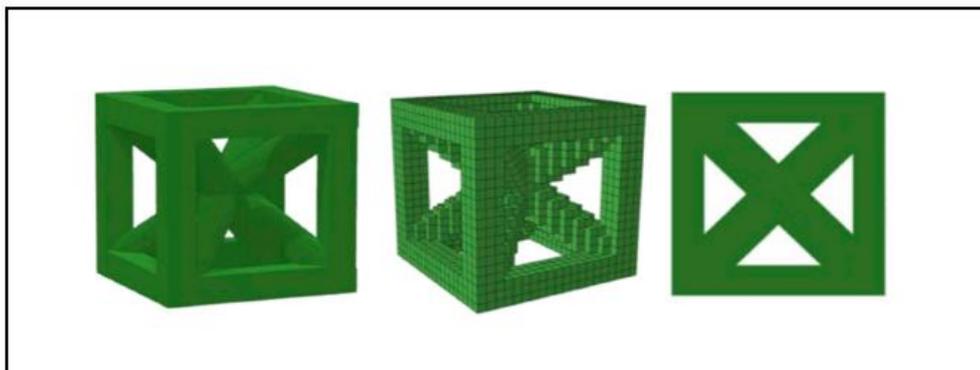
Designada também como estrutura em rede, a estrutura de treliças se enquadra em uma categoria de arranjo estrutural na qual a parte sólida do material é combinada aos espaços vazios, visto que a parte sólida é formada por elementos estruturais retos e conectados uns aos outros em suas extremidades. A distribuição uniforme das células unitárias dessa rede é a principal característica que atribui a estrutura o controle, adaptação e melhoria das propriedades mecânicas, sendo preferível quando comparada à outros modelos estruturais, como espuma e honeycomb. Fatores como tipo de material e geometria influenciam as propriedades mecânicas das estruturas em rede (FADEEL *et al.*, 2022).

Na literatura são apresentados estudos que consideraram as propriedades mecânicas de estruturas treliçadas. Pesquisa conduzida por GÜMRÜK; MINES (2013), empregou a técnica de impressão *selective laser melting* para fabricação de materiais em aço inoxidável 316L e demonstrou que as falhas nos pontos de conexão devem ser consideradas para melhorar as respostas mecânicas do material, uma vez que o mesmo tende a falhar nos pontos de conexão quando submetido à forças compressivas.

A estrutura de treliças foi proposta inicialmente por Fuller (1961) e apresentava uma célula unitária com 12 conexões nodais ou de vértice, formando uma arquitetura cúbica de face centrada. Essa estrutura promove vantagens para aplicações específicas onde é necessário o baixo peso do componente relacionado às elevadas propriedades mecânicas. Desse modo, este tipo de arranjo vem sendo considerado em estudos voltados para aplicação em biomateriais, devido à sua capacidade superior na absorção de energia associada ao seu excelente comportamento mecânico (LING *et al.*, 2019; SONG *et al.*, 2019; FULLER, 1961).

Em projetos de *scaffolds*, é de extrema importância que as propriedades mecânicas e a arquitetura da estrutura sejam consideradas, visto que os *scaffolds* porosos são submetidos a estímulos mecânicos no corpo humano e a aplicação de cargas pode influenciar ainda na degradação do polímero. Com o objetivo de avaliar a influência de estímulos mecânicos na degradação de *scaffolds*, Shui *et al.* (2019) projetou três estruturas com porosidades semelhantes para os *scaffolds* compostos por poli (ácido láctico) (PLA), sendo uma destas estruturas a treliçada, conforme apresentada na figura 5. O valor alcançado para porosidade foi de 64,5%. A estrutura de treliças em questão, possibilitou a obtenção de melhores propriedades mecânicas nos *scaffolds* poliméricos, além de proporcionar estruturas altamente porosas. Este modelo estrutural, quando submetido a tensões de compressão constantes, apresentou falha em períodos de tempo superiores quando comparada às demais estruturas estudadas. Em tensão constante de 1MPa, as treliças apresentaram falha após 200 dias, já as demais estruturas, em períodos inferiores à 01 dia. O estudo ainda confirmou que a aplicação de esforços mecânicos acelera a degradação dos *scaffolds* compostos por PLA.

Figura 5. Célula unitária da treliça proposta por Shui *et al.* (2019).



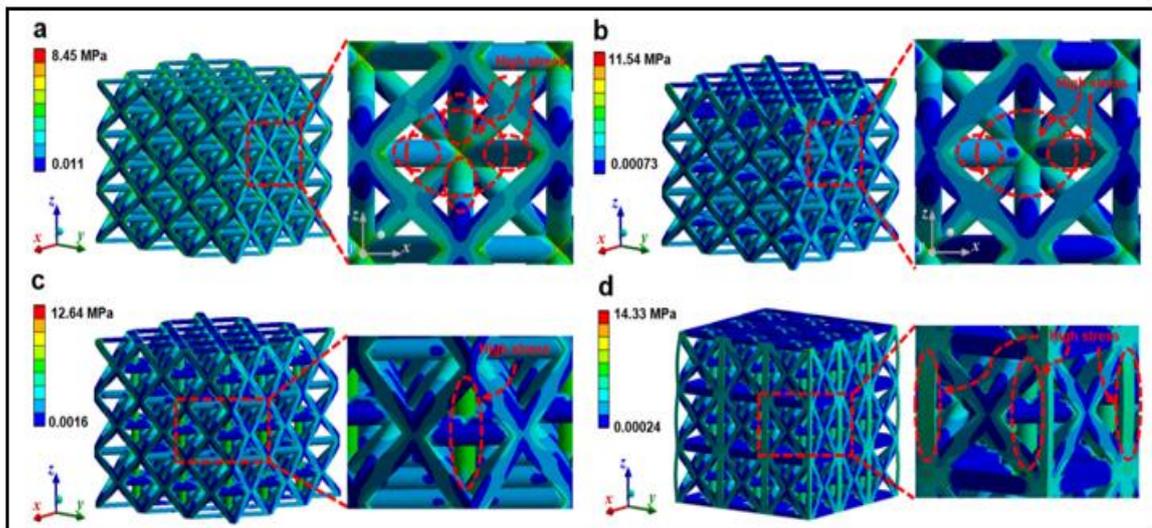
Fonte: Adaptado de Shui *et al.* (2019).

A estrutura de treliças é uma estratégia para a engenharia de tecidos, uma vez que proporciona a obtenção de *scaffolds* altamente porosos devido ao volume de vazios em seu interior, associado às melhores respostas mecânicas, o que possibilita também a utilização de materiais poliméricos (SHUI *et al.*, 2019). Estruturas com geometrias complexas como as treliçadas, as quais possuem características como baixa rigidez e elevadas propriedades mecânicas, estão sendo aplicadas visando eliminar ou reduzir tensões entre o osso do paciente e o implante. As estruturas treliçadas podem ainda otimizar o desempenho do implante, um exemplo é que este modelo estrutural pode permitir maior rigidez interna para suportar cargas maiores, associada à maior porosidade na parte externa para auxiliar o crescimento ósseo (NGO *et al.*, 2018).

O trabalho conduzido por Wang *et al.* (2019) também estudou a relação entre propriedades mecânicas, porosidade e parâmetros de projeto de quatro modelos estruturais em rede com diferentes células unitárias e porosidade variando entre 60%, 70% e 80% para aplicação em *scaffolds*. As estruturas foram fabricadas através da técnica selective laser melting (SLM), investigando as propriedades mecânicas das amostras impressas. A liga Ti-6Al-4V foi empregada como matéria-prima e os *scaffolds* fabricados continham tanto estruturas totalmente uniformes, quanto estruturas projetadas a partir da combinação entre dois arranjos estruturais, com o intuito de melhorar a taxa de proliferação celular. Os resultados demonstraram que os requisitos de resistência para aplicação do scaffold no osso humano foram atendidos em todos os modelos fabricados. Além disso, a alta precisão de impressão da técnica SLM foi confirmada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Em outro estudo, Song *et al.* 2019, projetou quatro modelos de estruturas treliçadas e em cada modelo foi inserido um reforço estrutural adicional para melhorar a resposta mecânica. Os materiais foram impressos com sucesso por meio da técnica de estereolitografia (SLA), o que demonstrou a efetividade desse método de impressão 3D para fabricação da estrutura. Constatou-se que as estruturas treliçadas com o acréscimo de suporte vertical possuíam maior resistência mecânica quando comparadas às estruturas sem o apoio vertical. Além disso, a capacidade de absorção de energia das estruturas foi comprovada a partir dos ensaios mecânicos, sendo atribuída a arquitetura do material. A figura 6 apresenta os modelos propostos na pesquisa e ilustra a distribuição de tensão na estrutura.

**Figura 6. Distribuição de tensão no modelo de estrutura treliçada.**



Fonte: SONG *et al.* (2019).

Para a fabricação das estruturas treliçadas, os métodos tradicionais de produção podem ser utilizados, como moldagem por injeção, soldagem e fundição. Entretanto, esses métodos apresentam limitações quanto a precisão da geometria e seleção dos materiais adequados. Através das técnicas avançadas de impressão 3D, juntamente com o auxílio de desenho assistido por computador (CAD), a produção eficiente deste modelo associado ao alto desempenho mecânico e a alta absorção de energia pode ser amplamente alcançada (LING *et al.*, 2019; SONG *et al.*, 2019).

Materiais como polímeros, ligas metálicas e aços inoxidáveis vem sendo utilizados para fabricação de estruturas treliçadas através das técnicas de impressão 3D. Estudos anteriores demonstraram que a combinação entre estruturas

cuidadosamente projetadas com as técnicas de impressão 3D deve ser explorada, para que materiais com excelentes propriedades mecânicas possam ser desenvolvidos (LING *et al.*, 2019; SONG *et al.*, 2019).

### **3.3 Materiais aplicados em impressão FDM**

Na manufatura aditiva, a escolha da classe de material para aplicação em determinado processo de fabricação é conduzida a partir da técnica de impressão mais adequada, ou seja, é imprescindível conhecer a limitação dos equipamentos referentes à cada método, pois a técnica de fabricação escolhida pode ter sido desenvolvida para aplicação de uma classe de material predeterminada. Como resultado do desenvolvimento de diferentes técnicas de manufatura aditiva, diversos materiais podem ser impressos a partir dessa tecnologia (NGO *et al.*, 2018).

Os polímeros são considerados os materiais mais utilizados para impressão nas indústrias automotiva, aeroespacial, médica, esportiva e de brinquedos. Para a impressão 3D, a técnica FDM é a mais utilizada e polímeros termoplásticos como acrilonitrila butadieno estireno (ABS), poli(ácido láctico) (PLA), poliamida (PA), policarbonato (PC) e poli(etilenoglicol-co-ciclohexano-1,4-dimetanol tereftalato) PETG são os polímeros tipicamente empregados na impressão 3D FDM (KUMAR; KHAN; MISHRA, 2020; NGO *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2017).

Em razão das propriedades mecânicas limitadas das peças impressas a partir de polímero puro, o desenvolvimento de compósitos para aumentar o desempenho da peça impressa e que sejam compatíveis às técnicas de impressão, vem apresentando crescimento nos últimos anos. A manufatura aditiva oferece diversas vantagens para a impressão de compósitos, como geometria personalizada, alta precisão e custos reduzidos (WANG *et al.*, 2017).

Nesse contexto, fibras de carbono e vidro são geralmente empregadas para melhorar as propriedades mecânicas em matrizes poliméricas impressas. A orientação da fibra e a fração de vazios no compósito determinam as propriedades mecânicas do componente final, pois a presença de lacunas entre o polímero e a fibra aumenta a porosidade da peça. Essa formação de vazios pode ocorrer devido à má adesão entre o polímero e a fibra (WANG *et al.*, 2017).

Nanomateriais como nanotubos de carbono, grafeno, cerâmica, grafite e nanopartículas metálicas se destacam devido às suas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas. Dessa forma, a adição de nanomateriais em polímeros pode proporcionar aumento no desempenho de peças fabricadas através das técnicas de impressão 3D (WANG *et al.*, 2017).

Em aplicações biomédicas, os polímeros derivados de recursos naturais como alginato, colágeno e gelatina, além de polímeros sintéticos como poli(ácido láctico) (PLA), polietilenoglicol (PEG), álcool polivinílico (PVA), dentre outros, são atualmente os mais empregados para impressão de biomateriais. Os materiais impressos para aplicações biomédicas devem atender requisitos como biocompatibilidade, printabilidade, boas propriedades mecânicas e estruturais (WANG *et al.*, 2017).

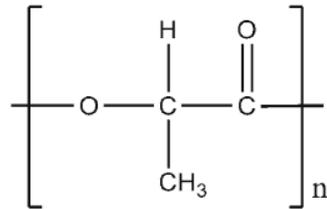
Nazeer *et al.* empregou a técnica de impressão FDM para a fabricação de *scaffolds* em PLA modificados com revestimento de quitosana e hidroxiapatita, e os resultados indicaram que as propriedades da superfície como hidrofobicidade e bioatividade foram superiores quando comparadas aos *scaffold* impressos em PLA puro (NAZEER *et al.*, 2020).

Em relação aos materiais que podem ser impressos através da técnica FDM para aplicações médicas, são poucos os polímeros aprovados pela FDA (*Food and Drug Administration*), a agência federal do departamento de Saúde e Serviços Humanos dos Estados Unidos. Alguns exemplos desses materiais são o PLA, PETG, polipropileno (PP), poli(éter-éter-cetona) (PEEK) e poli(metil metacrilato) (PMMA) (PETERSMANN *et al.*, 2020).

### **3.4 Poli(ácido láctico) (PLA)**

O poli(ácido láctico) (PLA) é um polímero versátil, derivado de recursos renováveis como cana de açúcar e milho. Esse polímero vem recebendo destaque nos últimos anos devido à sua excelente biocompatibilidade, biodegradabilidade e propriedades mecânicas, sendo considerado um dos biomateriais mais utilizados em aplicações médicas. A produção do PLA ocorre a partir do ácido láctico, um composto natural presente no corpo humano que é facilmente metabolizado pelo organismo (SAVIOLI LOPES; JARDINI; MACIEL FILHO, 2012; NUNES *et al.*, 2021). A figura 7 representa a fórmula química do PLA.

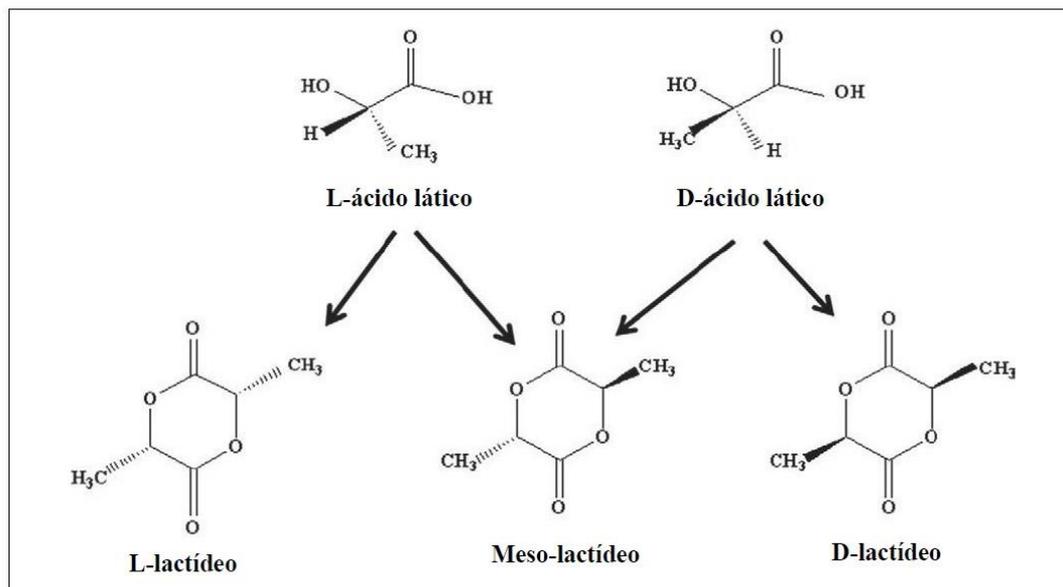
**Figura 7. Fórmula química do poli(ácido láctico) (PLA).**



Fonte: Carletti, Motta, Migliaresi (2011).

A síntese do PLA compreende o processamento e a polimerização do monômero ácido láctico. O ácido láctico consiste em uma molécula quiral, que pode ser encontrada na natureza como D-ácido láctico e L-ácido láctico ou como uma mistura equimolar de ambos isômeros, formando o L-lactídeo, D-lactídeo ou meso-lactídeo, conforme apresentado na figura 8. Portanto, o PLA possui estereoisômeros, como o poli(L-ácido láctico) (PLLA), poli(D-ácido láctico) (PDLA) e poli (DL-ácido láctico) (PDLLA) (SAVIOLI LOPES; JARDINI; MACIEL FILHO, 2012).

**Figura 8. Isômeros e lactídeos do ácido láctico.**



Fonte: Adaptado de Savioli Lopes, Jardim, Maciel Filho (2012).

O ácido láctico é um composto orgânico que pode ser produzido por síntese química ou fermentação. A produção por fermentação do ácido láctico tem crescido ao longo dos anos em razão dos fatores ambientais envolvidos, como a utilização de recursos renováveis no lugar de petroquímicos. Diversas vantagens relacionadas à produção biotecnológica do ácido láctico podem ser observadas quando comparada à

síntese química, como baixo custo, baixo consumo de energia e baixa temperatura de produção. A fermentação bacteriana corresponde atualmente à 90% da produção mundial de ácido láctico, já a parcela restante é produzida sinteticamente através da hidrólise da lactonitrila (SAVIOLI LOPES; JARDINI; MACIEL FILHO, 2012).

Os principais métodos para síntese do PLA são a partir da policondensação, polimerização por abertura de anel e através de métodos diretos como a desidratação azeotrópica e a polimerização enzimática. O ácido láctico possui um grupo de hidroxila e carboxila, o que permite sua conversão direta em poliéster através do método de policondensação. Ao comparar a polimerização por condensação direta com a polimerização por abertura do anel, que são as técnicas de produção mais utilizadas atualmente, é perceptível que a polimerização por condensação direta possui um custo mais baixo, além de apresentar maior facilidade de processamento e comercialização. Contudo, esse método apresenta como principal desvantagem, a baixa massa molar do polímero final. Dessa forma, a técnica mais comum para conseguir o aumento da massa molar do PLA é a partir da polimerização por abertura de anel (SAVIOLI LOPES; JARDINI; MACIEL FILHO, 2012).

As propriedades do poli(ácido láctico) têm sido tema de diversas pesquisas, por causa da necessidade de ajustar as propriedades desse biomaterial para atender às restrições da engenharia. O PLA pode ser considerado um dos polímeros biodegradáveis mais promissores em consequência de suas propriedades mecânicas, processabilidade e propriedades biológicas (SAVIOLI LOPES; JARDINI; MACIEL FILHO, 2012).

O poli(ácido láctico) existe como uma hélice polimérica com uma célula unitária ortorrômbica. É um polímero termoplástico claro e incolor, sendo considerado semelhante ao poliestireno em muitos aspectos. O PLA pode ser processado em fibras e filmes como a maioria dos termoplásticos e suas características físicas, além das propriedades mecânicas e reológicas, dependem de sua temperatura de transição. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é um dos parâmetros mais importantes para o PLA amorfo, pois mudanças significativas na mobilidade das cadeias do polímero acontecem acima da  $T_g$ . Quando considerado o PLA semicristalino, tanto a  $T_g$  quanto a temperatura de fusão ( $T_m$ ) são parâmetros relevantes para análise do comportamento desse polímero. Para o PLA totalmente

cristalino, a entalpia de fusão ( $\Delta H^0_m$ ) frequentemente reportada na literatura é 93 J/g, porém alguns valores maiores (até 148 J/g) também são encontrados. Fatores como a massa molar, pureza do polímero e história térmica, tem influência direta na temperatura de fusão e no grau de cristalinidade (SAVIOLI LOPES; JARDINI; MACIEL FILHO, 2012).

A taxa de degradação do PLA pode ser afetada por diversos fatores como temperatura, cristalinidade, tamanho e forma das partículas e concentração residual de ácido lático. Porém, a massa molar tem influência considerável nas propriedades como solubilidade, resistência mecânica e degradação. O poli(ácido lático) com elevada massa molar (por exemplo, 106 g/mol) leva de 2 a 8 anos para ser totalmente absorvido. Para a utilização do PLA no corpo humano, a produção do polímero com massas molares menores é desejável, pois quanto maior a massa molar, maior o tempo de absorção pelo organismo e maiores são as chances de inflamação e infecção (SAVIOLI LOPES; JARDINI; MACIEL FILHO, 2012).

#### **3.4.1 Aplicações do poli(ácido lático) como biomaterial**

As aplicações do PLA como biomaterial são resultantes de seu potencial para a biocompatibilidade, sendo essa característica obtida através do seu produto de degradação, o ácido lático, que é uma substância encontrada no corpo humano. A utilização do PLA em aplicações médicas se dá por causa de suas propriedades excelentes, o baixo custo e a diversidade de aplicações devido simples modificações em sua estrutura físico-química, que tornam o PLA um material favorável para uso na engenharia de tecidos (SAVIOLI LOPES; JARDINI; MACIEL FILHO, 2012).

O PLA representa um dos poucos polímeros sintéticos aprovados pela FDA (*Food and Drug Administration*), para aplicações biomédicas. Os biopolímeros como o PLA proporcionam uma alternativa para a engenharia de tecidos em substituição aos biomateriais tradicionais (metálicos, cerâmicos e polímeros não-biodegradáveis) em variadas aplicações. O desenvolvimento de materiais biodegradáveis envolve estudos nas áreas da medicina e engenharia, que possuem como principal desafio, a produção de biomateriais com características adequadas para recuperação de tecidos danificados por doenças ou acidentes. As poli(lactonas) biodegradáveis sintéticas como o poli(ácido lático) (PLA), são frequentemente utilizadas no campo biomédico devido à sua excelente biocompatibilidade. Tais polímeros são degradados

por hidrólise simples da cadeia de éster, portanto não exige a presença de enzimas e consequentemente evita reações inflamatórias. Os produtos gerados a partir do processo de degradação são convertidos em metabólitos não tóxicos que são eliminados através de atividade celular normal e urina (LASPRILLA *et al.*, 2012; NAZEER *et al.*, 2020).

O PLA vem sendo extremamente utilizado na área biomédica, na qual inclui sua aplicação em suturas, microesferas de liberação controlada de medicamentos, material para implante cirúrgico e na engenharia de tecidos como *scaffolds*, que cultivam células coletadas do próprio paciente (SAVIOLI LOPES; JARDINI; MACIEL FILHO, 2012). A extensa aplicação do poli(ácido lático) e seus copolímeros na engenharia de tecidos visa principalmente a restauração de funções de tecidos comprometidos. A relação entre propriedades do material, processo de fabricação, produto final e características desejadas, são fatores que devem ser observados para ampliar os benefícios do uso desse polímero como biomaterial (LASPRILLA *et al.*, 2012). Entretanto, alguns estudos têm demonstrado algumas limitações na aplicação do PLA na engenharia de tecidos, como a baixa hidrofiliabilidade, a qual é uma característica fundamental para fabricação de *scaffolds* (LIU *et al.*, 2020).

### **3.5 Engenharia de Tecidos**

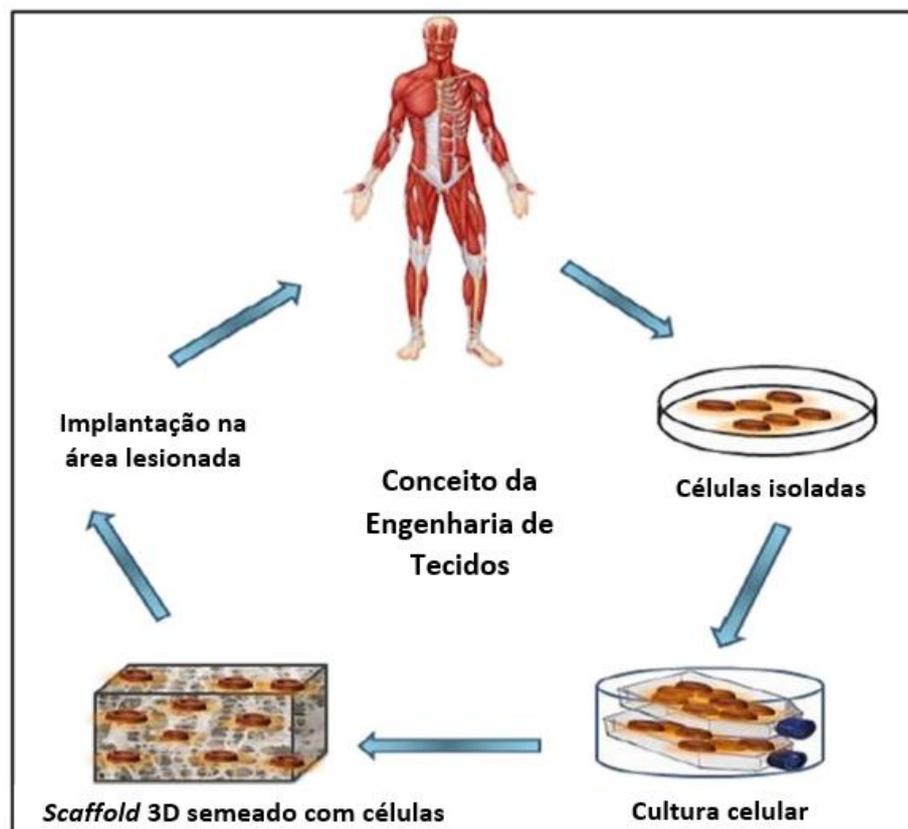
O termo engenharia de tecidos surgiu oficialmente em 1988 como uma alternativa para a restauração de funções comprometidas dos tecidos, a partir do desenvolvimento de suportes para crescimento e proliferação celular. A engenharia de tecidos é um campo em desenvolvimento e nas duas últimas décadas, estudos conduzidos apresentaram resultados promissores. A maior vantagem desta técnica é que um doador não é necessário, pois o paciente é tratado utilizando suas próprias células, o que descarta problemas de rejeição do transplante (O'BRIEN, 2011; SAVIOLI LOPES; JARDINI; MACIEL FILHO, 2012).

As falhas ou perdas de funções em órgãos e tecidos são problemas devastadores para o ser humano, dessa maneira a engenharia de tecidos é um campo tecnológico que visa desenvolver substitutos biológicos para aumentar a qualidade de vida dos pacientes. O campo da engenharia de tecidos engloba estudos das áreas de medicina, biologia celular e engenharia de materiais para a restauração e melhoria de

funções dos tecidos do corpo humano (JAFARI *et al.*, 2017; SAVIOLI LOPES; JARDINI; MACIEL FILHO, 2012).

A engenharia de tecidos é uma parte importante da medicina regenerativa, sendo um dos campos médicos que apresenta maior crescimento devido à estratégia terapêutica oferecida para o tratamento de lesões de difícil recuperação. Na prática, a engenharia de tecidos está associada a aplicações diversas, que visam substituir ou restaurar partes danificadas de tecidos como ósseo, muscular, cartilaginoso, sanguíneo e epitelial. A figura 9 demonstra o conceito da engenharia de tecidos (PANDEY *et al.*, 2017; SAFINSHA; MUBARAK ALI, 2019).

**Figura 9. Esquema do conceito da engenharia de tecidos.**



Fonte: Adaptado de PANDEY *et al.* (2017).

Nesta abordagem, os tratamentos geralmente utilizados para a cura tecidual consistem no autoenxerto e no aloenxerto. No autoenxerto, o tecido transplantado provém do próprio paciente, entretanto a técnica apresenta problemas como alto custo, coleta dolorosa para o paciente, limitação de tecidos e a tendência à infecções e hematomas é significativa. Da mesma maneira, o aloenxerto apresenta desvantagens como a possibilidade de rejeição do tecido pelo sistema imunológico do

paciente, uma vez que o tecido provém de outro indivíduo e infecções graves podem ocorrer (O'BRIEN, 2011).

Em uma abordagem alternativa, a engenharia de tecidos busca restaurar os tecidos defeituosos, promovendo sua regeneração e restabelecimento de suas funções, ao contrário dos tratamentos de autoenxerto e aloenxerto, que fazem a substituição do tecido. O campo da engenharia de tecidos está relacionado à utilização de *scaffolds* porosos tridimensionais para proporcionar um ambiente adequado à regeneração tecidual. Estes suportes celulares utilizam as células do próprio paciente e podem ser implantados no local danificado, onde a regeneração do tecido será induzida (O'BRIEN, 2011).

### **3.5.1 *Scaffolds* para a engenharia de tecidos**

A engenharia de tecidos tem-se desenvolvido nos últimos anos como uma abordagem promissora no tratamento para perda ou defeitos de órgãos e tecidos, pois proporciona ao paciente o tratamento a partir do uso de suas próprias células, que crescem em suportes poliméricos, metálicos ou cerâmicos. Os *scaffolds* são conhecidos como suportes físicos em que parte dos tecidos são regenerados através das células naturais do paciente. Os polímeros bioabsorvíveis são os materiais adequados para desenvolvimento de estruturas porosas como *scaffolds*, porque a medida que o novo tecido é formado, o *scaffold* se degrada por hidrólise simples e seu produto é metabolizado pelo organismo (SAVIOLI LOPES; JARDINI; MACIEL FILHO, 2012).

No corpo humano, as células se agrupam e formam os tecidos. Tais células são conectadas aos tecidos através de matrizes extracelulares (MEC). A partir da engenharia de tecidos, é possível criar estruturas capazes de reproduzir a matriz extracelular natural, como os *scaffolds* que são implantados no tecido do hospedeiro para recuperação de um dano ou defeito. Esses *scaffolds* devem possuir propriedades similares às da MEC, para que aconteça a diferenciação, proliferação, fixação e migração celular (SAFINSHA; MUBARAK ALI, 2019).

Os *scaffolds* devem reproduzir a matriz extracelular (MEC) necessária para proliferação e adesão celular, proporcionando a regeneração de tecidos danificados. Portanto, os *scaffolds* são designados como construções temporárias para

proliferação celular e as características essenciais para o desempenho adequado dessas estruturas são biocompatibilidade, biodegradabilidade e elevada porosidade (HEIDENREICH *et al.*, 2020).

As características químicas e estruturais dos *scaffolds* são fundamentais para a produção e aplicação da estrutura na engenharia de tecidos. Os *scaffolds* poliméricos para utilização na engenharia de tecidos precisam de propriedades mecânicas e arquitetura ideais e ainda sustentar a proliferação e adesão celular. Nesse contexto, o *scaffold* permite uma estrutura propícia para a formação da matriz extracelular (MEC), além de atuar no transporte de citocinas e fatores de crescimento apropriados ao tecido a ser reparado (JAFARI *et al.*, 2017).

Os *scaffolds* são afetados por alterações químicas e estruturais, sendo que uma consideração fundamental para a fabricação desses suportes é a estrutura dos poros. Diversos estudos demonstraram que a estrutura porosa interfere consideravelmente na migração celular, vascularização e proliferação celular. Por esses motivos, fatores como a arquitetura da estrutura porosa devem ser considerados durante o desenvolvimento dos *scaffolds*. Além disso, pesquisas relatam que características da superfície do *scaffold* como hidrofiliabilidade e alterações químicas são importantes para o crescimento celular, pois a adesão celular nas paredes do *scaffolds* é maior quanto mais hidrofílica é sua superfície (JAFARI *et al.*, 2017).

Os *scaffolds* para aplicação na restauração de tecidos ósseos devem possuir essas características mais importantes: estrutura porosa para proporcionar o transporte de nutrientes e facilitar o crescimento celular, biocompatibilidade e biodegradabilidade com a degradação controlada em relação à restauração óssea e resistência mecânica adequada para sustentar cargas durante o processo. A porosidade e o tamanho dos poros dos *scaffold* afetam diretamente a sua funcionalidade como componente biomédico, pois a estrutura porosa auxilia na formação do novo tecido. Dessa forma, é necessário equilibrar a porosidade com as propriedades mecânicas, pois essas propriedades são importantes na estabilidade estrutural do *scaffold* e geralmente são comprometidas com o aumento da porosidade (SHUI *et al.*, 2019; LOH; CHOONG, 2013; LIU *et al.*, 2020).

Para aplicação na reconstituição do tecido ósseo, os *scaffolds* normalmente apresentam porosidade elevada na faixa entre 65% a 88% e o tamanho de poro geralmente utilizado compreende a faixa entre 20 a 1500 $\mu$ m, para a atividade de osteoblastos nessas estruturas. Porém, o tamanho de poro ideal ainda é controverso e depende do tipo de célula, do processo de fabricação e ainda do biomaterial utilizado para fabricação do *scaffold* (LOH; CHOONG, 2013).

De acordo com O'brien (2011), independente do tecido danificado, os *scaffolds* precisam cumprir requisitos importantes para aplicação na engenharia de tecidos:

- *Biocompatibilidade*: a primeira característica do *scaffold* é ser biocompatível, ou seja, depois de inserido no corpo humano a estrutura deve proporcionar uma reação imunológica desprezível, evitando assim inflamações graves e rejeição pelo organismo.
- *Biodegradabilidade*: os suportes para crescimento celular são implantes temporários, dessa forma a principal função do *scaffold* é permitir que as células criem sua própria matriz extracelular. Portanto, é necessário que a degradação ocorra em conjunto com a formação do tecido e que o produto da degradação seja atóxico.
- *Propriedades mecânicas*: as propriedades mecânicas do *scaffold* devem ser compatíveis com o local no qual será implantado. Outros fatores como idade do paciente devem ser observados, pois a velocidade de cura varia com a idade, além das cargas mecânicas suportadas. Estudos conduzidos fabricaram materiais com boas propriedades mecânicas, entretanto devido à alta porosidade, diversos materiais considerados adequados em testes *in vitro* falharam quando foram testados *in vivo*, por causa da vascularização insuficiente. Dessa forma, é fundamental fabricar *scaffolds* com propriedades mecânicas e arquitetura porosa adequadas, para que a vascularização e infiltração celular ocorram de maneira efetiva.
- *Arquitetura*: a arquitetura do *scaffold* é fundamental para sua aplicação na engenharia de tecidos. A estrutura deve proporcionar a proliferação e adesão celular, além de permitir a difusão de nutrientes para o interior das células e a liberação do produto de degradação para fora da estrutura. Outro aspecto importante é o tamanho dos poros do *scaffold*, uma vez que os poros devem permitir a adesão das células nas paredes da estrutura e ainda promover uma

ligação efetiva de um número adequado de células, portanto a densidade dessas ligações deve ser mínima. Dessa forma, para cada tipo de célula e tecido projetado, existe uma variação da faixa de tamanho de poros, que deve ser considerada durante o projeto do *scaffold*.

- *Tecnologia de fabricação*: é importante o desenvolvimento de processos que atendam as estratégias da engenharia de tecidos e que sejam comercialmente e clinicamente viáveis para a fabricação de *scaffolds*, visando um possível aumento da escala de fabricação dessas estruturas.

Outro aspecto importante para o desempenho do *scaffold* é o biomaterial escolhido, devido à sua influência direta com os processos biológicos direcionados à regeneração do tecido. O biomaterial selecionado para fabricação do *scaffold* deve ser apropriado para aplicação na engenharia de tecidos e as propriedades desse material estão relacionadas diretamente com a sua composição. Geralmente, três grupos de biomateriais são utilizados para a fabricação de *scaffolds*, que são cerâmicas, polímeros sintéticos e polímeros naturais, sendo os polímeros os mais utilizados. Polímeros como poliestireno (PS), poli(ácido lático) (PLA), poli(ácido glicólico) (PGA) e poli(ácido lático-co-ácido glicólico) (PLGA) apresentaram sucesso na aplicação em *scaffolds*. Porém, desvantagens como bioatividade reduzida foram observadas. Os polímeros vêm recebendo destaque na fabricação de *scaffolds*, principalmente o PLA, devido às suas características como boa processabilidade e biodegradabilidade. A degradação de polímeros como o PLA é causada principalmente por hidrólise, a qual possui relação aos fatores como temperatura, frequência de cargas, cristalinidade e valor do pH (SHUI *et al.*, 2019; O'BRIEN, 2011; JAFARI *et al.*, 2017).

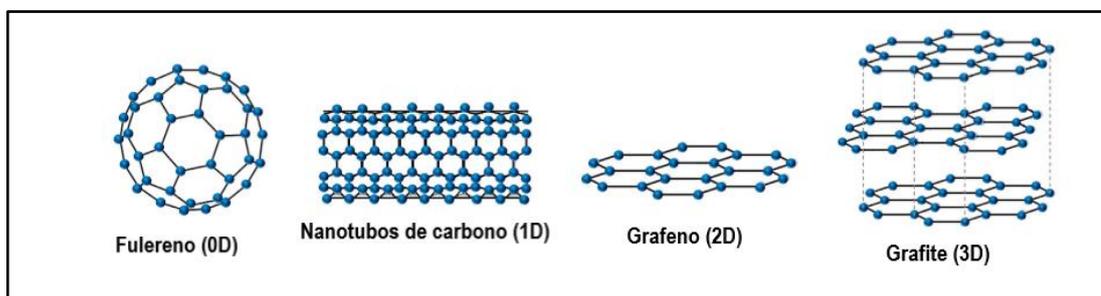
Com o objetivo de aprimorar a regeneração tecidual, estudos vêm sendo conduzidos para proporcionar novas funcionalidades aos *scaffolds*. Nanopartículas funcionais ou fármacos podem ser incorporados em polímeros sintéticos ou naturais para fabricar estruturas aplicadas na engenharia de tecidos (WANG *et al.*, 2020).

### **3.6 Grafeno e derivados**

O grafeno é um nanomaterial que consiste em uma única camada atômica de átomos de carbono, que se dispõem formando ligações do tipo  $sp^2$  gerando uma rede de estruturas hexagonais, com notáveis propriedades térmicas, mecânicas, ópticas e

eletrônicas. Seus descobridores ganharam o Prêmio Nobel de Física de 2010, sendo que o grafeno atraiu atenção devido às suas propriedades singulares, como transparência óptica, elasticidade e impermeabilidade. Nesse contexto, o grafeno tem sido amplamente aplicado na indústria e em pesquisas em todo mundo, em razão de suas propriedades altamente atrativas como grande área de superfície ( $2360 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), transmitância ótica (97,7%), excelente condutividade elétrica ( $64 \text{ mScm}^{-1}$ ) e elevada condutividade térmica ( $5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) (CAI *et al.*, 2012; VS *et al.*, 2023; SOUZA *et al.*, 2022; OLAD *et al.* 2019). A figura 10 destaca diferentes alótropos entre os materiais de carbono: fureno (zero-dimensional), nanotubo de carbono (unidimensional), grafeno (bidimensional) e grafite (tridimensional).

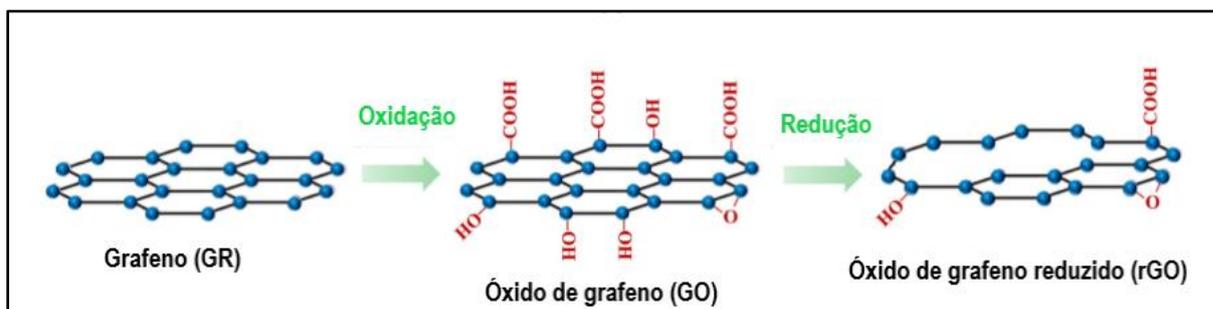
**Figura 10. Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono.**



Fonte: Adaptado de SOUZA *et al.* (2022).

O grafeno pode ser obtido por esfoliação mecânica do grafite e por deposição química na fase vapor (CVD), porém estes métodos são considerados caros e difíceis para a produção do grafeno em larga escala. Nesse contexto, o grafeno funcionalizado com grupos oxigenados pode ser obtido por meio de métodos diversos que englobam os processos de esfoliação e oxidação (MEDEIROS *et al.*, 2022). Outros materiais a base de grafeno são o óxido de grafeno (GO) e o óxido de grafeno reduzido (rGO). O GO é obtido pela forte oxidação das camadas de grafite ou grafeno, já o rGO é produzido reduzindo parcialmente as funcionalidades de oxigênio presentes no GO por meio de técnicas de redução (VS *et al.*, 2023). A figura 11 apresenta a representação esquemática do grafeno (GR), óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO).

**Figura 11. Representação esquemática do grafeno (GR), óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO).**



Fonte: Adaptado de SOUZA *et al.* (2022).

Investigações recentes observaram que a funcionalização adequada do grafeno é capaz de facilitar a sua dispersão em vários solventes. Os grupos amina introduzidos no grafeno, apresentaram melhor solubilidade do grafeno e permitiram condições para interagir em ambientes biológicos. Os grupos amina primários, que são capazes de formar locais aniônicos e catiônicos, podem ser incorporados no grafeno como grupos funcionais ionizáveis (OLAD *et al.* 2019).

### 3.6.1 Óxido de grafeno

O óxido de grafeno (GO) é um nanomaterial formado por folhas de carbono em arranjo hexagonal, altamente funcionalizado com grupos oxigenados. As funções de oxigênio estão distribuídas ao longo do plano basal e ligadas às bordas, como grupos hidroxila, epóxi, carbonila e carboxila. É um material derivado do grafeno e possui propriedades mecânicas excepcionais e boa dispersibilidade (MEDEIROS *et al.*, 2022).

O GO pode ser obtido por diferentes rotas de preparação que incluem processos de oxidação e esfoliação (VASCONCELOS *et al.*, 2022). Contudo, a técnica mais utilizada é o método Hummers que consiste na oxidação do grafite e posterior esfoliação em um meio líquido sobre sonicação. É considerado um meio de produção econômico e escalável (SOUZA *et al.*, 2022).

A atenção voltada ao GO nos últimos anos, se deve ao fato dos numerosos grupos funcionais contendo oxigênio em sua superfície e potencial interação com a matriz polimérica (LIU *et al.*, 2017). O GO possui um elevado módulo de Young e uma excelente flexibilidade, portanto tem se apresentado como um reforço eficiente para

compósitos. Como citado anteriormente, o GO possui abundantes grupos funcionais contendo oxigênio, como hidroxila, epóxi, carbonila e carboxila, que proporcionam ao compósito excelente hidrofiliabilidade (LIU *et al.*, 2020).

O óxido de grafeno pode ser modificado quimicamente, dessa forma a funcionalização do GO por meio da introdução de grupos químicos, pode ser vista como uma estratégia para melhorar as propriedades do nanomaterial e evitar a sua aglomeração durante o processo de redução. O GO funcionalizado com etilenodiamina (EDA) tem sido empregado para promover ligações internas entre nanofolhas, obtendo uma estrutura tridimensional. A EDA é uma pequena molécula catiônica bifuncional com enorme potencial para a funcionalização de GO, visto que é capaz de intercalar entre as folhas de GO. O GO pode sofrer um processo simultâneo de funcionalização e redução durante a reação com EDA, o que promove alteração nas propriedades dos nanomateriais, principalmente em termos de estabilidade coloidal (VASCONCELOS *et al.*, 2022).

### **3.6.2 Aplicação do óxido de grafeno em biomateriais**

Nos últimos anos, o grafeno e seus derivados aparecem como materiais promissores para aplicação na engenharia de tecidos e medicina regenerativa. A grande área superficial do grafeno, juntamente com a alta estabilidade química, favorecem a distribuição e absorção de anticorpos, medicamentos, enzimas e outras moléculas. Foi observado que o grafeno pode melhorar o comportamento biológico do biomaterial, devido a capacidade de reduzir respostas inflamatórias no corpo humano (SOUZA *et al.*, 2022).

Tanto o GO quanto o óxido de grafeno reduzido (rGO), quando aplicados em *scaffolds*, demonstraram forte influência na proliferação e diferenciação de células-tronco implementadas em ossos, cardiomiócitos, sistema nervoso, pele e tecido adiposo (RICCI *et al.*, 2022). O óxido de grafeno (GO) vem sendo empregado para aprimorar atributos de polímeros como o PLA, para aplicação em biomateriais. Pesquisas indicaram o aumento da hidrofiliabilidade, estabilidade térmica e adesão celular em *scaffolds* (SOUZA *et al.*, 2022; LIU *et al.*, 2020; BELAID *et al.*, 2020). Foi relatado ainda que o GO melhora a resistência à tração e a dureza desses suportes tridimensionais. Além disso, o GO pode aumentar a hidrofiliabilidade, porosidade e

diferenciação osteogênica de matrizes poliméricas, que são fatores essenciais para materiais biomédicos (SOUZA *et al.*, 2022) .

De acordo com Souza *et al.* (2022), os *scaffolds* com adição de GO são frequentemente utilizados na engenharia de tecido ósseo, devido à sua facilidade de dispersão e funcionalização química, o que pode auxiliar a proliferação e diferenciação celular. Essas propriedades induzem a formação de tecidos ósseos, devido a presença de grupos funcionais como hidroxilas, carbonilas, épxi na superfície do óxido de grafeno, as quais podem atuar como locais ativos para a biomineralização.

Belaid *et al.* (2020) incorporou o GO ao PLA para impressão de *scaffolds* e conseguiu um aumento de de 30% no módulo de Young com 0,3% de GO, além de comprovar que as amostras eram compatíveis e promoveram a proliferação celular de maneira mais eficaz que as amostras em PLA puro. Liu *et al.* (2020) produziu *scaffolds* de PLA/GO carregados com aspirina e demonstrou que a adição de GO melhorou a taxa de deposição e a quantidade de hidroxiapatita nos *scaffolds*, além de aumentar a estabilidade térmica das amostras. Oktay *et al.* (2022) por meio de sua pesquisa, comprovou que o *scaffold* de PLA/HA/GO com 0,8% em peso de HA e 0,4% em peso de GO, apresentou alta resistência à tração e ainda boa proliferação celular, se mostrando um biomaterial eficaz para aplicações na engenharia de tecidos.

Bera, Prabhakar e Maji (2020) incorporaram 0,1% de GO funcionalizado com amina no poliuretano (PU), sendo que a seleção do GO funcionalizado com amina como material de reforço foi associada a uma melhor dispersibilidade do GO funcionalizado com amina e a uma melhor interação com a matriz de PU. Olad *et al.* (2019), utilizaram o GO e o GO funcionalizado com amina na matriz polimérica de quitosana-gelatina e a viabilidade celular foi melhorada em 10% e 4% para o GO e GO funcionalizado com amina, respectivamente. Além disso, constatou-se uma menor biodegradação nos *scaffolds* modificados. Outro estudo reportou que o óxido de grafeno modificado com aminas não induziu tromboembolismo pulmonar, ao contrário do GO e rGO, portanto demonstrou ser um material mais seguro do que o óxido de grafeno para essa aplicação (SINGH *et al.*, 2012).

### 3.7 Propriedades reológicas em regime permanente

A reologia de polímeros abrange o estudo do comportamento de materiais poliméricos sob uma tensão ou deformação. Dessa forma, busca-se classificar os materiais em materiais elásticos, que armazenam todo trabalho externo aplicado, em materiais viscosos, que dissipam todo trabalho externo aplicado, e os materiais viscoelásticos, os quais armazenam e dissipam parte do trabalho externo aplicado. Os polímeros fundidos, em razão da sua natureza macromolecular no estado fundido, se agrupam em materiais viscoelásticos (DEALY; WISSBRUN, 1999; BRETAS; D'ÁVILA, 2005).

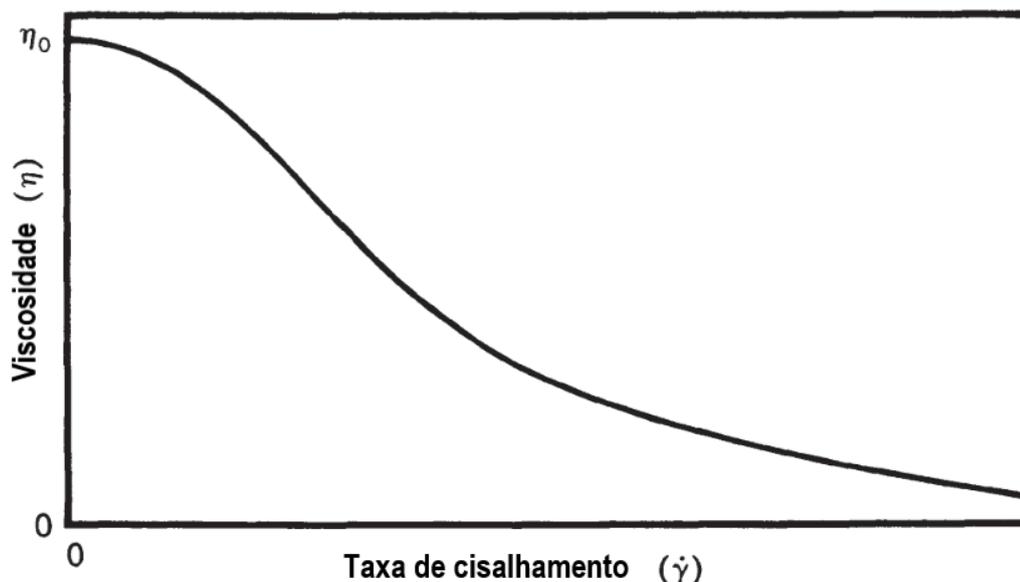
As propriedades reológicas em regime permanente são aquelas em que não há dependência com o tempo, sendo consideradas as medidas mais importante no processamento de polímeros. O material apresenta uma resistência ao fluxo, a qual é designada pela grandeza da viscosidade ( $\eta$ ). A viscosidade é uma propriedade do material a qual está relacionada à taxa de deformação (DEALY; WISSBRUN, 1999; BRETAS; D'ÁVILA, 2005). É descrita em função da tensão cisalhante e da taxa de cisalhamento, conforme equação 1.

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (1)$$

Onde:  $\tau$  é a tensão cisalhante;  $\eta$  é a viscosidade; e  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento.

A relação entre a taxa de cisalhamento e a tensão cisalhante é linear e o material com essa viscosidade constante é chamado de Fluido Newtoniano. Polímeros fundidos não obedecem a equação 1, os mesmos são chamados de Fluidos não-Newtonianos. A figura 12, mostra o comportamento da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para polímeros fundidos, que para baixas taxas de cisalhamento observa-se o comportamento de fluido Newtoniano, por essa razão essa primeira região é chamada de 1º platô Newtoniano. Para taxas de cisalhamento intermediárias, tem-se a queda da viscosidade do material, típica de um comportamento pseudoplástico (DEALY; WISSBRUN, 1999; BRETAS; D'ÁVILA, 2005).

Figura 12. Curva de viscosidade por taxa de cisalhamento de polímeros fundidos.



Fonte: Adaptado de DEALY; WISSBRUN (1999).

À medida que se elevam as taxas de cisalhamento, a viscosidade do polímero cai progressivamente, ou seja, a viscosidade não é constante. Essa região é chamada de região de Lei das Potências, de acordo com a equação 2 (BRETAS; D'ÁVILA, 2005).

$$\eta = m \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad \text{ou} \quad \log \eta = \log m + (n-1) \cdot \log \dot{\gamma} \quad (2)$$

Onde:  $\eta$  é a viscosidade;  $m$  é o índice de consistência do material;  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento;  $n$  é o índice de pseudoplasticidade.

O índice  $n$  representa a medida de pseudoplasticidade do polímero. Quando  $n < 1$ , mais pseudoplástico será o material, ou seja, terá a diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. Caso  $n > 1$ , o material terá comportamento dilatante, onde há o aumento da sua viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. Quando  $n = 1$ , a viscosidade e a taxa permanecem constantes, e o polímero tem comportamento de fluido Newtoniano (BRETAS; D'ÁVILA, 2005).

Os estudos reológicos para compósitos são igualmente importantes para verificar o comportamento dos compósitos poliméricos, os quais são derivados de interligação e dispersão das cargas em matrizes poliméricas. As características de fluidez podem ser coletadas e analisadas, pois estão fortemente relacionadas à

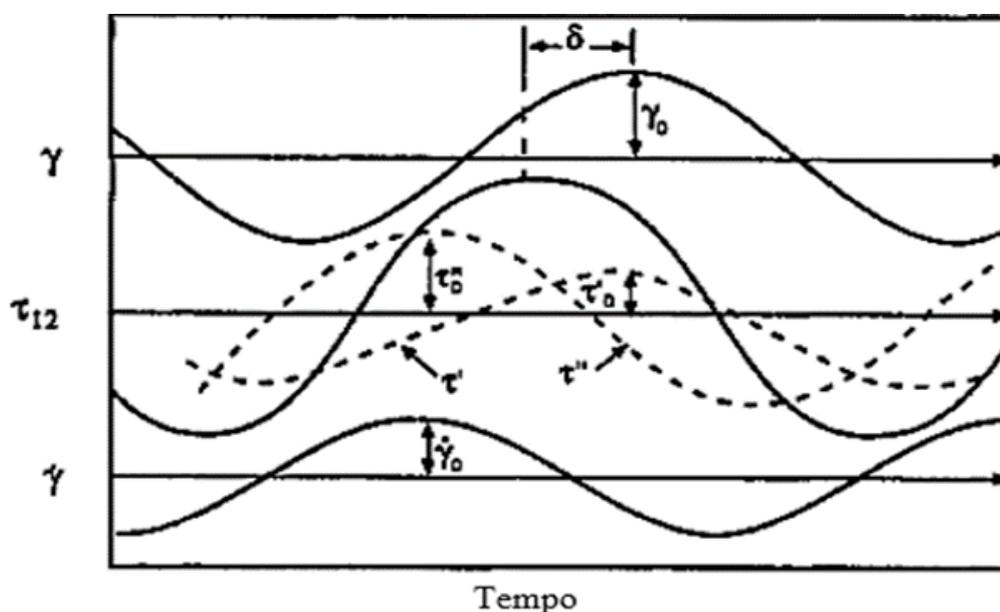
processabilidade dos materiais. As propriedades reológicas dependem do formato, tamanho e química da carga. Desse modo, a combinação da química e morfologia da carga, juntamente com as propriedades reológicas, podem auxiliar a obtenção de peças a partir dos compósitos, com melhores propriedades durante uma nova configuração e adequação do processo de fabricação (PARK *et al.*, 2020).

No contexto da impressão 3D, a caracterização das propriedades reológicas é importante para prever a printabilidade e o comportamento do fluxo durante o processo de impressão FDM, visto que os filamentos sofrem cisalhamento no estado fundido (SILVA *et al.*, 2021).

### 3.8 Propriedades reológicas em regime oscilatório

A definição de algumas das propriedades reológicas importantes para o processamento de materiais poliméricos, pode ser realizada a partir de eventos de deformações cisalhantes cíclicas (regime oscilatório), em pequenas deformações, para assegurar que as medidas permaneçam dentro do regime viscoelástico linear. O comportamento da tensão cisalhante com a deformação em cisalhamento é defasado quando oscila o material em baixas tensões, ou seja, depois de aplicada uma tensão cisalhante em um material viscoelástico, a resposta da deformação não será instantânea como mostrado na figura 13 (BRETAS; D'ÁVILA, 2005).

Figura 13. Fluxo oscilatório em cisalhamento.



Fonte: Adaptado de BRETAS, D'ÁVILA (2005).

Para obtenção das propriedades em regime oscilatório, pode ser utilizado o reômetro de placas paralelas, no qual a placa superior movimenta de maneira oscilatória. As propriedades  $G'$  e  $G''$  fornecidas pela referida técnica, são relacionadas respectivamente, aos módulos de armazenamento e de perda em cisalhamento.  $G'$  é relacionado à contribuição elástica e  $G''$  é associada a contribuição viscosa do material (BRETAS; D'ÁVILA, 2005).

Calafel *et al.* (2018) estudaram a adesão das camadas impressas de blendas a partir da caracterização reológica no regime oscilatório, reportando que a mesma é associada à capacidade de difusão intercamada das cadeias, a qual ocorre na região viscoelástica de fluxo ou final. Essa região é caracterizada por  $G'' > G'$  de modo que o módulo viscoso ( $G''$ ) predomina sobre o módulo elástico ( $G'$ ) promovendo dissipação de energia. Portanto, para as cadeias poderem se difundir em larga escala é necessário que esteja na região viscoelástica de fluxo, de modo que as temperaturas do processo devam apresentar uma zona viscoelástica terminal, gerando a adesão das camadas. Essa característica é importante em processos de impressão e fabricação, para garantir a qualidade do produto final.

### **3.9 Conclusões da revisão e proposta de desenvolvimento**

A estrutura de treliças pode ser considerada como uma estratégia para aplicação na engenharia de tecidos na obtenção de estruturas com elevada porosidade e excelente resposta mecânica. A facilidade na fabricação desse modelo estrutural complexo foi proporcionada através dos avanços das técnicas de manufatura aditiva associada ao CAD (LING *et al.*, 2019; SONG *et al.*, 2019). A manufatura aditiva permite a fabricação de componentes com geometrias complexas, sendo o mercado biomédico considerado como um dos principais impulsionadores da ampliação e do avanço da manufatura aditiva, pois permite a fabricação de lotes personalizados que atendam às necessidades de cada paciente (NGO *et al.*, 2018).

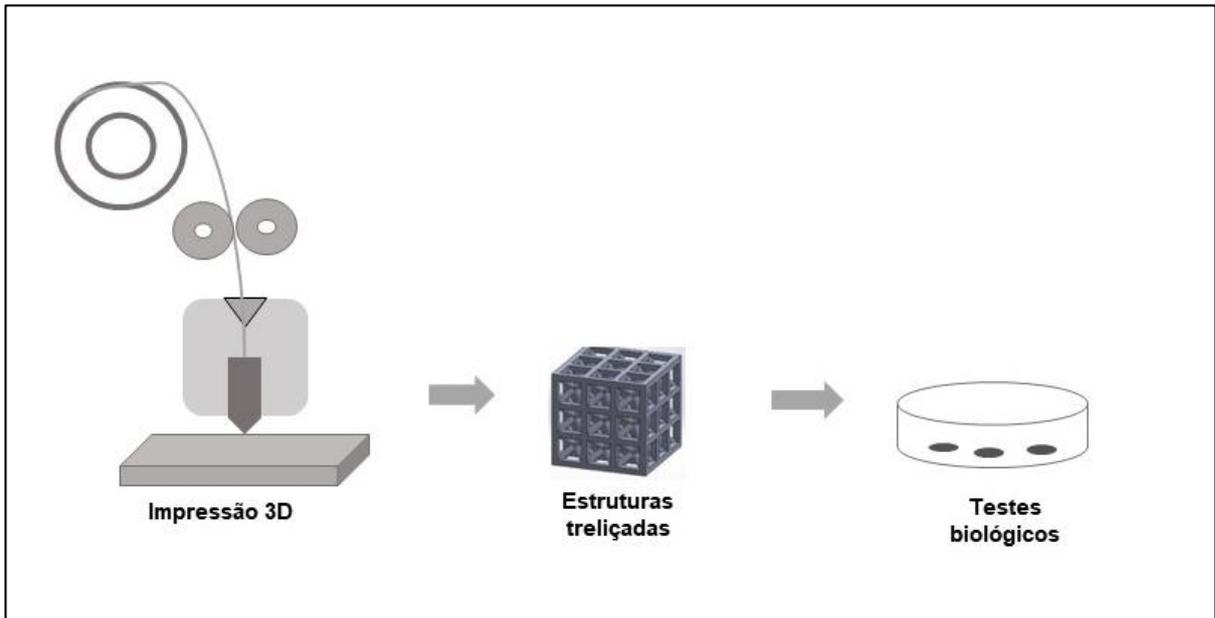
Dentre as técnicas de impressão 3D, a técnica FDM tem abordagem simplificada, eficácia dimensional da estrutura dos poros, boa resolução de impressão e baixo custo, sendo o método de manufatura aditiva mais empregado atualmente. No processo FDM, o material é fundido e depositado seletivamente pelo bocal de extrusão, que define a geometria da seção transversal da peça em 3D de acordo com o modelo projetado em CAD (MOHAMED; MASOOD; BHOWMIK, 2015). No entanto,

a FDM apresenta diversos parâmetros de processamento que interferem na qualidade do produto final, portanto a seleção adequada dos parâmetros do processo é fundamental para garantir a printabilidade das peças impressas, aumentar a produtividade e reduzir custos (NGO *et al.*, 2018; MOHAMED; MASOOD; BHOWMIK, 2015).

Nesse sentido, propõe-se a impressão 3D de estruturas treliçadas, com 70% de porosidade, para potencial aplicação na engenharia de tecidos, conforme esquema demonstrado na figura 14. A técnica de impressão escolhida foi a FDM e propõe-se a análise reológica do seu processo, a fim de reduzir defeitos como propriedades mecânicas inferiores, anisotropia, vazios e falta de adesão entre as camadas. A reologia pode ajudar a antecipar o comportamento do material durante o processo FDM, reduzindo custos e tempo com testes diretos nas impressoras. Dessa forma, pretende-se aumentar a qualidade das estruturas treliçadas impressas para sua eficiência em aplicações biomédicas, como em *scaffolds* utilizados na engenharia de tecidos.

Os materiais empregados nessa pesquisa foram o PLA, um material amplamente utilizado na impressão FDM e o óxido de grafeno. O óxido de grafeno foi obtido através de duas rotas diferentes, uma por meio da técnica de liofilização e outra a partir da funcionalização com grupos de amina, e utilizado na fabricação dos compósitos para verificar as diferenças na interação com a matriz polimérica. Os filamentos em PLA e a partir dos compósitos foram obtidos pelo processo de extrusão e posteriormente usados na impressora FDM para fabricação das estruturas treliçadas, para potencial aplicação na engenharia de tecido ósseo.

**Figura 14. Proposta de obtenção de estruturas treliçadas através da impressão FDM para aplicação na engenharia de tecidos.**



Fonte: próprio autor

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

Os materiais empregados para a produção das estruturas treliçadas através da técnica FDM:

- *Pellets* de poli(ácido láctico) (PLA) fornecido pela empresa 3DLab Indústria LTDA, na cor transparente (grade: 3D850, NatureWorks). Os dados fornecidos pela 3DLab para esse material, são apresentados na tabela 1 a seguir:

**Tabela 1. Propriedades físicas e mecânicas do PLA**

<b>Propriedades físicas</b>	<b>PLA</b>	<b>Norma</b>
Densidade	1,24 g/cm <sup>3</sup>	ASTM D792
Temperatura de fusão	165 - 180 °C	ASTM D3418
T <sub>g</sub>	55 - 60 °C	ASTM D3418
MFI	7 - 9 g.(10min) <sup>-1</sup>	ASTM D1238
<b>Propriedades mecânicas</b>	<b>PLA</b>	<b>Norma</b>
Tensão de Escoamento	51 MPa	ASTM D882
Módulo de Elasticidade	2315 MPa	ASTM D790
Resistencia a Tração	50 MPa	ASTM D790
Alongamento	3,31%	ASTM D882

Fonte: 3DLab.

- Óxido de grafeno liofilizado fornecido pelo Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno da Universidade Federal de Minas Gerais (CTNano/UFMG) (VASCONCELOS *et al.*, 2022).

- Óxido de grafeno funcionalizado com amina, fornecido pelo Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno da Universidade Federal de Minas Gerais (CTNano/UFMG) (VASCONCELOS *et al.*, 2022).

- Filamento comercial em PLA, na coloração azul, adquirido na 3DLab Indústria LTDA para testes da impressora, com densidade de 1,24 g.cm<sup>-3</sup> (ASTM D792).

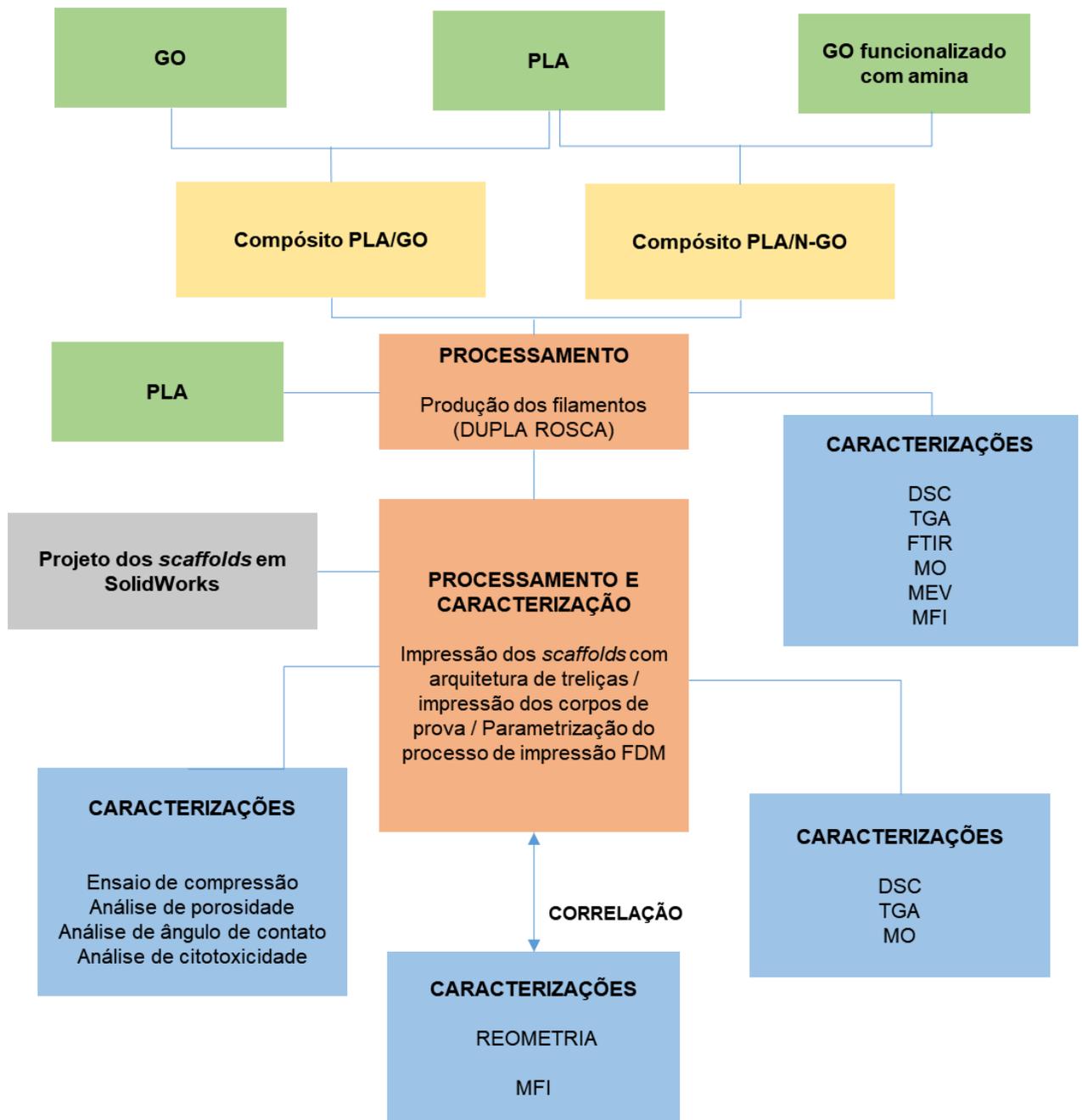
- Diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; CAS 75-09-2) da empresa CRQ Produtos Químicos.

- Acetona ( $C_3H_6O$ ; CAS 67-64-1) da empresa Êxodo Científica.

## **4.2 Metodologia**

A metodologia proposta para o desenvolvimento deste trabalho é representada em etapas que são apresentadas no fluxograma da figura 15 e posteriormente detalhada nos itens 4.2.1 a 4.2.12.

Figura 15. Fluxograma das etapas do projeto.



Fonte: Próprio autor.

#### 4.2.1 Fabricação dos filamentos em PLA

A preparação dos filamentos foi realizada a partir da extrusora dupla rosca, da empresa AX Plásticos, modelo mini, localizada no Laboratório de Polímeros do CTNano/UFG. O diâmetro do filamento foi mantido a  $1,75 \pm 0,05\text{mm}$ , regulando a

vazão ou velocidade de puxamento do fio na saída matriz. Nessa etapa foram usados 1kg de *pellets* de PLA, secos em estufa Ethik Technology à temperatura de 60°C durante 12 horas para alimentação da extrusora. A tabela 2 apresenta o perfil de extrusão para fabricação dos filamentos.

**Tabela 2. Perfil de extrusão para a fabricação dos filamentos de PLA**

Filamento	Rotação do Alimentador (rpm)	Rotação das roscas (rpm)	Temperatura das zonas (°C)							Água
			1	2	3	4	5	6	7	
PLA puro	18	100	160	170	180	190	190	180	40	40

Fonte: Elaborada pela autora.

#### 4.2.2 Preparação dos compósitos e fabricação dos filamentos em PLA/GO e PLA/N-GO

Primeiramente, os *pellets* de PLA foram secos em estufa à temperatura de 60°C. Após secagem do material, a solução foi preparada segundo Belaid *et al.* (2020), com a proporção de 10ml de diclorometano para 10%(p/v) de PLA. A solução foi colocada sob agitação magnética constante até a dissolução completa do PLA. O GO foi disperso em acetona com a proporção de 1mg por ml, sendo a mistura colocada em ultrassom de ponta até a dispersão total do GO. Dessa forma, a solução de GO foi adicionada à solução de PLA e permaneceu sob agitação magnética até encontrar-se homogênea. A solução do compósito polimérico foi seca em estufa à 80°C de um dia para o outro. O filme obtido após a secagem foi cortado em pedaços para sua utilização como matéria-prima na extrusora. Nessa etapa foram preparados os compósitos de PLA e GO liofilizado (PLA/GO), sendo o mesmo processo conduzido para a obtenção do PLA com a incorporação de GO funcionalizado com amina (PLA/N-GO).

O diâmetro do filamento foi mantido a  $1,75 \pm 0,05$ mm, regulando a vazão ou velocidade de puxamento do fio na saída matriz. Nessa parte foram usados os grãos do compósito PLA/GO e PLA/N-GO para alimentação da extrusora. Foram usados aproximadamente 500 gramas de pellets para a produção de cada filamento. O perfil de extrusão para fabricação dos filamentos seguiu as condições apresentadas na tabela 3.

**Tabela 3. Perfil de extrusão para a fabricação dos filamentos de PLA/GO e PLA/N-GO**

Filamento	Rotação do Alimentador (rpm)	Rotação das roscas (rpm)	Temperatura das zonas (°C)							
			1	2	3	4	5	6	7	Água
PLA/GO	18	100	160	170	180	190	190	180	40	40
PLA/N-GO	18	100	160	170	180	190	190	180	40	40

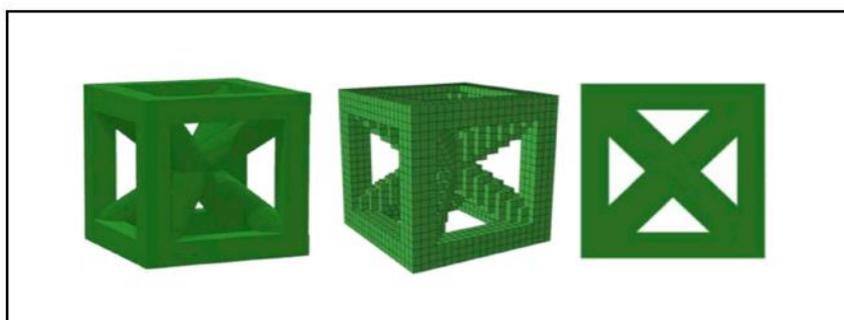
Fonte: Elaborada pela autora.

Foram usadas diferentes porcentagens de óxido de grafeno (0,1% e 0,25%) na composição dos filamentos, porém após análise visual dos filamentos e testes na impressora, foi definida a proporção de 0,1% para os compósitos.

#### 4.2.3 Confeção dos corpos para impressão 3D FDM

Primeiramente foi confeccionado o desenho tridimensional da estrutura treliçada utilizando o *software* (CAD) SolidWorks, com célula unitária da estrutura segundo o modelo proposto por SHUI *et al.* (2019) apresentado na figura 16.

**Figura 16. Projeto da célula unitária da estrutura treliçada para desenvolvimento em CAD**

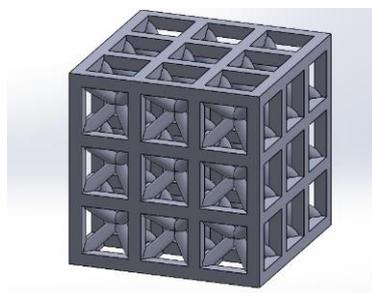


Fonte: Adaptado de SHUI *et al.*, 2019

O projeto proposto definiu a quantidade de células unitárias, sendo o modelo composto por 3x3x3 células unitárias, conforme apresentado na figura 17. A porosidade projetada em *software* foi de 70% para este modelo estrutural. Posteriormente, os arquivos projetados em CAD foram convertidos em formato STL através do *software* Ultimaker Cura 4.8.0 para o reconhecimento pelo *software* Voxelizer da impressora modelo Z Morph, localizada no Laboratório de Polímeros do Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno da Universidade Federal de Minas

Gerais (CTNano/UFGM). O *software* citado ainda foi responsável por controlar os parâmetros do processo de impressão.

**Figura 17. Projeto da estrutura treliçada 3x3x3 desenvolvida em CAD**



Fonte: próprio autor

Em seguida foram realizadas impressões das estruturas utilizando os filamentos fabricados em PLA puro e a partir dos compósitos. As dimensões da estrutura foram 13x13x13 mm e impressas através da técnica FDM. As condições escolhidas para impressão das estruturas treliçadas seguiram a partir de testes na impressora para a redução de defeitos, como vazios, fios, empenamentos, entupimentos e descolamento entre as camadas impressas. Foram realizadas variações de 5°C na temperatura de acordo com a faixa indicada para impressão do PLA que corresponde a 195-220°C (3DLab) e velocidade de impressão variando em 5 mm/s de acordo com variação da temperatura.

#### **4.2.4 Análise da morfologia**

As micrografias feitas em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) foram obtidas em um microscópio Quanta 200 FEG-FEI localizado no Laboratório de Microscopia do CTNano. As amostras foram coladas em *stubs* metálicos com o uso de fita de carbono e após este processo, as mesmas foram metalizadas com carbono condutor, visto que as amostras são compostas por materiais não condutores. Há a necessidade desta técnica porque deve existir a interação da amostra com o feixe eletrônico para obtenção das imagens na MEV. Contudo, para obter as fotomicrografias, foi utilizada a voltagem de aceleração de feixe de 10 kV e ampliação de 24 vezes. A Microscopia óptica foi realizada utilizando o microscópio óptico Olympus CX31 localizado no CTNano.

#### 4.2.5 Análises mecânicas

Os ensaios mecânicos de compressão foram realizados na máquina de ensaios universal da marca INSTRON, modelo AG-X, com célula de carga de 10kN e sistema de controle e obtenção de dados através do *software* Trapezium X, com os testes realizados de acordo com a norma ASTM-D1621-16, à velocidade de 1mm/min. O equipamento está localizado no Departamento de Engenharia dos Materiais do CEFET-MG.

O experimento foi conduzido com a medição das dimensões dos corpos de prova em triplicata, usando um paquímetro digital Digimesse resolução 0,01mm, para que valores médios como lados da base e altura, de acordo com a orientação de impressão, sejam obtidos. Posteriormente as medições realizadas, foi calculada a área da base do corpo de prova, a qual será usada para definir as tensões em compressão. Os corpos de prova foram colocados no equipamento para ensaio de forma individual, sendo que os resultados sobre resistência à compressão das estruturas foram coletados através do *software* Trapezium X.

#### 4.2.6 Análises térmicas

Os filamentos e amostras impressas foram caracterizados através de calorimetria exploratória diferencial (DSC), com o intuito de avaliar a cristalinidade (%X<sub>c</sub>), temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>), temperatura de fusão (T<sub>m</sub>), temperatura de cristalização (T<sub>c</sub>), e calor envolvido nas transformações ( $\Delta H$ ) dos materiais. O ensaio foi executado em equipamento 8000 da Perkin Elmer, sob atmosfera de nitrogênio. O equipamento de ensaio está localizado no Laboratório de Caracterização Térmica do CTNano/UFMG.

As condições de ensaio nos filamentos foram realizadas segundo Serra, Planell e Navarro (2013), a partir de dois ciclos de aquecimento e um de resfriamento, utilizando atmosfera de N<sub>2</sub> com fluxo de 20ml/min. Durante o primeiro ciclo de aquecimento, as amostras foram aquecidas de 30°C a 250°C numa taxa de 10°C/min para que a história térmica dos corpos de prova fosse eliminada. Em sequência, a etapa de resfriamento foi conduzida a uma taxa de 10°C/min, até 0°C. O segundo ciclo de aquecimento foi compreendido de 0°C até 250°C a uma taxa de 10°C/min.

Para a análise térmica das amostras treliçadas, foi utilizado N<sub>2</sub> em fluxo de 20ml/min, com resfriamento de 30°C a 0°C numa taxa de 10°C/min. O ciclo de aquecimento foi compreendido de 0°C até 250°C a uma taxa de 10°C/min. Com a conclusão dos ensaios, a determinação de dados como entalpia de fusão foi fundamental para obter a porcentagem de cristalinidade (%X<sub>c</sub>) dos materiais.

A análise termogravimétrica (TGA) das amostras em PLA e compósitos, tanto para os filamentos quanto para as treliças, foi executada para obter informações sobre a integridade térmica das amostras obtidas. O ensaio foi realizado em equipamento Q5000 da TA Instruments, localizado no Laboratório de Caracterização Térmica do CTNano/UFMG. Com faixa de temperatura compreendida entre 40°C até 800°C e taxa de aquecimento mantida em 10°C/min.

#### **4.2.7 Análise química-estrutural**

A análise química-estrutural dos filamentos foi realizada a partir da Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), no equipamento Frontier da empresa Perkin Elmer, localizado no Laboratório de Espectroscopia do CTNano/UFMG. As estruturas foram analisadas a partir dos grupos químicos presentes e da diferenciação molecular entre ambos. A faixa de trabalho foi compreendida entre 4000cm<sup>-1</sup> a 650 cm<sup>-1</sup> com resolução de 4cm<sup>-1</sup>. O ensaio foi executado para a verificação de grupos funcionais característicos, a verificação da presença ou modificação dos mesmos após o processamento dos compósitos.

#### **4.2.8 Análises reológicas**

As análises reológicas foram realizadas em reômetro de placas paralelas para verificar a taxa de cisalhamento que os materiais são submetidos durante o processo FDM. A partir do reômetro marca TA Instruments, modelo Ar 2000 EX, configuração placa-placa, com discos de 30mm e gap de 1,5mm, foram obtidas as propriedades em baixas e médias taxas de cisalhamento, em regime oscilatório e permanente de cisalhamento. Os testes foram executados à temperatura de 200°C, em conformidade com os valores mais comuns de impressão 3D do PLA. Os discos impressos para análise reológica são apresentados na figura 18.

**Figura 18. Discos impressos para análise reológica.**



Fonte: Próprio autor.

Avaliou-se em regime permanente, a curva de fluxo de viscosidade versus taxa de cisalhamento de modo que os ensaios foram realizados garantindo o comportamento puramente viscoso do material por meio de menores taxas de cisalhamento. Desse modo, foi feito um ensaio do tipo “steady state flow” em uma faixa de taxa de cisalhamento de 0,01 e 100 s<sup>-1</sup> tanto para o PLA quanto para os compósitos.

Ainda foi analisado através desse equipamento, em regime oscilatório, o módulo de perda (G'') e módulo de armazenamento (G'), além do módulo complexo de viscosidade ( $\eta^*$ ) em função da frequência de oscilação ( $\omega$ ). Sendo assim foi feito um ensaio do tipo “frequency sweep”, utilizando uma faixa de frequência de oscilação de 0,01 e 100 rad/s e uma amplitude de deformação de 1% tanto para o PLA quanto para os compósitos.

#### **4.2.9 Índice de fluidez (MFI)**

A medição do índice de fluidez do PLA e compósitos foi realizada por meio do plastômetro Dynisco LMI série 4000 localizado no Laboratório de Polímeros do DEMAT, de acordo com a norma ISO 1133. As medições foram realizadas à temperatura de 200°C sob carga de 2,16 kg. Após o ensaio, as amostras obtidas foram pesadas para a determinação do índice de fluidez através da equação 3:

$$\text{MFI} = (m \cdot 600) / T \quad (3)$$

Onde  $m$  é a massa em gramas e  $T$  é o tempo de corte em segundos.

#### 4.2.10 Análise de porosidade

Para a análise de porosidade das estruturas treliçadas, foi realizado o cálculo da porosidade teórica através da Equação 4, conforme proposto por Loh e Choong (2013):

$$\text{Porosidade teórica} = 1 - \frac{\text{Volume do sólido}}{\text{Volume total}} \quad (4)$$

O volume do sólido foi obtido através da técnica de picnometria e o volume total foi calculado através das dimensões do corpo de prova, por meio da Equação 5, sendo desconsiderados os espaços vazios no interior da estrutura.

$$\text{Volume} = \text{Lado 1} \times \text{Lado 2} \times \text{Altura} \quad (5)$$

O experimento foi conduzido em triplicata para as estruturas impressas com dimensões 13x13x13mm e ainda com amostras dessa mesma estrutura reduzidas para 10x10x10mm, ambas fabricadas a partir do filamento de PLA comercial (3DLab). A variação do tamanho foi testada com o intuito de verificar possíveis influências da impressão 3D em estruturas idênticas, porém com tamanhos diferentes. As amostras foram cortadas e inseridas separadamente no picnômetro, sendo que os valores obtidos foram usados para os cálculos das equações 4 e 5.

#### 4.2.11 Análise de ângulo de contato

O teste de ângulo de contato foi executado em equipamento Data Physics OCA 15 plus. O experimento foi realizado para avaliar a molhabilidade das amostras, antes e após a adição do nanomaterial, para analisar sua hidrofiliicidade. As medidas foram obtidas segundo SERRA, PLANELL, NAVARRO (2013), por meio da deposição de uma gota de 5 microlitros de água destilada por uma seringa sobre a superfície da amostra em 5 pontos diferentes. A câmera acoplada ao equipamento permitiu a visualização do ensaio e obtenção das imagens. O ângulo de contato entre a superfície do *scaffold* e a gota d'água foi calculado pelo *software* da máquina.

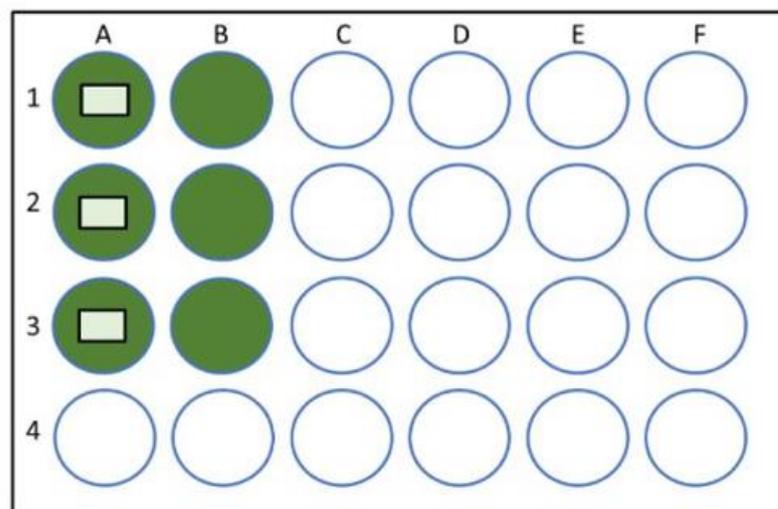
#### 4.2.12 Análise de citotoxicidade

Previamente, as estruturas treliçadas utilizadas nesta análise, foram esterilizadas por meio de irradiação gama no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CTDN) localizado na UFMG.

Para avaliar a citotoxicidade dos *scaffolds*, foi utilizada a metodologia MTT. Os osteoblastos imortalizados (MC3T3E1 Subclone4 – American Type Culture Collection - ATCC®™ CRL2593) foram semeados sobre biomateriais em uma densidade de  $2,5 \times 10^4$  em meio Amem (Life Technology®) e 10% de soro fetal bovino (Gibco®). As culturas foram mantidas a 37°C e 5%CO<sub>2</sub> por 1, 3 e 7 conforme figura 19.

As células cultivadas sobre os biomateriais foram incubadas em solução MTT (3-(4,5dimethylthiazol-2yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide – 0,05mg/ml (Life Technology®), por 2 horas a 37°C e 5%CO<sub>2</sub>. Após a remoção da solução, os poços com as amostras receberam 500µL de isopropanol ácido (100ml de isopropanol: 134µL de ácido hidrocloreídrico) para a solubilização dos cristais de formazan. A leitura foi realizada em placa de 96 poços (100ml) com absorvância de 595 nm (ELX800, BioTek®). Todos os experimentos ocorreram em triplicata.

**Figura 19. Representação do experimento: placa de 24 poços. Em verde, poços com células plaqueadas, sendo A1, A2 e A3 o teste com o biomaterial; B1, B2 e B3 representam o grupo de controle.**



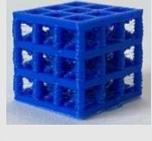
Fonte: próprio autor.

## 5 RESULTADOS

### 5.1 ANÁLISE MORFOLÓGICA

A análise visual para a seleção dos parâmetros adequados de processamento foi realizada inicialmente. Testes na impressora FDM com alterações da temperatura e velocidade de processamento foram executados com variações de 5°C na temperatura de acordo com a faixa indicada para impressão do PLA, que corresponde à 195-220°C (3DLab Indústria LTDA) e velocidade de impressão variando em 5 mm/s de acordo com variação da temperatura. A tabela 4 apresenta as treliças obtidas a partir dos parâmetros de teste.

**Tabela 4. Testes dos parâmetros para impressão das treliças**

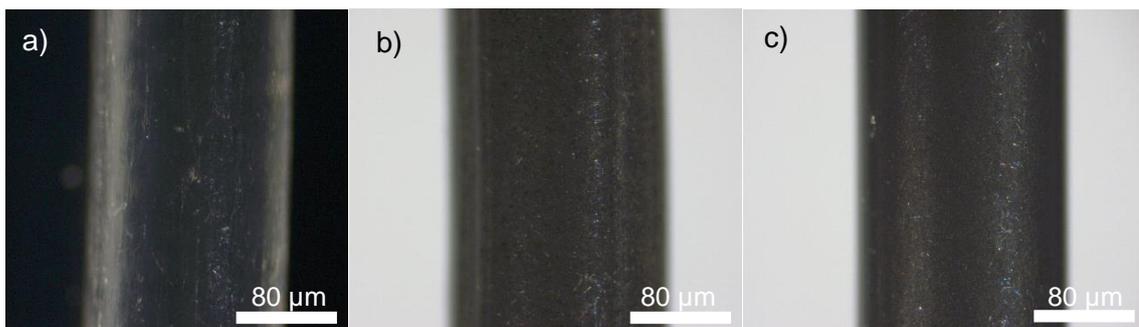
Condição de impressão	Espessura das camadas (mm)	Velocidade de retração (mm.s <sup>-1</sup> )	Temperatura de impressão (°C)	Velocidade de impressão (mm.s <sup>-1</sup> )	Vista em perspectiva da amostra
1	0,25	45	195	25	
2	0,25	45	200	30	
3	0,25	45	205	35	
4	0,25	45	210	40	
5	0,25	45	215	45	
6	0,25	45	220	50	

Fonte: Próprio autor.

Dentre os parâmetros testados, as amostras impressas à temperatura de 200°C e velocidade 30 mm.s<sup>-1</sup>, foram selecionadas para os demais experimentos após análise visual das amostras impressas dentre as condições descritas na tabela 3. Após definição dos parâmetros de impressão, os filamentos fabricados na extrusora dupla rosca para o PLA, PLA/GO e PLA/N-GO foram empregados na confecção das treliças.

A Microscopia Óptica dos filamentos e amostras impressas em PLA e compósitos PLA/GO e PLA/N-GO foi realizada, para fim de comparação entre os três materiais e estruturas projetadas. Os aspectos superficiais dos filamentos obtidos através do PLA e compósitos são apresentados na figura 20. Os diâmetros dos filamentos foram mensurados e apresentaram as dimensões próximas a 1.75mm, que é o diâmetro padrão para a maioria das impressoras FDM, confirmando a eficácia do método de fabricação utilizado para a obtenção dos materiais. Os filamentos em referência não apresentaram sujidades superficiais ou defeitos evidentes que impossibilitassem a sua utilização em impressoras 3D FDM.

**Figura 20. Microscopia óptica dos filamentos: (a) PLA; (b) PLA/GO; (c) PLA/N-GO.**

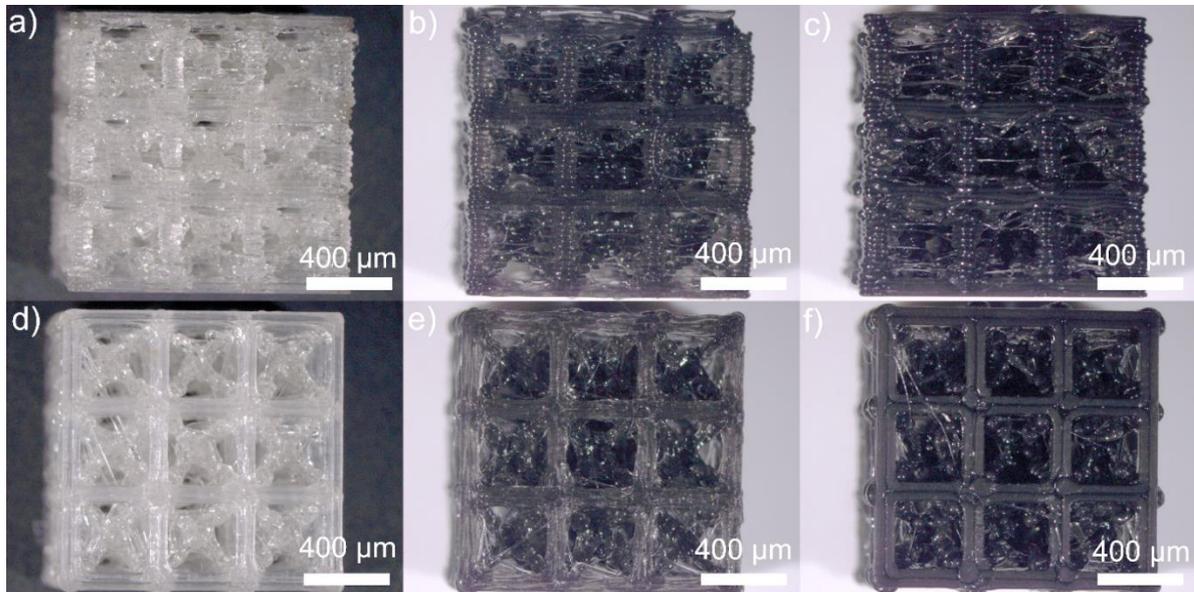


Fonte: Próprio autor.

Pode-se observar na figura 21, que as estruturas treliçadas tiveram a aparência evidente das camadas característica da impressão por filamentos, além de outros defeitos na superfície como linhas soltas (NGO *et al.*, 2018). Entretanto, apesar da complexidade da estrutura, é possível notar que as treliças foram devidamente formadas tanto nas amostras impressas a partir do material puro, quanto nos compósitos PLA/GO e PLA/N-GO. Esses poros da estrutura e canais interconectados, são essenciais para as células se infiltrarem e crescerem, fornecendo locais mais ativos e facilitando o transporte de oxigênio, nutrientes e resíduos metabólicos (ZAREI

*et al.*, 2023). A microscopia óptica das amostras em PLA/GO, apresentaram uma coloração menos acentuada que o PLA/N-GO, conforme indicado nas imagens das amostras após impressão 3D.

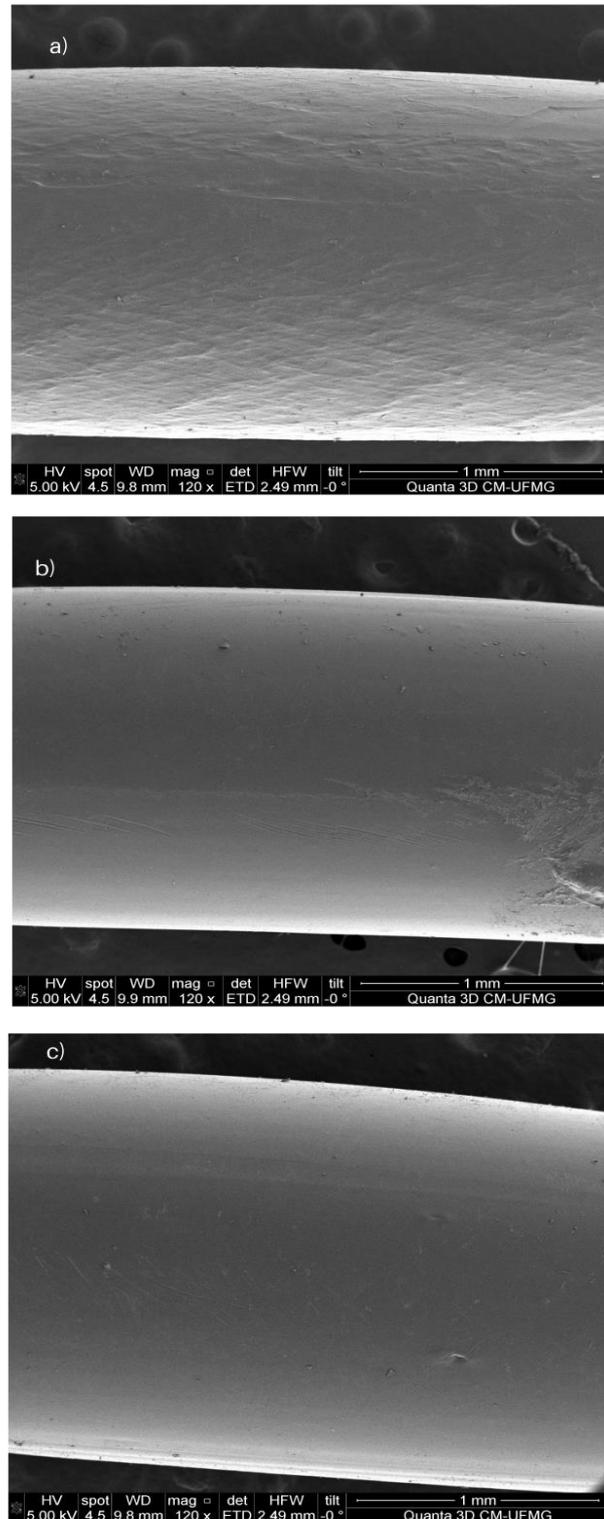
**Figura 21. Microscopia óptica das estruturas impressas: vista lateral (a) PLA; (b) PLA/GO; (c) PLA/N-GO e vista inferior (d) PLA, (e) PLA/GO e (f) PLA/N-GO.**



Fonte: Próprio autor.

As análises de microscopia eletrônica de varredura permitiram a identificação da morfologia dos filamentos fabricados a partir de cada material, conforme demonstrado na Figura 22, em aumentos de 120x. Linhas irregulares foram observadas na superfície do filamento composto por PLA puro, quando comparado aos compósitos, principalmente em relação ao PLA/N-GO, cuja superfície apresentou menor rugosidade e defeitos. A qualidade da superfície é importante em todos os métodos de fabricação em termos de integridade mecânica (formação de fissuras, por exemplo), desgaste e atrito (ÇAKAN, 2021). A forma de linhas irregulares na superfície do PLA, pode ser explicada pela força de atrito aplicada durante o processo de extrusão (ZAREI *et al.*, 2023).

Figura 22. MEV dos filamentos (a) PLA; (b) PLA/GO; (c) PLA/N-GO.



Fonte: Próprio autor.

## 5.2 ANÁLISES MECÂNICAS

As análises mecânicas, realizadas através do ensaio de compressão, demonstraram as características mecânicas das treliças impressas via FDM, a partir da fabricação dos compósitos e conformação dos mesmos na forma de filamentos.

Primeiramente, foi realizada a medição das dimensões dos corpos de prova em triplicata, para obter os valores médios dos lados da base e altura da estrutura treliçada, conforme a orientação de impressão. Entretanto, apesar do projeto em *software* apresentar geometria externa semelhante a um cubo, foi observado que as amostras impressas apresentaram arestas com medidas diferentes. Portanto, as medidas da base foram designadas de Lado 1 e Lado 2, para o cálculo médio dos lados e altura média. Os valores foram mensurados usando um paquímetro digital Digimess.

Na sequência, a geometria da base foi analisada para calcular a área da estrutura treliçada. Para determinar a área da base da amostra, foi considerada a região que estava diretamente em contato com a placa do equipamento de compressão. Desse modo, calculou-se a área média da base conforme a equação 6 e os valores obtidos foram empregados posteriormente para determinar as tensões em compressão.

$$\text{Área média da base} = (L1 \times L2) - n \times A \quad (6)$$

Onde: L1 é o Lado 1 médio; L2 é o Lado 2 médio; n é o número de vazios na base; A é a área dos vazios.

A partir da Figura 23 é possível identificar 9 espaços vazios na base e os mesmos apresentam formato quadrado. Portanto, sua área foi calculada elevando ao quadrado a medida de seus lados, com tamanho médio de 3,8 mm. A tabela 5 demonstra os parâmetros para cálculo e o valor da área média da base.

**Figura 23. Representação da base dos scaffolds**



Fonte: Próprio autor.

**Tabela 5. Valores para cálculo da área média da base.**

Treliça	L1 X L2 (mm <sup>2</sup> )	n	A (mm) <sup>2</sup>	Área média da base (mm <sup>2</sup> )
PLA	177,5	9	14,4	47,6
PLA/GO	194,0	9	14,4	64,0
PLA/N-GO	184,3	9	14,4	54,4

A partir das informações coletadas durante o ensaio, fornecidas pelo programa vinculado à máquina de realização dos ensaios, Trapezium X, e dos resultados calculados, os valores de resistência à compressão das amostras são apresentados na tabela 6.

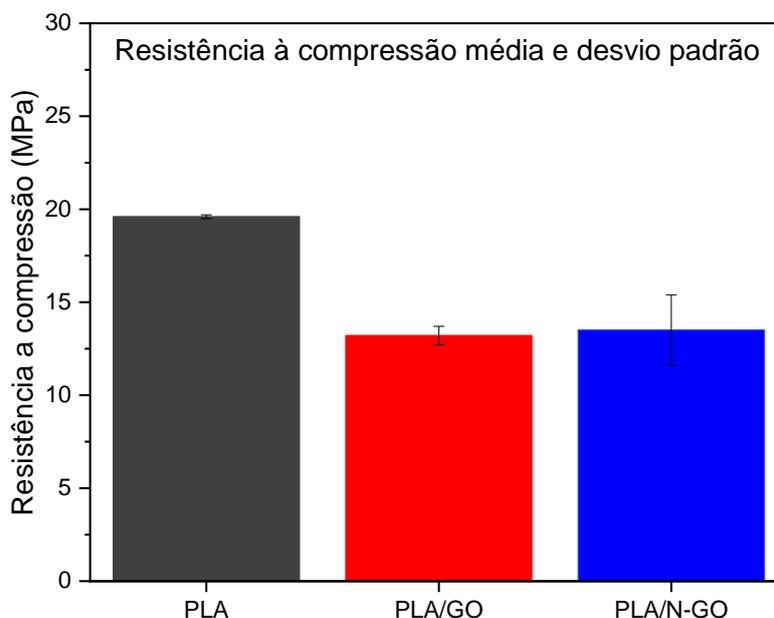
**Tabela 6. Resistência à compressão das treliças.**

Composições	Resistência à compressão média (MPa)	Desvio padrão
PLA	19,6	0,1
PLA/GO	13,2	0,5
PLA/N-GO	13,5	1,9

Fonte: Próprio autor.

Os dados da tabela 6 foram organizados na forma de gráfico, apresentado na figura 24, com o intuito de demonstrá-los de forma ilustrativa.

Figura 24. Resistência à compressão média dos *scaffolds* e desvio padrão.



Durante os testes de compressão, notou-se que a falha da estrutura porosa aconteceu a partir do colapso consecutivo das camadas. De acordo com resultados apresentados acima, nota-se que a resistência à compressão média para os compósitos foi menor em comparação ao PLA puro. Os compósitos exibiram 13,2 MPa e 13,5 MPa para o PLA/GO e PLA/N-GO respectivamente, enquanto o PLA apresentou resistência a compressão de 19,6 MPa. Essa queda na resistência à compressão pode ser causada pela agregação do GO (LIU *et al.*, 2020). Outro ponto a ser considerado é que as propriedades mecânicas observadas nos compósitos, podem ser influenciadas pela combinação da estrutura e da porosidade dos *scaffolds*, além das propriedades intrínsecas do GO e interações entre o GO e PLA (LIU *et al.*, 2020).

No entanto, todos os *scaffolds* analisados exibiram uma resistência à compressão que se enquadra na faixa do osso trabecular humano (4-25 MPa), dessa forma foi confirmado o potencial das estruturas treliçadas baseadas em PLA, PLA/GO e PLA/N-GO para utilização como implantes ósseos (QIN *et al.*, 2022; KARAGEORGIU; KAPLAN, 2005).

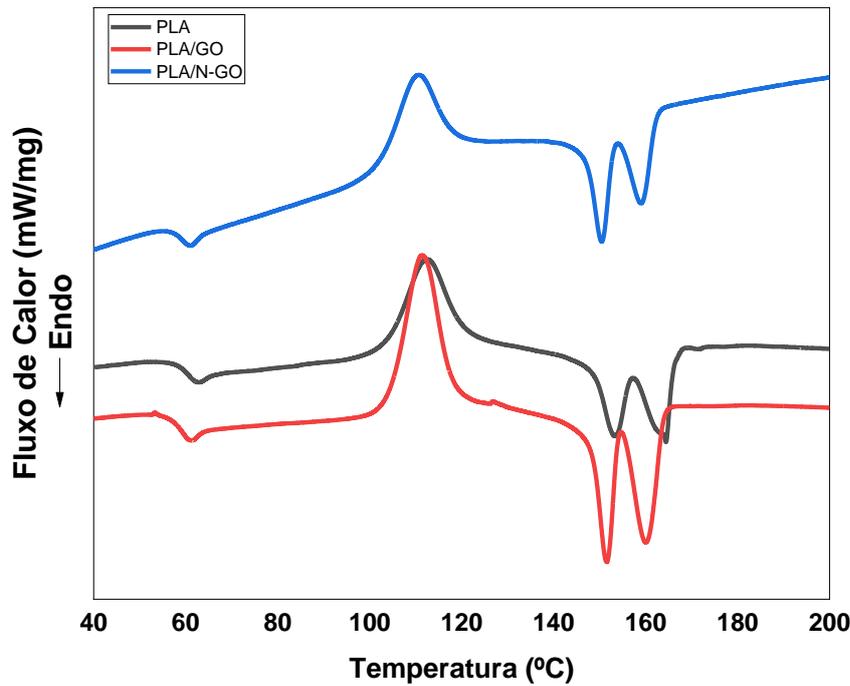
Popescu *et al.* (2018) avaliou a influência de diferentes parâmetros de impressão FDM sobre o comportamento mecânico dos polímeros e constatou que as propriedades mecânicas são fortemente afetadas por alguns parâmetros do processo, enquanto outros possuem menor impacto nessas propriedades. Portanto, é importante selecionar os parâmetros ótimos para processamento dos componentes na impressão 3D.

### 5.3 ANÁLISES TÉRMICAS

A investigação das propriedades térmicas dos compósitos ocorreu a partir dos filamentos obtidos através do processo de extrusão e das estruturas treliçadas fabricadas por impressão FDM, conforme fluxograma da figura 16. As análises de DSC são demonstradas em três etapas, no primeiro aquecimento do material, no resfriamento e no segundo aquecimento. As amostras apresentadas com o termo PLA representam o filamento 100% composto por PLA. O termo PLA/GO identifica as amostras compostas por PLA(99,9%) e GO liofilizado(0,1%), por fim o termo PLA/N-GO indica as amostras compostas por PLA(99,9%) e GO funcionalizado com amina (0,1%).

A figura 25 compara o primeiro aquecimento dos três filamentos citados anteriormente. A análise do primeiro aquecimento permite dar algumas respostas sobre a história térmica de processamento do material. Dessa maneira, os valores das entalpias de fusão podem indicar qual ciclo térmico possibilitou ou não que o material ficasse mais ou menos cristalino, por exemplo.

Figura 25. DSC do primeiro aquecimento dos filamentos



Como indicado na figura 25, foram identificados dois picos de  $T_m$  apresentando cada um seu máximo em torno de 153,1-163,2°C para o filamento de PLA, 151,4-160,8°C para o filamento de PLA/GO e 151,1-160,6°C para PLA/N-GO, próximos aos aproximados 160°C indicados pelo fabricante da matéria-prima (3DLab). Na literatura é reportado que o comportamento de dupla fusão é observado para temperaturas de cristalização abaixo de 113°C, além do que padrões de difração de raios X indicaram uma transição de fase de um cristal de baixa temperatura ( $\alpha'$ -form) para um cristal de alta temperatura ( $\alpha$ -form) (LE MAREC *et al.*, 2014). Observando-se a entalpias dos picos de fusão e cristalização do primeiro aquecimento para os três materiais, calculou-se o grau de cristalinidade do mesmo baseado na relação matemática da equação 7:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_{f100}} \times 100 \quad (7)$$

Onde  $X_c(\%)$  é o percentual de cristalinidade,  $\Delta H_f$  a entalpia de fusão da amostra,  $\Delta H_c$  entalpia de cristalização a frio,  $\Delta H_{f100}$  a entalpia de fusão do PLA 100%. A entalpia de fusão do PLA 100% cristalino ( $\Delta H_{f100}$ ) é 93J/g (PANDELE *et al.*, 2020),

e dessa forma foi possível calcular o grau de cristalinidade dos compósitos. A entalpia de fusão das amostras ( $\Delta H_{fi}$ ) foi calculada a partir da análise da curva pelo programa Pyris Data Analysis e a tabela 7 resume os valores encontrados durante o primeiro ciclo de aquecimento do filamento.

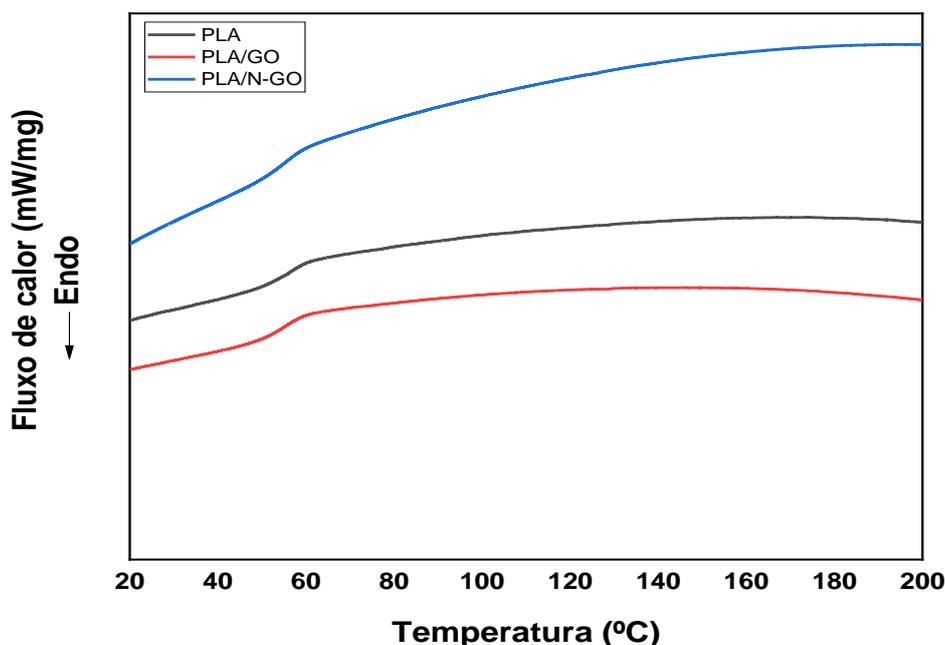
**Tabela 7. Dados resumidos do ensaio de DSC do primeiro ciclo de aquecimento:**

<b>Composições</b>	<b>T<sub>m</sub></b>	<b>T<sub>c</sub></b>	<b><math>\Delta H_{fi}</math></b>	<b><math>\Delta H_{cl}</math></b>	<b>X<sub>c</sub> (%)</b>
PLA	153,1 - 163,2°C	108,5°C	26,3 J/g	17,8 J/g	9,1%
PLA/GO	151,4 - 160,8°C	106,0°C	30,4 J/g	24,1 J/g	6,8%
PLA/N-GO	151,1 - 160,6°C	106,6°C	23,8 J/g	14,8 J/g	9,7%

Fonte: Próprio autor.

Analisando os dados da tabela 7, poucas alterações foram observadas em relação a T<sub>m</sub> e T<sub>c</sub> dos materiais. A cristalinidade do PLA/GO foi menor quando comparada ao PLA puro e PLA/N-GO, com uma diferença de cristalinidade em torno de 2,3% e 2,9% respectivamente. O comparativo do resfriamento dos três materiais é indicado na figura 26. De acordo com o gráfico, foi calculada a temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) dos materiais sendo 55,3°C para o PLA, 54,4°C para o PLA/GO e 52,4°C para o PLA/N-GO.

Figura 26. DSC do primeiro resfriamento dos filamentos.



O gráfico apresentado na figura 27 indica o DSC do segundo ciclo de aquecimento dos filamentos. As entalpias de fusão ( $\Delta H_{II}$ ) dos picos foram utilizadas para calcular o grau de cristalinidade intrínseco dos materiais, bem como as temperaturas de fusão ( $T_m$ ), temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ), no segundo ciclo de aquecimento.

As entalpias de fusão para o segundo aquecimento ( $\Delta H_{II}$ ) de cada material foram 24,1J/g para o PLA, 26,7J/g para o PLA/GO e 22,5J/g para o PLA/N-GO. Através da equação (4) calculou-se o grau de cristalinidade dos materiais no segundo ciclo de aquecimento, demonstrado na tabela 8. A  $T_g$  encontrada para o PLA foi de 60,1°C, para o PLA/GO foi 58,5°C e por fim para o PLA/N-GO 59,9°C. Quando o valor da  $T_g$  é aumentado, pode-se atribuir a interferência das nanocargas na mobilidade das cadeias do PLA (ZAREI *et al.*, 2023), portanto é possível perceber que o GO e N-GO não prejudicaram a mobilidade das cadeias do PLA. A  $T_c$  do PLA puro diminuiu de 112,4°C para 111,4°C e 111,1°C com relação ao PLA/GO e PLA/N-GO respectivamente. Quanto mais partículas na matriz polimérica, mais locais de nucleação, conseqüentemente proporcionando os locais preferenciais para a cristalização do PLA, resultando em uma diminuição na temperatura de cristalização (ZAREI *et al.*, 2023).

Figura 27. DSC do segundo aquecimento dos filamentos.

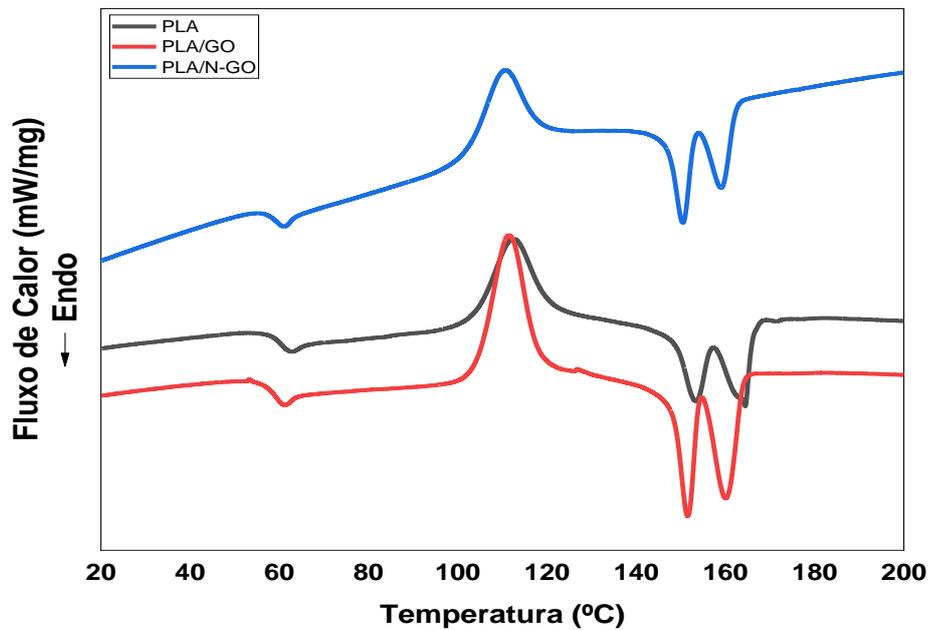


Tabela 8. Dados resumidos do ensaio de DSC, segundo aquecimento

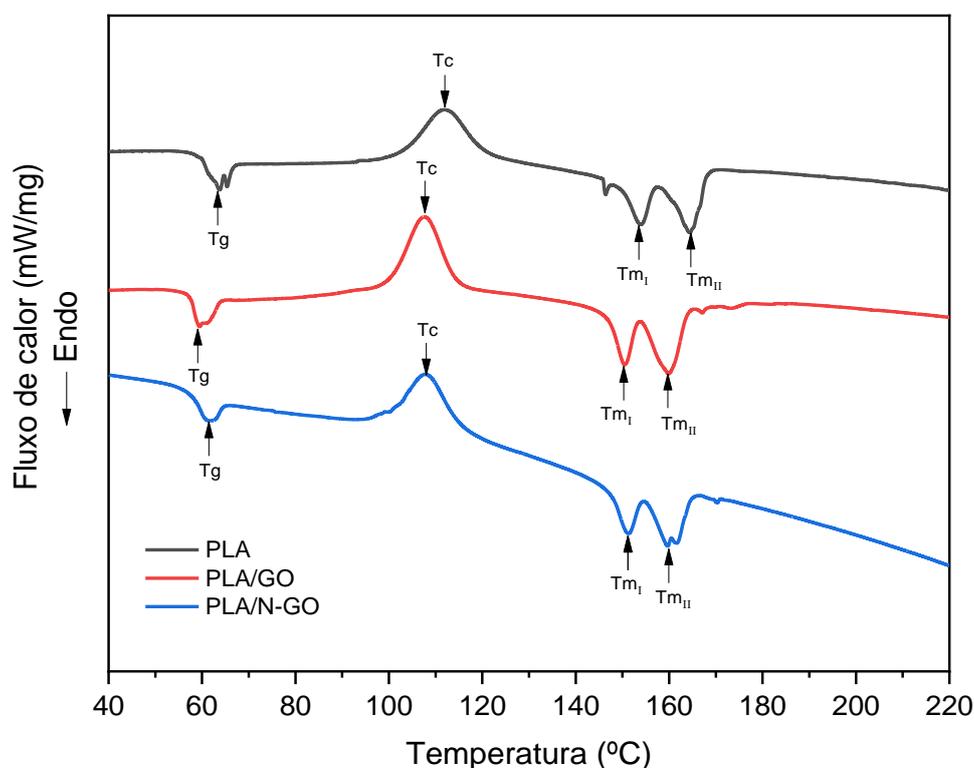
Composições	$T_g$	$T_m$	$T_c$	$\Delta H_{fill}$	$\Delta H_{cII}$	$X_c$ (%)
PLA	60,1°C	153,3 - 164,4°C	112,4°C	24,1 J/g	15,2 J/g	9,6%
PLA/GO	58,5°C	151,6 - 160,2°C	111,4°C	26,7 J/g	22,7 J/g	4,3%
PLA/N-GO	59,9°C	151,1 - 159,84°C	111,1°C	22,5 J/g	12,1 J/g	11,2%

Fonte: Próprio autor.

Observando as diferenças entre as tabelas 7 e 8, percebe-se que as condições de processamento analisadas no primeiro aquecimento apresentaram uma pequena influência na cristalinidade do material, sendo que um estado menos cristalino foi obtido pelo segundo aquecimento do DSC, tanto para PLA quanto para o PLA/N-GO, o qual apresentou um aumento da taxa de cristalinidade em 1,5%. No entanto, foi observada uma redução na cristalinidade do PLA/GO em 2,5%, comparando o primeiro e segundo aquecimentos com os demais filamentos analisados.

A influência da adição do GO na cristalinidade e propriedades térmicas do PLA após o processo de impressão 3D também foi analisada, conforme demonstra a figura 28. Os valores de  $\Delta H_f$ ,  $\Delta H_c$ ,  $T_g$  e  $T_m$  estão resumidos na Tabela 9. O grau de cristalinidade ( $X_c$ ) foi calculado utilizando a Equação (4).

**Figura 28. DSC do primeiro aquecimento para as treliças**



**Tabela 9. Dados resumidos do ensaio de DSC para as treliças.**

Composições	$T_g$	$T_m$	$T_c$	$\Delta H_f$	$\Delta H_c$	$X_c$ (%)
PLA	63,8°C	154,0 - 164,5 °C	112,0°C	29,2 J/g	11,1 J/g	19,5%
PLA/GO	59,5°C	150,1 - 159,9°C	107,7°C	31,4 J/g	12,3 J/g	20,5%
PLA/N-GO	61,6°C	150,7- 160,7°C	107,8°C	26,4 J/g	7,5 J/g	20,3%

Fonte: Próprio autor.

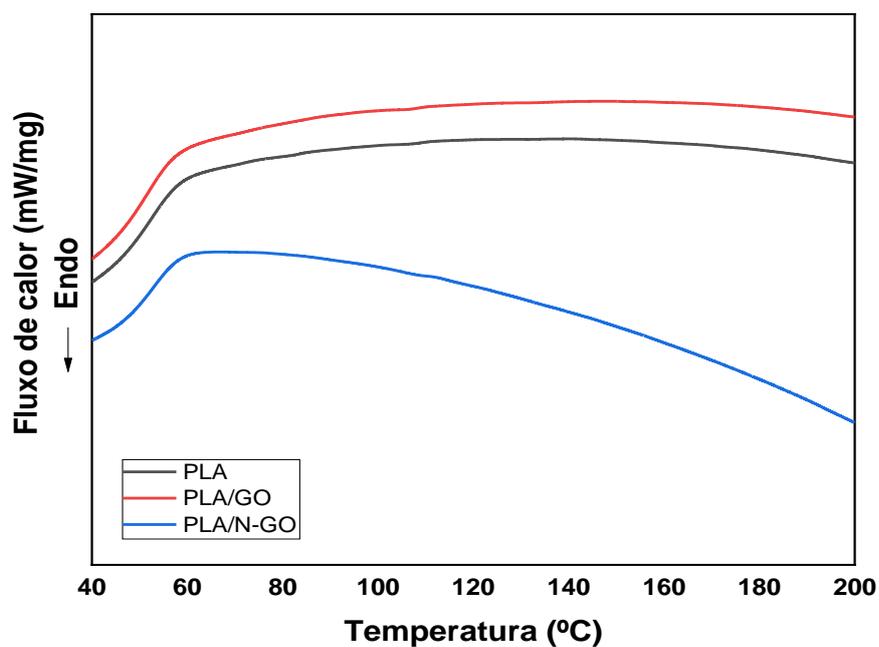
A  $T_g$  encontrada para o PLA foi de 63,8°C, 59,5°C para o PLA/GO e por fim 61,6°C para o PLA/N-GO, o que indica que a  $T_g$  não foi afetada pelo processo de

impressão e incorporação do GO. Para a  $T_m$  foram observadas duas temperaturas de fusão, de acordo com os resultados obtidos para os filamentos. Como demonstrado na Tabela 2, a  $T_g$ ,  $T_m$  e  $T_c$  não tiveram alterações significativas em relação aos três materiais na forma de filamentos e após passagem na impressora, o que indica que o processo de impressão não alterou as propriedades térmicas do PLA e dos compósitos PLA/GO e PLA/N-GO.

Em acordo com análise térmica referente aos filamentos, houve a diminuição da  $T_c$  referente ao PLA/GO e PLA/N-GO, indicando um aumento da capacidade de cristalização dos compósitos, oferecendo sítios de nucleação heterogêneos ao PLA (WANG *et al.*, 2019). A Tabela 9 descreve que o valor de  $X_c$  para o PLA foi de 19,5%, para o PLA/GO 20,5% e PLA/N-GO 20,3%, demonstrando que o GO e o N-GO tiveram uma sutil influência na cristalinidade do PLA, em resultado da sua pequena proporção na matriz polimérica. Este aumento pode ser atribuído aos efeitos de nucleação heterogênea introduzidos pelos agentes nucleantes (ZHENG; GENG; ZHEN, 2019; ZAREI *et al.*, 2023).

Na figura 29, é apresentado o DSC do primeiro resfriamento do material. Os valores encontrados para a  $T_g$  foram 60,55°C para o PLA, 60,2°C e 59,2°C para o PLA/N-GO e PLA/GO respectivamente.

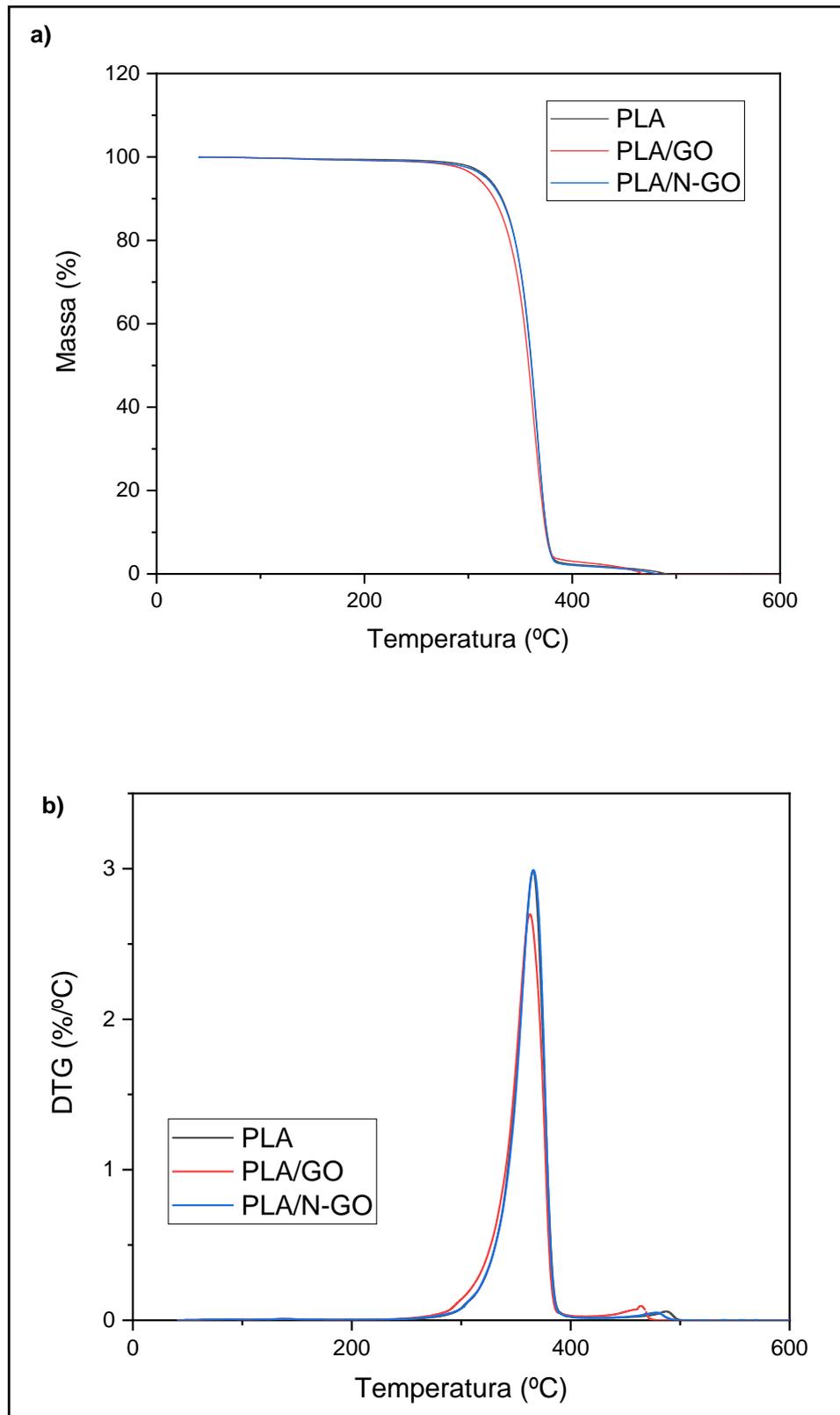
Figura 29. DSC do primeiro resfriamento para as treliças.



Em conclusão, as temperaturas de  $T_g$ ,  $T_{m1}$ ,  $T_{m2}$  e  $T_c$  encontradas para as amostras, estão de acordo com resultados da literatura (ZAREI *et al.*, 2023; LE MAREC *et al.*, 2014; KUANG *et al.*, 2015).

A análise de termogravimetria dos filamentos, representa as perdas de massa para todos os materiais. Analisando as curvas na figura 30, não se evidencia por exemplo, uma degradação dos materiais obtidos após um primeiro processamento em extrusoras dupla rosca.

Figura 30. (a) TGA e (b) DTG dos filamentos fabricados para o PLA e compósitos.



**Tabela 10. Dados da análise termogravimétrica para os filamentos compósitos produzidos.**

<b>Amostras</b>	<b>Temperatura de início de degradação</b>	<b>Temperatura de fim de degradação</b>	<b>Temperatura de perda máxima de massa</b>	<b>Resíduo (% em 600 °C)</b>
PLA	279,1°C	394,9°C	365,5°C	0
PLA/GO	269,1°C	391,4°C	362,7°C	0
PLA/N-GO	276,6°C	393,9°C	365,4°C	0

Fonte: Próprio autor.

É possível visualizar pela tabela 10 e pelo gráfico da figura 30, que o PLA e compósitos apresentam estabilidade térmica pelo menos até 269°C não sendo verificada perda de massa em temperaturas menores. O filamento em PLA, seguido do compósito PLA/N-GO, apresentaram uma maior temperatura de início de degradação, enquanto o GO apresentou menor temperatura. Os valores de resíduo em 600°C não determinados, indicam que esta amostra se decompôs antes desta temperatura. Os resultados indicaram que a adição do GO e N-GO não alterou significativamente a estabilidade térmica do PLA, com destaque para o N-GO. Autores como LIU *et al.* (2020) e YANG *et al.*(2017) reportaram anteriormente que o GO poderia inclusive melhorar a estabilidade térmica PLA.

A influência do GO na estabilidade térmica do PLA para as amostras impressas, também foi avaliada, como apresentado na Figura 31. A perda de massa observada abaixo da temperatura 245°C foi atribuída à evaporação das moléculas de água adsorvidas (YANG *et al.*, 2019). Na curva DTG, as temperaturas máximas de ausência de massa nas amostras tiveram uma pequena diminuição de 354°C para PLA/GO em comparação com 364°C para o PLA e 365°C para o PLA/N-GO, conforme descritas na Tabela 11.

Figura 31. (a) TGA e (b) DTG das treliças.

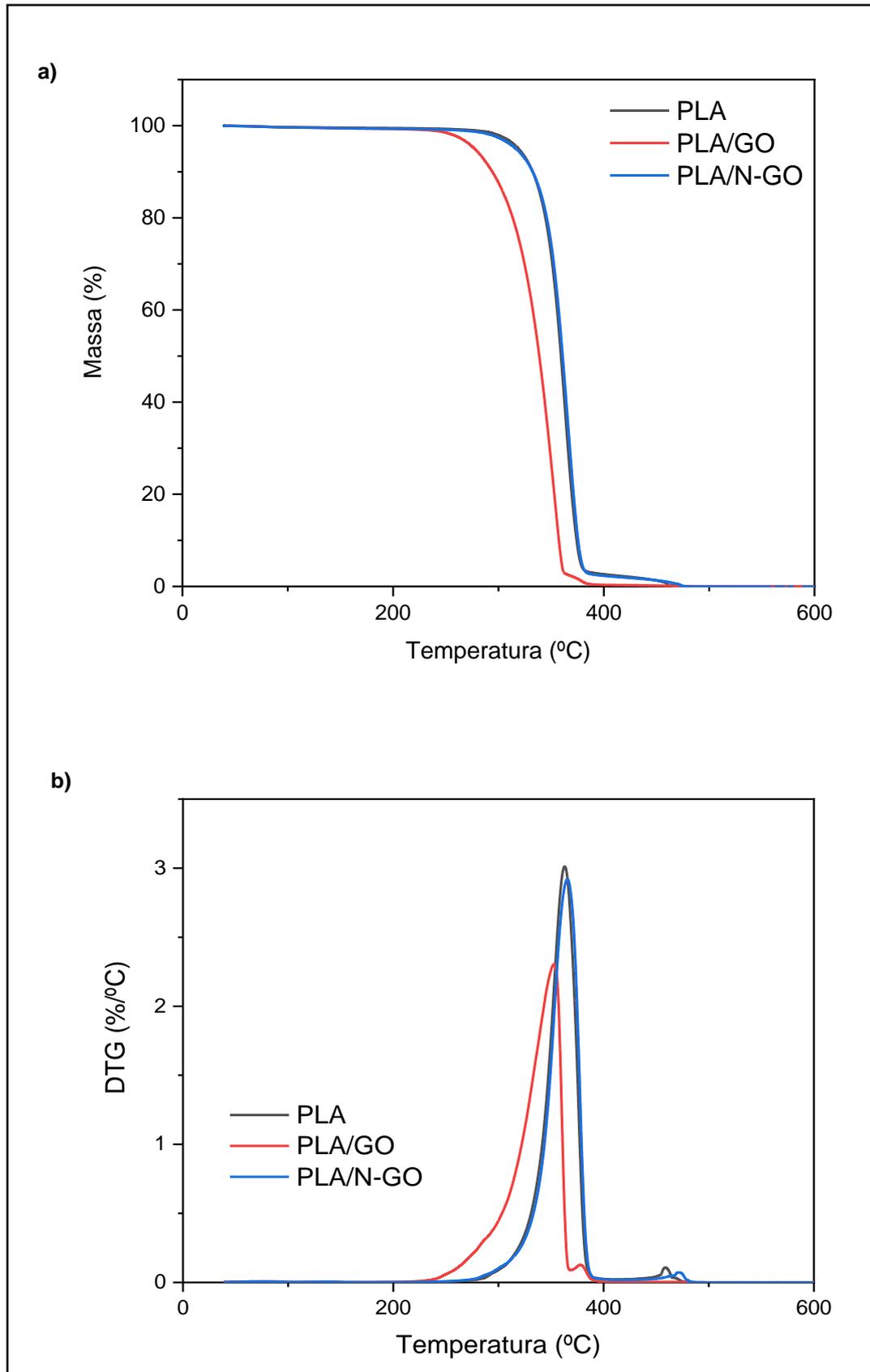


Tabela 11. Dados da análise termogravimétrica para as treliças produzidas.

Amostras	Temperatura de início de degradação	Temperatura de fim de degradação	Temperatura de perda máxima de massa	Resíduo (% em 600 °C)
PLA	278°C	459°C	364°C	0
PLA/GO	244°C	385°C	354°C	0
PLA/N-GO	279°C	469°C	365°C	0

Fonte: Próprio autor.

Pode-se notar que houve maior degradação térmica para PLA/GO durante a impressão FDM. Em contrapartida, o PLA/N-GO apresentou uma sutil melhora em relação ao PLA puro, mantendo a estabilidade térmica do material. Bera e colaboradores (2020) investigaram os efeitos do GO funcionalizado com amina nas propriedades térmicas do poliuretano (PU) e como resultado, encontraram um aumento de 13°C na temperatura máxima de degradação do PU, sendo o dobro do ganho comparado ao nanocompósito baseado em GO. A melhora da estabilidade térmica dos nanocompósitos em comparação com o PU, pode ser explicada em razão das diferentes interações físicas e químicas entre o PU e as nanocargas.

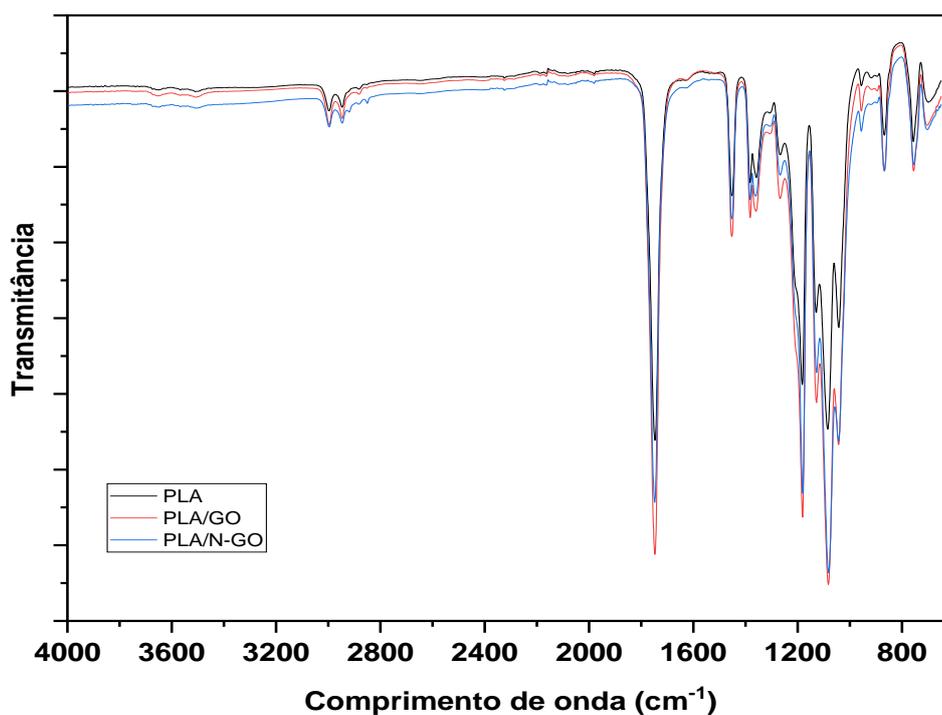
Tayouri *et al.* (2022) identificaram em seu estudo que as propriedades dos polímeros podem ser afetadas por fatores externos, como temperatura, umidade, luz e enzimas, afetando o desempenho do material. Foi demonstrado que a incorporação de óxido de grafeno (GO) em polímeros resulta compósitos aprimorados, até mesmo com baixos teores de nanopartículas. Porém, a presença do GO pode acelerar ou desacelerar a degradação dos polímeros. Nesse contexto, a modificação da superfície desse nanomaterial pode melhorar sua dispersão em polímeros, sendo uma maneira de aprimorar as propriedades dos compósitos.

Calafel *et al.* (2018) ressaltaram a importância de observar que a temperatura de impressão mais alta, se limita pela estabilidade térmica do polímero. Desse modo, deve-se buscar a otimização da temperatura de impressão, através da viscosidade apropriada e estabilidade térmica do material. É notado que a redução da estabilidade térmica limita a temperatura máxima em que o material pode ser impresso e o tempo de permanência do material em altas temperaturas dentro do bocal de extrusão.

## 5.4 ANÁLISE QUÍMICA – ESTRUTURAL

A caracterização da estrutura química dos filamentos foi feita utilizando a análise de FTIR. Dessa maneira, a obtenção dos espectros foi da faixa de 650-4000 $\text{cm}^{-1}$  sendo apresentados sobrepostos e definidos na figura 32 com as bandas de absorção e suas respectivas assinaturas apresentadas na tabela 12.

Figura 32. FTIR dos filamentos.



A Figura 32 apresenta os espectros de infravermelho das amostras para avaliar os grupos funcionais de PLA, PLA/GO e PLA/N-GO. As bandas de absorção de FTIR são apresentadas na Tabela 12. Todas as composições apresentaram bandas de transmitância típicas de PLA, como esperado. As bandas observadas em 3000  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao estiramento  $\text{CH}_3$  do PLA (OKTAY *et al.*, 2022; NUNES *et al.*, 2021; AL-ITRY; LAMNAWAR; MAAZOUZ, 2012).

Por outro lado, bandas entre 2170 e 2100  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao estiramento O-H dos grupos carboxila (AL-ITRY; LAMNAWAR; MAAZOUZ, 2012). As bandas C=O foram atribuídas em 1750  $\text{cm}^{-1}$  (CARVALHO *et al.*, 2021; DAVOODI *et al.*, 2018), enquanto a banda em 1460  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada à flexão  $\text{CH}_3$  do PLA

(SCAFFARO *et al.*, 2021). As bandas 1382 e 1362  $\text{cm}^{-1}$  foram relacionadas às vibrações assimétricas ou simétricas de  $-\text{CH}$  (DAVOODI *et al.*, 2018).

O estiramento C–O do PLA pode ser observado em 1184, 1128 e 1089  $\text{cm}^{-1}$ . A banda 868  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída à vibração C-COO do PLA. Por fim, as bandas de transmitância entre 700 e 800  $\text{cm}^{-1}$  podem ser referentes às vibrações dos grupos metileno (SCAFFARO *et al.*, 2021).

**Tabela 12. Posições ( $\text{cm}^{-1}$ ) e assinaturas de bandas de infravermelho relacionadas ao PLA.**

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Assinatura	Referência
3100–2850	$\text{CH}_3$ estiramento do PLA	Otkay <i>et al.</i> , 2022; Nunes <i>et al.</i> , 2021; Al-Try <i>et al.</i> , 2012
2170-2100	O–H estiramento de grupos carboxila do PLA	Al-Try <i>et al.</i> , 2012;
1750, 1270, 726	C=O estiramento, flexão e torção do PLA	Carvalho <i>et al.</i> , 2021; Davoodi <i>et al.</i> , 2018;
1455	$\text{CH}_3$ flexão do PLA	Scaffaro <i>et al.</i> , 2021
1382, 1362	$-\text{CH}$ asy, sym do PLA	Davoodi <i>et al.</i> , 2018
1184, 1128, 1089	C–O estiramento do PLA	Davoodi <i>et al.</i> , 2018; Nunes <i>et al.</i> , 2021
868	C–COO vibração do PLA	Oumghar <i>et al.</i> , 2020; Davoodi <i>et al.</i> , 2018
800-700	$\text{CH}_2$ vibração de grupos do PLA	Scaffaro <i>et al.</i> , 2021; Nunes <i>et al.</i> , 2021

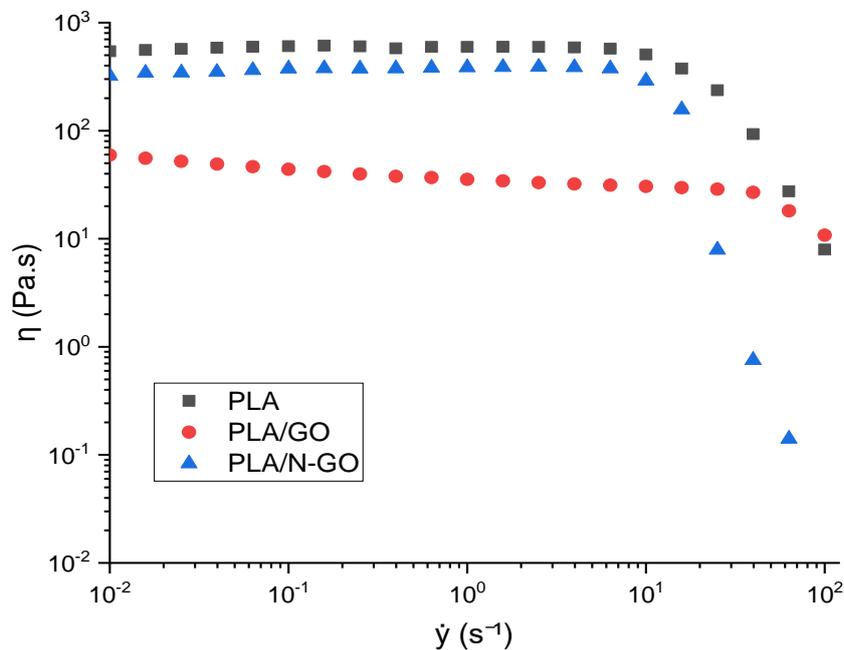
Embora as bandas de transmitância das amostras tenham o mesmo perfil, notamos que a intensidade de PLA puro foi influenciada pela adição de GO e N-GO. Isso pode ser observado em particular em 1750  $\text{cm}^{-1}$ , que se refere ao estiramento C=O. Além disso, a faixa entre 1200 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento C–O do PLA) teve o mesmo efeito. Isso sugere uma interação química entre o PLA e GO ou N-GO, que foi eficientemente incorporado. Não foram observados picos característicos que possam ser atribuídos ao GO e N-GO. De acordo com Otkay *et al.* (2022), isso se deve à maior sensibilidade do PLA aos raios infravermelhos do que o GO. Assim, as ligações

intensas entre GO dispersos na matriz fazem com que os picos de GO sejam sobrepostos por picos mais assinados com PLA.

## 5.5 ANÁLISES REOLÓGICAS

As análises reológicas realizadas em reômetro placas paralelas no regime permanente de cisalhamento apresentaram as curvas de viscosidade ( $\eta$ ) x taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) para o polímero e compósitos. A curva reológica dos três materiais impressos em 200°C e à velocidade de 30mm/s é mostrada na figura 33.

**Figura 33. Gráficos viscosidade x taxa de cisalhamento à temperatura de impressão à 200°C e velocidade de 30mm/s.**



As curvas para o PLA e PLA/N-GO apresentaram 1º platô newtoniano à baixas taxas de cisalhamento, aproximadamente  $6s^{-1}$ , enquanto o PLA/GO apresentou 1º platô Newtoniano a taxas próximas de  $39 s^{-1}$  e em seguida todos apresentaram uma queda de viscosidade característica do comportamento de fluídos pseudoplásticos. A partir do gráfico foi determinada a viscosidade à taxa de cisalhamento 0 ( $\eta_0$ ), encontrando os valores de 544,4 Pa.s para o PLA, o PLA/N-GO apresentou ( $\eta_0$ ) de 320,4 Pa.s e o PLA/GO com  $\eta_0$  igual a 59,4 Pa.s. A alteração mais significativa

observada foi a diminuição de  $\eta_0$  para o PLA/GO em cerca de 9,2 vezes em relação ao valor observado para PLA puro. Houve uma redução em  $\eta_0$  menos significativa para o PLA/N-GO, sendo 1,7 vezes menor em relação ao PLA. A tabela 13 abaixo, ilustra os valores de  $\eta_0$  encontrados, os quais correspondem a viscosidade na menor frequência do gráfico.

**Tabela 13.** Valores de  $\eta_0$  para as amostras

<b>Amostra</b>	<b><math>\eta_0</math> (Pa.s)</b>
PLA	544,4
PLA/GO	59,4
PLA/N-GO	320,4

Fonte: Próprio autor.

Nota-se que a curva referente ao PLA/GO possui uma pequena variação de viscosidade no platô Newtoniano na figura 32, diferentemente das curvas referentes ao PLA e PLA/N-GO, nas quais o platô encontra-se definido. Esse fato pode estar relacionado a uma degradação térmica do compósito durante a impressão 3D, ou seja, perda de massa molar. O resultado pode indicar que a temperatura utilizada durante a impressão do PLA/GO foi alta para esse material. Le marec e colaboradores (2014) analisaram as condições de processamento da moldagem por termocompressão e sua influência na degradação do PLA. O estudo avaliou as temperaturas na faixa de 170 a 210°C com gap de 20°C e tempos com variação até 30 minutos, visto que essas variáveis são umas das mais significantes para análise de degradação, concluindo que o aumento da temperatura resulta em perda de massa molar assim como o maior tempo de processamento.

É possível ainda observar que o GO pode ter atuado como um lubrificante entre as cadeias de polímero, reduzindo o número de emaranhados físicos entre elas (FERREIRA *et al.*, 2019; PINTO *et al.*, 2020), visto que para o PLA/N-GO,  $\eta_0$  aumentou seis vezes em relação ao valor para o PLA/GO. Do ponto de vista reológico, esse comportamento sugere que o GO funcionalizado com amina, apresentou uma melhor interação com o PLA, devido ao estabelecimento de ligações de hidrogênio entre os grupos amina do GO e os grupos carboxila do PLA (FENG *et al.*, 2015).

Ferreira e colaboradores (2019) observaram que a redução da viscosidade do polietileno com a incorporação de GO ocorreu em razão dos aglomerados presentes no compósito, que apresentam baixa resistência ao deslizamento devido ao estado de superlubricidade. Assim, a incorporação de cargas carbonáceas como o GO, pode alterar as propriedades reológicas em regime permanente do polímero. Do ponto de vista dos compósitos e nanocompósitos, isso pode ocorrer caso as partículas se aglomerem durante a mistura da massa fundida. Desse modo, cargas de carbono como grafite, nanotubos de carbono e óxido de grafeno presentes em polímeros podem influenciar significativamente as propriedades reológicas e apresentar uma característica lubrificante. Essa redução da viscosidade pode ser interessante durante o processamento, pois permite a utilização de parâmetros de processo mais baixos, tais como temperatura, pressão e torque (FERREIRA *et al.*, 2019; PINTO *et al.*, 2020).

Para as amostras de PLA, PLA/GO e PLA/N-GO impressas à temperatura de 200°C e velocidade de impressão em 30mm/s, foram realizadas as análises reológicas em regime oscilatório, utilizando a temperatura de 200°C. As figuras 34, 35 e 36 apresentam os módulos de armazenamento ( $G'$ ) e módulos de perda ( $G''$ ) em função da frequência ( $\omega$ ), para as amostras de PLA, PLA/GO e PLA/N-GO respectivamente. Como esperado, o módulo aumentou com o aumento da frequência oscilatória ( $\omega$ ).

**Figura 34. Gráfico  $G'$  e  $G''$  para o PLA a temperatura de impressão à 200°C e velocidade de 30mm/s**

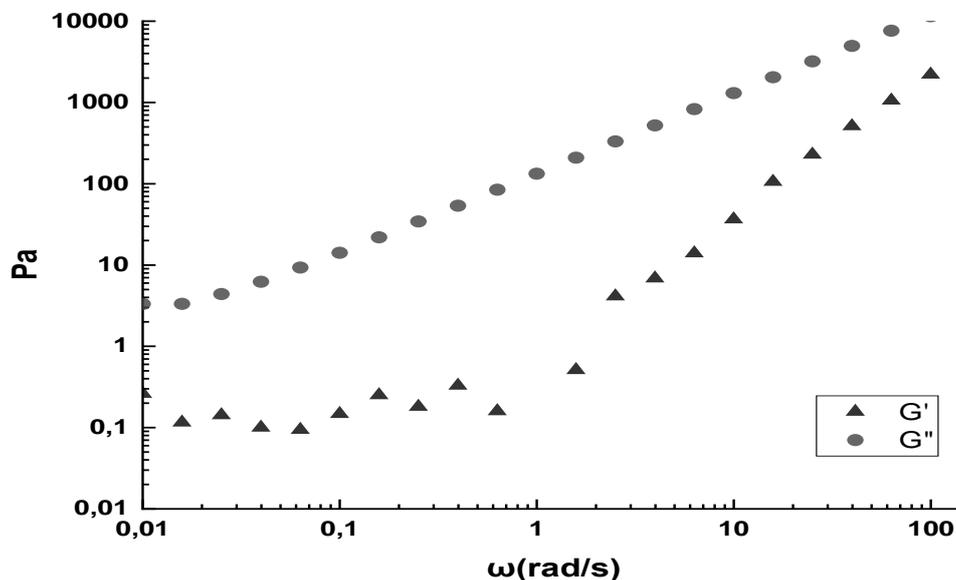


Figura 35. Gráfico  $G'$  e  $G''$  para o PLA/GO a temperatura de impressão à 200°C e velocidade de 30mm/s.

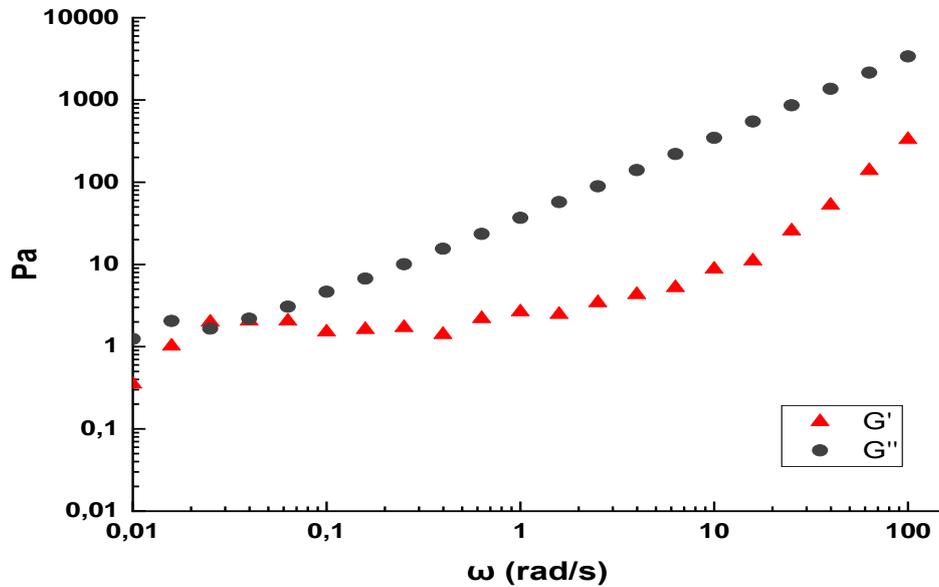
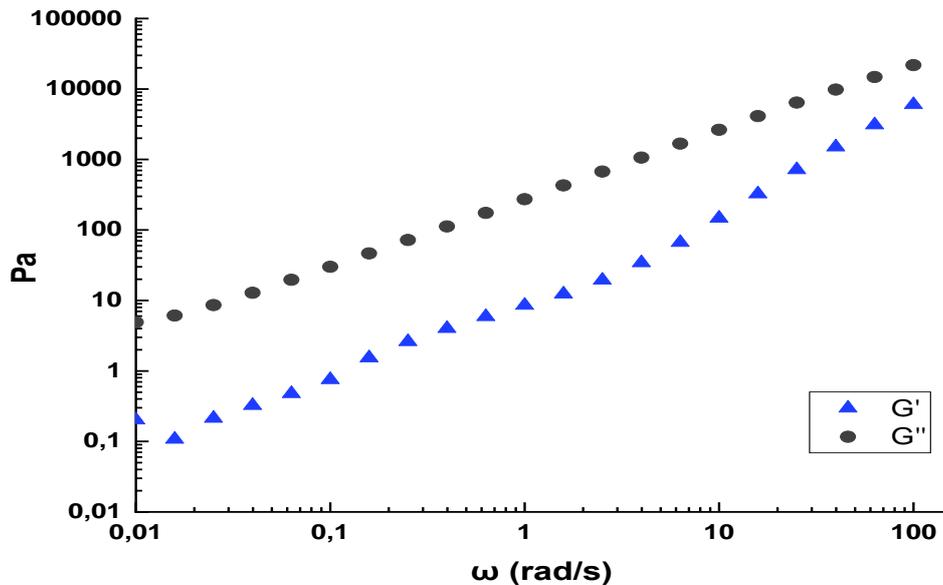


Figura 36. Gráfico  $G'$  e  $G''$  para o PLA/N-GO a temperatura de impressão à 200°C e velocidade de 30mm/s



Nas medidas em regime oscilatório, pode-se observar que em frequências abaixo de 100 rad/s,  $G''(\omega) > G'(\omega)$  durante todo o ensaio, exceto para a amostra PLA/GO, em que  $G'$  se sobrepôs a  $G''$  em dois pontos em baixas frequências,

chamado de “fenômeno de crossover”. O ponto de crossover é importante pois fornece informações sobre as características do material em diferentes escalas de tempo. Os materiais com um ponto de crossover em frequências mais baixas como observado para o PLA/GO, tendem a ser mais elásticos e uma taxa de cisalhamento relativamente baixa é suficiente para que a elasticidade supere a viscosidade (TAN; WAN; PAN, 2011).

Quando o módulo de perda  $G''(\omega)$  predomina sobre módulo de armazenamento  $G'(\omega)$  durante a realização do ensaio reológico, indica que as cadeias poliméricas são mais propensas a fluir e emaranhar-se, o qual é um requisito fundamental para garantir a adesão entre as camadas impressas durante o processo FDM (SILVA *et al.*, 2021). Verificou-se ainda que o comportamento viscoso ( $G''$ ) do material predominou sobre o comportamento elástico ( $G'$ ) em todo o ensaio, sendo que não houve alteração significativa como a inversão de comportamento entre  $G'$  e  $G''$  nas maiores frequências oscilatórias do ensaio para as amostras. A Tabela 14 apresenta os valores de  $G'$  e  $G''$  para o PLA e compósitos.

**Tabela 14. Comportamento reológico do PLA, PLA-GO e PLA/N-GO**

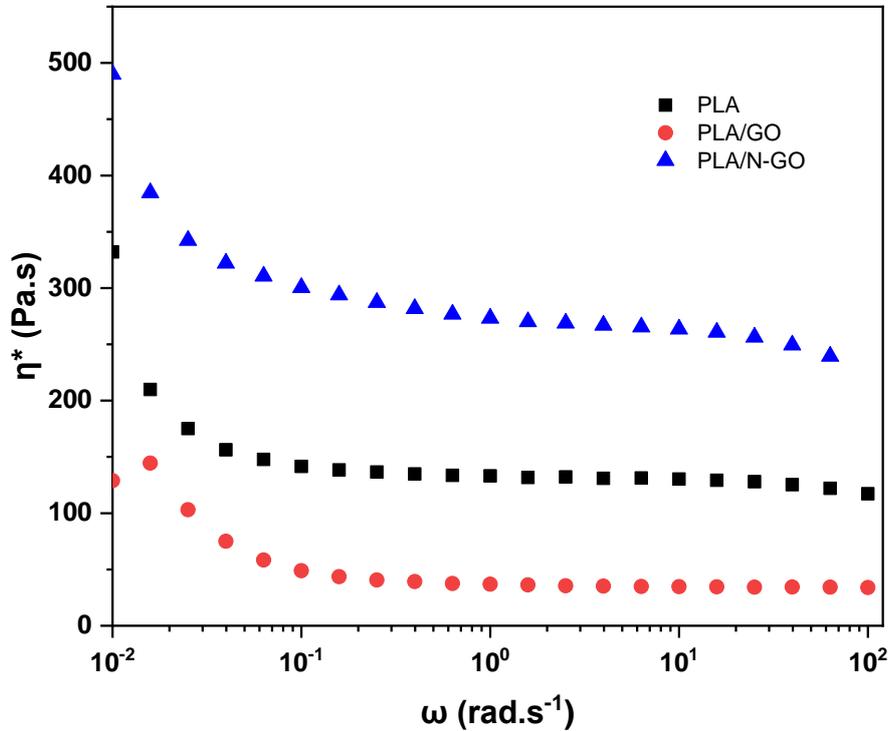
Amostras	G' (Pa)				G'' (Pa)			
	0,02 (rad/s)	1,5 (rad/s)	10 (rad/s)	100 (rad/s)	0,02 (rad/s)	1,5 (rad/s)	10 (rad/s)	100 (rad/s)
PLA	0,1	0,5	36,4	2204,0	4,4	208,8	1303,0	11520,0
PLA/GO	1,9	2,5	8,8	328,9	1,7	57,3	346,6	3385,0
PLA/N-GO	0,2	12,3	147,1	5999,0	8,6	427,9	2631,0	21810,0

Fonte: Próprio autor.

A Figura 37 apresenta a variação da viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) em função da frequência ( $\omega$ ) para as amostras de PLA, PLA/GO e PLA/N-GO. Nota-se que o PLA/GO apresentou um comportamento de fluido newtoniano até frequências angulares próximas a  $10^2$ , o que sugere uma alteração nas propriedades reológicas do PLA. Para o PLA e PLA/N-GO,  $\eta^*$  mostrou uma tendência decrescente com o aumento da frequência angular, que é característica de fluidos pseudoplásticos. Observou-se também que os valores de  $\eta^*$  para o PLA/GO foram menores em relação ao PLA e PLA/N-GO. Isso sugere que o PLA/GO possui menor massa molar e conseqüentemente sofreu maior degradação durante o processo FDM. Além disso, o PLA/N-GO apresentou um aumento significativo de  $\eta^*$  comparado ao PLA puro. Esse aumento de  $\eta^*$  pode ser associado à melhor dispersão da mistura, a interação

nanocarga-nanocarga por meio de ligações de hidrogênio e a interação interfacial da matriz polimérica com a nanocarga (ZAREI *et al.*, 2023; NUNES *et al.*, 2021).

Figura 37. Viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) em função da frequência ( $\omega$ ).



Durante o processo de extrusão, é importante que a adição de GO seja realizada de forma homogênea, evitando a formação de vazios durante a produção dos filamentos. Além do mais, do ponto de vista reológico, o volume de carga utilizado deve ser disperso adequadamente, para que se obtenha uma viscosidade de fusão alta o suficiente para proporcionar o empilhamento de camadas (autossuporte), mas não alta em excesso para dificultar a extrusão (WANG; XU, 2019).

## 5.6 ÍNDICE DE FLUIDEZ (MFI)

A medição do índice de fluidez (MFI) do PLA e compósitos foi realizada por meio do plastômetro Dynisco LMI série 4000, de acordo com a norma ISO 1133. As medições foram realizadas à temperatura de 200°C sob carga de 2,16 kg e os valores de MFI obtidos por meio da equação 2 são exibidos na tabela 15 a seguir.

Tabela 15. MFI dos filamentos e amostras impressas à 200°C / 30mm/s

Filamentos	
Material	Índice de fluidez (g/10min)
PLA	18,8
PLA/GO	143,9
PLA/N-GO	18,2
Materiais impressos	
Material	Índice de fluidez (g/10min)
PLA	18,5
PLA/GO	102,5
PLA/N-GO	30,7

Fonte: Próprio autor.

Os resultados demonstraram que o PLA/GO apresentou maior MFI, tanto para os filamentos quanto para as amostras impressas, indicando que o mesmo possui menor viscosidade e menor massa molar. Enquanto o PLA/N-GO obteve menor MFI na forma de filamento, assim como o PLA para as amostras após impressão 3D, indicando maior viscosidade e massa molar das amostras. O mesmo acontece para o PLA após impressão, com maior viscosidade e massa molar comparado aos compósitos. O PLA/GO obteve maior degradação durante o processamento confirmando os resultados das análises reológicas permanentes e oscilatórias, os quais demonstraram  $\eta_0$ ,  $G'$ ,  $G''$  e  $\eta^*$  menores para o PLA/GO.

Estudos prévios demonstraram que a quantidade de carga incorporada influencia o índice de fluidez (MFI). O valor referente ao MFI diminui à medida que o teor de carga na matriz polimérica aumenta. Um índice de fluidez menor e a distribuição irregular do tamanho das partículas, podem causar a estrutura não uniforme na impressão 3D FDM, além de aumentar a porosidade (ALAM; VARADARAJAN; KUMAR, 2019). Uma alternativa seria o aumento do conteúdo de GO na matriz de PLA, a fim de aumentar o MFI e a viscosidade do compósito.

Como mencionado nos testes reológicos, houve uma diferença significativa entre os valores observados na viscosidade do compósito PLA/GO para os demais materiais. Pinto e colaboradores (2020), indicaram que quando tensões de cisalhamento mais altas são incorporadas a nanocarga durante o fluxo, ocorre o deslizamento dos flocos da carga. Dessa forma, ocorre a diminuição da viscosidade, pois esse fenômeno permite que o material de enchimento entre no “estado de superlubricidade”.

## 5.7 ANÁLISE DA POROSIDADE

Em projetos de *scaffolds*, a porosidade é um requisito importante pois interfere consideravelmente na migração celular, vascularização e proliferação celular (LOH; CHOONG, 2013; JAFARI *et al.*, 2017). Desse modo, a análise da porosidade do *scaffold* foi realizada para comprovar se a porosidade projetada em 70% se manteve após impressão 3D. O teste foi realizado no laboratório de polímeros do CTNano, utilizando um picnômetro com 100ml de capacidade. Por meio da picnometria, foi possível determinar o volume do sólido do *scaffold* de acordo com a equação 4, calculado a partir do volume de água deslocada pela amostra quando imersa na água destilada contida no picnômetro.

Com isso, os resultados encontrados são  $69,7 \pm 0,02\%$  para a amostra de dimensões 13x13x13mm e  $64,7 \pm 0,04\%$  para a estrutura de 10x10x10mm, conforme apresentado na tabela 16.

**Tabela 16. Análise de porosidade das estruturas treliçadas com dimensões 13x13x13mm e 10x10x10mm.**

Treliça	Dimensões (mm)	Porosidade projetada	Porosidade teórica média	Desvio Padrão
	10x10x10	70%	64,7	$\pm 0,04$
	13x13x13	70%	69,7	$\pm 0,02$

Fonte: Próprio autor.

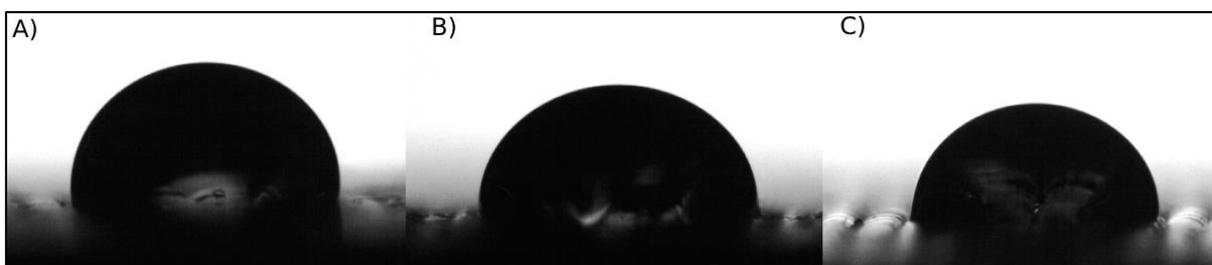
Na literatura, não existe um consenso sobre a porosidade ideal para a cultura de osteoblastos (OLAD *et al.* 2019). Entretanto, LOH e CHOONG (2013) ressaltam que *scaffolds* aplicados na engenharia de tecidos para a reconstituição de tecido ósseo, geralmente apresentam porosidade no intervalo entre 65% a 88%. Dessa forma, a porosidade teórica das amostras em estudo com dimensões de 13x13x13mm estão de acordo com a faixa indicada para osteogênese, além de conferir com a porosidade projetada inicialmente em CAD.

A porosidade teórica encontrada para a amostra 10x10x10mm foi 64,7%, sendo 5% menos porosa quando comparada com a estrutura 13x13x13mm. Essa redução da porosidade pode ter se dado devido aos defeitos de impressão como linhas soltas nas amostras e excesso de material no bocal de extrusão, os quais podem ser minimizados com a adequação dos parâmetros de impressão (NGO *et al.*, 2018).

## 5.8 ANÁLISE DE ÂNGULO DE CONTATO

A hidrofiliicidade do PLA e compósitos foi avaliada por ângulo de contato a partir de um disco impresso referente a cada material. A figura 38, representa as imagens obtidas pela análise de ângulo de contato.

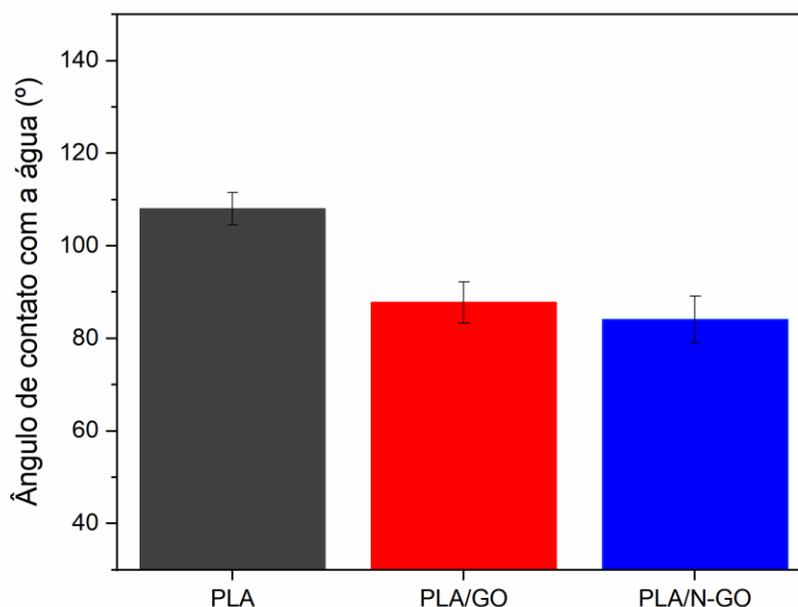
Figura 38. Imagem do ângulo de contato para (A) PLA, (B) PLA/GO e (C) PLA/N-GO.



Fonte: Próprio autor.

O ângulo de contato da água foi menor para os compósitos como observado na figura 39. O PLA apresentou ângulo de contato de  $108,1 \pm 3,5^\circ$ , enquanto o PLA/GO e PLA/N-GO apresentaram  $87,7 \pm 4,5^\circ$ , e  $84,1 \pm 5,0^\circ$  respectivamente. Isso indica que a incorporação de GO aumentou a hidrofiliicidade da superfície, o que pode ser explicado devido às interações de ligação de hidrogênio entre os grupos com oxigênio presentes na água e no GO (BELAID *et al.*, 2020; PINTO *et al.*, 2013).

Figura 39. Ângulo de contato do PLA, PLA/GO e PLA/N-GO



Belaid e colaboradores (2020) analisaram os ângulos de contato para o PLA e o compósito PLA com diferentes conteúdos de GO, impressos a partir da técnica FDM, sendo que para as amostras de PLA/GO (0,1%) encontrou-se o valor de  $70 \pm 2^\circ$ , e  $118 \pm 2^\circ$  para o PLA puro, confirmando igualmente a hidrofobicidade do polímero e corroborando com os resultados encontrados. Guo e colaboradores (2023), também realizaram a análise de ângulo de contato para o PLA e compósitos de PLA/GO, encontrando o resultado  $73,08^\circ$  para a composição com 0,1%, e  $85,77^\circ$  para o polímero puro.

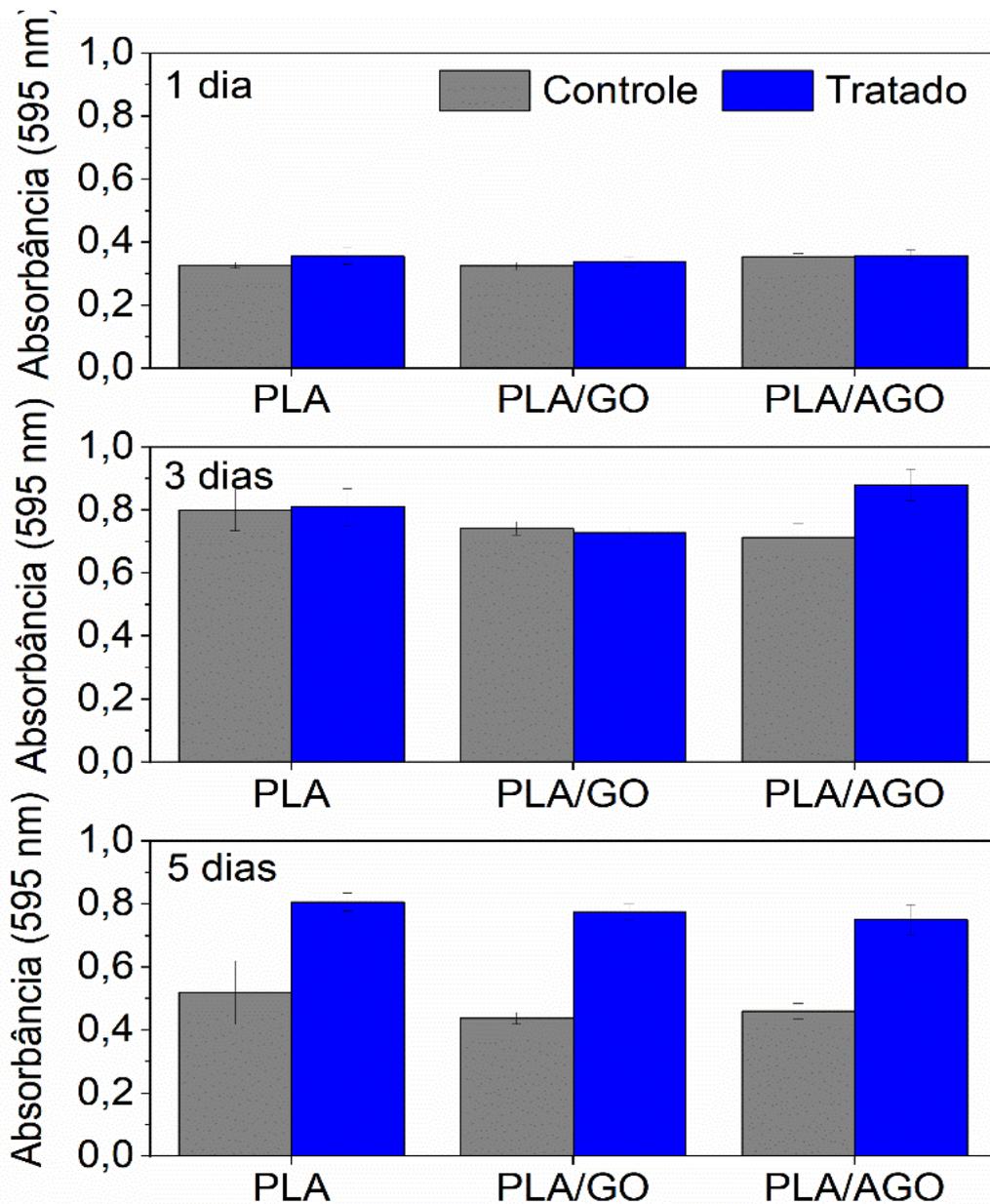
Portanto, a presença de GO na superfície do *scaffold* aumenta sua hidrofobicidade, visto que na engenharia de tecido ósseo é fundamental considerar as propriedades de superfície do *scaffold* para permitir a fixação e proliferação celular nas paredes da estrutura (YANG et al., 2020; NGUYEN; BOWLAND; NASKAR, 2018).

## 5.9 ANÁLISE DE CITOTOXICIDADE

Os ensaios de MTT não demonstraram comprometimento da viabilidade celular em todos os períodos analisados (1, 3 e 5 dias) para os materiais em PLA, PLA/GO e PLA/N-GO. Conforme observado na figura 40, em 3 dias, o grupo PLA/N-GO apresentou maior viabilidade celular quando comparado ao grupo controle. No período

final de avaliação (5 dias), os grupos PLA/GO e PLA também apresentaram maior viabilidade celular quando comparados ao grupo controle.

**Figura 40. Viabilidade celular por MTT. (a) Nenhum biomaterial apresentou citotoxicidade em até 24 horas após o cultivo celular; (b) o grupo PLA/N-GO apresentou maior viabilidade celular aos 3 dias; (c) todos os biomateriais apresentaram maior viabilidade celular no período final de avaliação (5 dias).**



As propriedades químicas da superfície influenciam diretamente na resposta biológica do *scaffold*, dessa forma o melhor desempenho do PLA/N-GO pode ser explicado pela interação entre o N-GO e o PLA. Kumar *et al.* (2015) explica a importância da funcionalização química adequada do grafeno em compósitos

poliméricos para aplicações biomédicas, visto que os grupos ativos de superfície do GO aumentam a interação com as proteínas, proporcionando adesão e proliferação das células. Em seu estudo, os compósitos de policaprolactona (PCL) reforçados com GO funcionalizado com amina ofereceram a melhor combinação de propriedades para aplicação na ortopedia, em razão do efeito sinérgico dos grupos amina e oxigênio.

A superfície rica em oxigênio do GO e N-GO pode proporcionar um ambiente mais citocompatível e propensos à adesão celular, pois estruturas hidrofílicas compõem um ambiente promissor para a regeneração tecidual (OLAD *et al.*, 2019). Além de promover a hidrofiliabilidade, a abundância de grupos funcionais contendo oxigênio na superfície do GO, aumentam a interação do GO com as moléculas de água e fluidos biológicos, permitindo ainda a proliferação celular (GUO *et al.*, 2023). Com base nos resultados obtidos, pode-se dizer que as estruturas em PLA, o PLA/GO e o PLA/N-GO são biomateriais promissores, os quais não apresentaram citotoxicidade, portanto podem ser empregados na engenharia de tecidos.

## 6 CONCLUSÃO

O presente trabalho apresentou a impressão 3D de estruturas treliçadas baseadas em PLA e óxido de grafeno obtido por duas rotas diferentes, para potencial aplicação na engenharia de tecidos como *scaffolds*. A estrutura desenvolvida neste estudo baseou-se em trabalhos prévios que enfatizaram a eficiência da estrutura treliçada na engenharia de tecidos, assim como dos materiais utilizados.

Primeiramente, ocorreu a obtenção do compósito de PLA com a incorporação de óxido de grafeno e óxido de grafeno funcionalizado com amina. Na sequência, foram produzidos os filamentos em PLA, PLA/GO e PLA/N-GO, com a incorporação de 0,1% (m/m) das nanocargas. Esses filamentos foram empregados na impressora FDM para fabricação das estruturas treliçadas, conforme modelo proposto.

As estruturas treliçadas 3D obtidas a partir dos compósitos PLA/GO e PLA/N-GO foram impressas com sucesso. A partir de observação da morfologia, verificou-se a formação das treliças tanto para o PLA e compósitos. Os filamentos não apresentaram defeitos e problemas aparentes para sua utilização na impressão 3D. Ainda se percebeu uma coloração menos acentuada para o compósito PLA/GO após a impressão 3D. O teste de porosidade confirmou a porosidade projetada em CAD e as análises de ângulo de contato indicaram uma melhor molhabilidade das superfícies dos compósitos.

A adição de GO e N-GO modificaram as propriedades de processamento do PLA, conforme demonstrado nos testes reológicos. Houve uma diminuição significativa de  $\eta_0$  para o PLA/GO em comparação ao PLA puro, a qual pode ser atribuída à característica lubrificante do GO, assim como uma perda de massa desse material. Além disso, os resultados reológicos também demonstraram que o PLA/N-GO apresentou um aumento significativo da viscosidade complexa ( $\eta^*$ ). As análises térmicas indicaram que o N-GO não alterou significativamente as propriedades térmicas do polímero, porém o GO apresentou um decréscimo de 10°C na temperatura máxima de degradação, o que pode estar associado aos parâmetros de impressão utilizados. Por fim, os testes de viabilidade celular confirmaram que os *scaffolds* 3D obtidos a partir dos compósitos não apresentaram citotoxicidade. Os resultados deste trabalho destacam o potencial dos compósitos, especialmente do PLA/N-GO, como biomateriais promissores.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Algumas dúvidas surgiram durante a execução do projeto, entretanto tais dúvidas podem ser sanadas futuramente através da realização de testes específicos. As peças produzidas por impressão 3D, apresentaram redução nas propriedades mecânicas. Sugere-se, portanto, a obtenção de compósitos por diferentes rotas, além da execução de outros testes mecânicos para analisar melhor tais propriedades.

Vale também verificar a possibilidade de realizar impressões a partir da alteração dos parâmetros para o PLA/GO, para avaliar a estabilidade térmica do compósito impresso em temperaturas inferiores a 200°C. Outra sugestão é a parametrização da impressão FDM a partir dos resultados obtidos na análise reológica, indicando as faixas ótimas de impressão para os compósitos.

Por fim, seria interessante avaliar o comportamento dos materiais em exposição a fluido corporal simulado, a fim de constatar se as amostras não apresentarão variações de massa significativas.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEKUNLE, Y. et al. Influence of nanocomposites in extrusion-based 3D printing : A review. **Hybrid Advances**, v. 3, n. June, p. 100069, 2023.

AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 10, p. 1898–1914, 2012.

ALAM, F.; VARADARAJAN, K. M.; KUMAR, S. 3D printed polylactic acid nanocomposite scaffolds for tissue engineering applications. **Polymer Testing**, p. 106203, 2019.

BELAID, H. et al. Development of new biocompatible 3D printed graphene oxide-based scaffolds. **Materials Science and Engineering C**, v. 110, n. December 2019, p. 110595, 2020.

BERA, M.; PRABHAKAR, A.; MAJI, P. K. Nanotailoring of thermoplastic polyurethane by amine functionalized graphene oxide: Effect of different amine modifier on final properties. **Composites Part B: Engineering**, v. 195, n. June 2019, p. 108075, 2020.

BHAVSAR, P. et al. Detecting first layer bond quality during FDM 3D printing using a discrete wavelet energy approach. **Procedia Manufacturing**, v. 48, p. 718–724, 2020.

BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. Reologia de Polímeros Fundidos 2ª Edição. n. São Carlos: edUFSCAR, 2005.

CAI, M. et al. Methods of graphite exfoliation. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 48, p. 24992–25002, 2012.

ÇAKAN, B. G. Effects of raster angle on tensile and surface roughness properties of various FDM filaments. **Journal of Mechanical Science and Technology**, v. 35, n. 8, p. 3347–3353, 2021.

CALAFEL, M. I. et al. Tuning the viscoelastic features required for 3D printing of PVC-acrylate copolymers obtained by single electron transfer-degenerative chain transfer living radical polymerization (SET-DTLRP). **Express Polymer Letters**, v. 12, n. 9, p. 824–835, 2018.

CARLETTI, E. MOTTA, A. MIGLIARESI, C. Scaffolds for Tissue Engineering and 3D Cell Culture. **3D Cell Culture: Methods and Protocols, Methods in**

**Molecular Biology**, v. 695, n. 2, p. 1–15, 2011.

CARVALHO, B. M. et al. Ecovio®-based nanofibers as a potential fast transdermal releaser of aceclofenac. **Journal of Molecular Liquids**, v. 325, 2021.

DA S. MEDEIROS, F. et al. Reduced graphene oxide as an adhesion enhancer of fusion-bonded epoxy coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 171, n. February, 2022.

DAVOODI, A. H. et al. GO nanosheets localization by morphological study on PLA-GO electrospun nanocomposite nanofibers. **Journal of Polymer Research**, v. 25, n. 9, p. 16–19, 2018.

DE VASCONCELOS, C. K. B. et al. Nanofluids based on hydrolyzed polyacrylamide and aminated graphene oxide for enhanced oil recovery in different reservoir conditions. **Fuel**, v. 310, n. September 2021, 2022.

DEALY, J. M.; WISSBRUN, K. F. **Melt Rheology and its role in plastics processing theory and applications**. [s.l.] Kluwer Academic Publishers, 1999. v. 99

FADEEL, A. et al. Computational investigation of the post-yielding behavior of 3D-printed polymer lattice structures. **Journal of Computational Design and Engineering**, v. 9, n. 1, p. 263–277, 2022.

FENG, Z. et al. A competitive amino-carboxylic hydrogen bond on a gold surface. **Chemical Communications**, v. 51, n. 26, p. 5739–5742, 2015.

FERREIRA, E. H. C.; ANDRADE, R. J. E.; FECHINE, G. J. M. The “superlubricity State” of Carbonaceous Fillers on Polyethylene-Based Composites in a Molten State. **Macromolecules**, v. 52, n. 24, p. 9620–9631, 2019.

FULLER, R. B. SYNERGETIC BUILDING CONSTRUCTION (US Patent N° 2986241). 1961.

GNANASEKARAN, K. et al. 3D printing of CNT- and graphene-based conductive polymer nanocomposites by fused deposition modeling. **Applied Materials Today**, v. 9, p. 21–28, 2017.

GÜMRÜK, R.; MINES, R. A. W. Compressive behaviour of stainless steel micro-lattice structures. **International Journal of Mechanical Sciences**, v. 68, p. 125–139, 2013.

GUO, W. et al. 3D printed TPMS structural PLA/GO scaffold: Process parameter optimization, porous structure, mechanical and biological properties. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 142, n. April, p. 105848, 2023.

HEIDENREICH, A. C. et al. Collagen and chitosan blends for 3D bioprinting: A

rheological and printability approach. **Polymer Testing**, v. 82, p. 106297, 2020.

JAFARI, M. et al. Polymeric scaffolds in tissue engineering: a literature review. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, v. 105, n. 2, p. 431–459, 2017.

KARAGEORGIU, V.; KAPLAN, D. Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis. **Biomaterials**, v. 26, n. 27, p. 5474–5491, 2005.

KUANG, T. R. et al. Fabrication of poly(lactic acid)/graphene oxide foams with highly oriented and elongated cell structure via unidirectional foaming using supercritical carbon dioxide. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 2, p. 758–768, 2015.

KUMAR, M. A.; KHAN, M. S.; MISHRA, S. B. Effect of machine parameters on strength and hardness of FDM printed carbon fiber reinforced PETG thermoplastics. **Materials Today: Proceedings**, v. 27, n. xxxx, p. 975–983, 2020.

KUMAR, S. et al. Chemical functionalization of graphene to augment stem cell osteogenesis and inhibit biofilm formation on polymer composites for orthopedic applications. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 5, p. 3237–3252, 2015.

LASPRILLA, A. J. R. et al. Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices - A review. **Biotechnology Advances**, v. 30, n. 1, p. 321–328, 2012.

LE MAREC, P. E. et al. Influence of melt processing conditions on poly(lactic acid) degradation: Molar mass distribution and crystallization. **Polymer Degradation and Stability**, v. 110, p. 353–363, 2014.

LIU, D. et al. Graphite oxide-driven miscibility in PVDF/PMMA blends: Assessment through dynamic rheology method. **European Polymer Journal**, v. 96, n. 111, p. 232–247, 2017.

LIU, S. et al. Preparation and characterization of aspirin-loaded polylactic acid/graphene oxide biomimetic nanofibrous scaffolds. **Polymer**, v. 211, n. September, p. 123093, 2020a.

LIU, X. et al. 3D-printed scaffolds with carbon nanotubes for bone tissue engineering: Fast and homogeneous one-step functionalization. **Acta Biomaterialia**, v. 111, p. 129–140, 2020b.

LOH, Q. L.; CHOONG, C. Three-dimensional scaffolds for tissue engineering applications: Role of porosity and pore size. **Tissue Engineering - Part B: Reviews**, v. 19, n. 6, p. 485–502, 2013.

MOHAMED, O. A.; MASOOD, S. H.; BHOWMIK, J. L. Optimization of fused

deposition modeling process parameters: a review of current research and future prospects. **Advances in Manufacturing**, v. 3, n. 1, p. 42–53, 2015.

MOMENI, F. et al. A review of 4D printing. **Materials and Design**, v. 122, p. 42–79, 2017.

NAZEER, M. A. et al. 3D printed poly(lactic acid) scaffolds modified with chitosan and hydroxyapatite for bone repair applications. **Materials Today Communications**, v. 25, n. July, p. 101515, 2020.

NGO, T. D. et al. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. **Composites Part B: Engineering**, v. 143, p. 172–196, 2018.

NGUYEN, N. A.; BOWLAND, C. C.; NASKAR, A. K. A general method to improve 3D-printability and inter-layer adhesion in lignin-based composites. **Applied Materials Today**, v. 12, p. 138–152, 2018.

NUNES, F. C. et al. PBAT/PLA/cellulose nanocrystals biocomposites compatibilized with polyethylene grafted maleic anhydride (PE-g-MA). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, n. 45, p. 1–11, 2021.

O'BRIEN, F. J. Biomaterials & scaffolds for tissue engineering. **Materials Today**, v. 14, n. 3, p. 88–95, 2011.

OKTAY, B. et al. Production and Characterization of PLA/HA/GO Nanocomposite Scaffold. **ChemistrySelect**, v. 7, n. 30, 2022.

OLAD, A.; BAKHT KHOSH HAGH, H. Graphene oxide and amin-modified graphene oxide incorporated chitosan-gelatin scaffolds as promising materials for tissue engineering. **Composites Part B: Engineering**, v. 162, n. December 2018, p. 692–702, 2019.

OUMGHAR, K. et al. Piezoelectric  $\beta$ -polymorph enhancement in graphene oxide -PLA nanocomposite films. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 948, n. 1, p. 0–6, 2020.

PANDELE, A. M. et al. Synthesis and characterization of PLA-micro-structured hydroxyapatite composite films. **Materials**, v. 13, n. 2, p. 1–13, 2020.

PANDEY, A. R. et al. Chitosan: Application in tissue engineering and skin grafting. **Journal of Polymer Research**, v. 24, n. 8, 2017.

PARK, I. H. et al. Melt rheology and mechanical characteristics of poly(Lactic acid)/alkylated graphene oxide nanocomposites. **Polymers**, v. 12, n. 10, p. 1–16, 2020.

PETERSMANN, S. et al. Mechanical properties of polymeric implant materials produced by extrusion-based additive manufacturing. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 104, n. December 2019, p. 103611, 2020.

PINTO, A. M. et al. Biocompatibility of poly(lactic acid) with incorporated graphene-based materials. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 104, p. 229–238, 2013.

PINTO, G. M. et al. Crystallization kinetics, structure, and rheological behavior of poly(ethylene terephthalate)/multilayer graphene oxide nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v. 60, n. 11, p. 2841–2851, 2020.

POPESCU, D. et al. FDM process parameters influence over the mechanical properties of polymer specimens: A review. **Polymer Testing**, v. 69, p. 157–166, 2018.

QIN, D. et al. Compression Performance and Deformation Behavior of 3D-Printed PLA-Based Lattice Structures. **Polymers**, v. 14, n. 5, 2022.

RICCI, A. et al. Graphene-Oxide-Enriched Biomaterials: A Focus on Osteo and Chondroinductive Properties and Immunomodulation. **Materials**, v. 15, n. 6, 2022.

SAFINSHA, S.; MUBARAK ALI, M. Composite scaffolds in tissue engineering. **Materials Today: Proceedings**, v. 24, p. 2318–2329, 2019.

SAVIOLI LOPES, M.; JARDINI, A. L.; MACIEL FILHO, R. Poly (lactic acid) production for tissue engineering applications. **Procedia Engineering**, v. 42, p. 1402–1413, 2012.

SCAFFARO, R. et al. Effect of an organoclay on the photochemical transformations of a PBAT/PLA blend and morpho-chemical features of crosslinked networks. **Polymer Degradation and Stability**, v. 187, p. 109549, 2021.

SERRA, T.; PLANELL, J. A.; NAVARRO, M. High-resolution PLA-based composite scaffolds via 3-D printing technology. **Acta Biomaterialia**, v. 9, n. 3, p. 5521–5530, 2013.

SHUI, H. et al. Effect of mechanical stimulation on the degradation of poly(lactic acid) scaffolds with different designed structures. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 96, n. April, p. 324–333, 2019.

SILVA, P. A. P. et al. 3D printability of highly ductile poly(ethylene glycol-co-cyclohexane-1,4-dimethanol terephthalate)-EMAA blends. **Polymer Engineering and Science**, 2021.

SINGH, S. K. et al. Amine-modified graphene: Thrombo-protective safer alternative to graphene oxide for biomedical applications. **ACS Nano**, v. 6, n. 3, p.

2731–2740, 2012.

SONG, J. et al. Octet-truss cellular materials for improved mechanical properties and specific energy absorption. **Materials and Design**, v. 173, p. 107773, 2019.

SOUZA, I. E. P. et al. Short review on the use of graphene as a biomaterial – prospects, and challenges in Brazil. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 19, p. 2410–2430, 2022.

STANSBURY, J. W.; IDACAVAGE, M. J. 3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities. **Dental Materials**, v. 32, n. 1, p. 54–64, 2016.

TAN, L.; WAN, A.; PAN, D. Viscoelasticity of concentrated polyacrylonitrile solutions: Effects of solution composition and temperature. **Polymer International**, v. 60, n. 7, p. 1047–1052, 2011.

TAYOURI, M. I. et al. Degradation of polymer nanocomposites filled with graphene oxide and reduced graphene oxide nanoparticles: A review of current status. **Polymer Degradation and Stability**, v. 206, n. October, p. 110179, 2022.

VS, N. et al. Efficient strategies to produce Graphene and functionalized graphene materials: A review. **Applied Surface Science Advances**, v. 14, n. February, p. 100386, 2023.

WANG, C. et al. 3D printing of bone tissue engineering scaffolds. **Bioactive Materials**, v. 5, n. 1, p. 82–91, 2020.

WANG, F.; XU, Z. **Graphene and graphene oxide-reinforced 3D and 4D printable composites**. [s.l.] Elsevier Inc., 2019.

WANG, P. et al. Crystallization, thermal stability, barrier property, and aging resistance application of multi-functionalized graphene oxide/poly(lactide)/starch nanocomposites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 132, p. 1208–1220, 2019.

WANG, X. et al. 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective. **Composites Part B: Engineering**, v. 110, p. 442–458, 2017.

WEI, X. et al. 3D Printable Graphene Composite. **Scientific Reports**, v. 5, p. 1–7, 2015.

YANG, W. et al. Disperse magnetic sources constructed with functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in poly-L-lactic acid scaffolds. **Polymer Testing**, v. 76, n. March, p. 33–42, 2019.

YANG, W. et al. Electrostatic self-assembly of pFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles on graphene oxide: A co-dispersed nanosystem reinforces PLLA scaffolds. **Journal of Advanced Research**, v. 24, p. 191–203, 2020.

YANG, Z. et al. Novel Poly(L-lactide)/graphene oxide films with improved mechanical flexibility and antibacterial activity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 507, p. 344–352, 2017.

ZAREI, M. et al. Enhanced bone tissue regeneration using a 3D-printed poly(lactic acid)/Ti6Al4V composite scaffold with plasma treatment modification. **Scientific reports**, v. 13, n. 1, p. 3139, 2023.

ZHANG, B. et al. 3D printed bone tissue regenerative PLA/HA scaffolds with comprehensive performance optimizations. **Materials and Design**, v. 201, p. 109490, 2021.

ZHENG, L.; GENG, Z.; ZHEN, W. Preparation, characterization, and reaction kinetics of poly (lactic acid)/amidated graphene oxide nanocomposites based on reactive extrusion process. **Journal of Polymer Research**, v. 26, n. 3, 2019.

**3DLAB Soluções em Impressão 3D**. Disponível em: <<https://3dlab.com.br/>>. Acesso em: 25 de julho de 2023.