

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
CURSO DE DOUTORADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

RAFAEL VIDAL PERES

**CARACTERIZAÇÃO E PROCESSAMENTOS DO POLI (ÁCIDO
LÁTICO) 70/30 PARA IMPRESSÃO 3D**

Rio de Janeiro

2016

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

RAFAEL VIDAL PERES

**CARACTERIZAÇÃO E PROCESSAMENTOS DO POLI (ÁCIDO
LÁTICO) 70/30 PARA IMPRESSÃO 3D**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em
Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia,
como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor
em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientadores: Prof. Carlos Nelson Elias - D.Sc.
Prof. Ricardo Pondé Weber - D.Sc.

Rio de Janeiro
2016

c2016

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmар ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

620.11 Peres, Rafael Vidal

P437c Caracterização e processamentos do poli (ácido láctico) 70/30 para impressão 3D / Rafael Vidal Peres; orientado por Carlos Nelson Elias, Ricardo Pondé Weber – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2016.

92p.: il.

Dissertação (Mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2016.

1. Curso de Ciência dos Materiais – teses e dissertações. 2. Impressão 3D. 3. Bioreabsorvível. 4. PLA. 5. PLDLLA. 6. Manufatura aditiva. 7. Poli (ácido láctico) I. Elias, Carlos Nelson. II. Weber, Ricardo Pondé. III. Título. IV. Instituto Militar de Engenharia.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

RAFAEL VIDAL PERES

**CARACTERIZAÇÃO E PROCESSAMENTOS DO POLI (ÁCIDO
LÁTICO) 70/30 PARA IMPRESSÃO 3D**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientadores: Prof. Carlos Nelson Elias - D.Sc.

Prof. Ricardo Pondé Weber - D.Sc.

Aprovada em 16 de maio de 2016 pela seguinte Banca Examinadora:

Prof. Carlos Nelson Elias – D.Sc. do IME - Presidente

Prof. Ricardo Pondé Weber – D.Sc. do IME

Prof^a. Daniele Cruz Bastos – D.Sc. da UEZO

Prof^a. Cristina Russi Guimarães Furtado - D.Sc. da UERJ

Prof^a. Maria Elisa Rodrigues Coimbra - D.Sc. da Sociedade Brasileira de Ortodontia

Prof. Daniel Jogaib Fernandes - D.Sc. do IME

Rio de Janeiro
2016

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	6
LISTA DE TABELAS.....	10
LISTAS DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	11
LISTA DE SIGLAS.....	13
1 INTRODUÇÃO	16
1.1 POSICIONAMENTO DO TRABALHO	16
1.2 JUSTIFICATIVA.....	17
1.3 OBJETIVOS.....	17
1.4 ESTADO DA ARTE	17
2 REVISÃO DE LITERATURA	19
2.1 CONCEITOS GERAIS SOBRE O POLI (ÁCIDO LÁTICO).....	19
2.2 ESTRUTURA E PROPRIEDADES DO POLI (ÁCIDO LÁTICO)	22
2.2.1 Estrutura no Nível Primário e Secundário.....	22
2.2.2 Estrutura no Nível Terciário.....	25
2.2.3 Conceitos Específicos sobre a Estrutura e Cristalinidade do PLA	26
2.2.4 Massa Molar e as Propriedades do Póli (ácido lático).....	30
2.3 PROCESSAMENTO DO POLI (ÁCIDO LÁTICO).....	33
2.3.1 Temperaturas de Transição	33
2.3.2 Processamento em Extrusora e Impressora 3D FFF.....	34
2.4 DEGRADAÇÃO DO PLA	41
2.4.1 Conceitos Gerais Sobre a Degradação do Poli (ácido Lático)	41
2.4.2 Conceitos Específicos Sobre a Degradação do PLDLLA 70/30	43
3 MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	44
3.2 SELEÇÃO DO PERFIL DE EXTRUSÃO.....	46

3.3	CARACTERIZAÇÕES PRELIMINARES DOS GRANULOS, FILAMENTOS TESTE E PROTÓTIPOS INICIAIS.....	48
3.3.1	Análise Termogravimétrica (TGA).....	48
3.3.2	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	48
3.3.3	Difração de Raio-X (DRX).....	49
3.3.4	Prototipagem Rápida por Manufatura Aditiva (FFF).....	49
3.4	CARACTERIZAÇÃO DEFINITIVA DOS FILAMENTOS E CORPOS DE PROVA	50
3.4.1	Impressão 3D dos Corpos de Prova.....	50
3.4.2	Degradação <i>in vitro</i>	51
3.4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	51
3.4.4	Ensaio Mecânico de Tração.....	52
3.4.5	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Difração de Raios-X (DRX)..	52
3.4.6	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	52
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1	EXTRUSÃO DOS FILAMENTOS	54
4.1.1	TGA	54
4.1.2	DRX.....	59
4.1.3	DSC	61
4.1.4	MEV.....	63
4.2	IMPRESSAO 3D.....	66
4.2.1	PROPRIEDADES MECÂNICAS E PARÂMETROS DE IMPRESSÃO	66
4.2.2	CRISTALINIDADE E TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	76
4.2.3	DEGRADAÇÃO	79
4.2.3.1	Propriedades Mecânicas Pós-degradação	79
4.2.3.2	Alterações Químicas Pós-Processamento	82
5	CONCLUSÃO E SUGESTÕES	84
5.1	CONCLUSÕES	84
5.2	SUGESTÕES.....	85
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 1	Grupo funcional éster.....	20
FIG. 2	Estrutura atômica do PLA (Zhou <i>et al.</i> , 2012).....	20
FIG. 3	Estrutura das lactonas (G. F. Brito, 2011)	21
FIG. 4	Rotas de polimerização para o poli (ácido láctico) (David E. Henton, 2005)	21
FIG. 5	Diferentes isômeros estequiométricos de lactonas (Huijser, 2009).	24
FIG. 6	Modelo de formação de polímeros semicristalinos e amorfos (William D. Callister, 2007)	25
FIG. 7	Conformação em hélices 10_3 das cadeias de PLA (Kalish <i>et al.</i> , 2011). ..	26
FIG. 8	Representação da forma cristalina para o PLA (Auras <i>et al.</i> , 2010).....	26
FIG. 9	Representação de diferentes elementos de estrutura em um polímero semicristalino (adaptado de (William D. Callister, 2007).	27
FIG. 10	Micrografia óptica de luz polarizada de PLA submetidos a tratamento térmico de cristalização a (A) 110°C (A), (B) 120°C e (C)130°C, todas sob mesmo aumento com barra de escala equivalente a 100 μm (Li <i>et al.</i> , 2009).....	28
FIG. 11	Relação entre tamanho de esferulíto, grau de cristalinidade, energia de fratura e modo de propagação de trinca para PLA (Park <i>et al.</i> , 2006)	29
FIG. 12	Densidade e propriedades em tração de vários biopolímeros (Van De Velde e Kiekens, 2002).....	31
FIG. 13	Representação das instabilidades no fluido durante a extrusão de polímeros na perspectiva de dois autores. A esquerda um desenho representativo e a direita uma simulação com elementos finitos mostrando	

	em escala de cor as tensões no fluido em eixos diferentes na saída da extrusora (Pettas et al., 2015; Cogswell, 1977; Hatzikiriakos e Migler, 2004).....	35
FIG. 14	Grau de cristalinidade (X_c), taxa máxima de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), e a tensão de cisalhamento T_w no PLLA injetado (Ghosh et al., 2007).	36
FIG. 15	Efeitos da taxa de cisalhamento na viscosidade do PLA semi-cristalino e amorfo (Fang e Hanna, 1999).	37
FIG. 16	Taxa de cisalhamento versus viscosidade em diferentes temperaturas. (Giles Jr et al., 2005).....	38
FIG. 17	Modelo da fusão em um polímero na zona de compressão em uma extrusora mono rosca (adaptado de Giles Jr et al., 2005).....	38
FIG. 18	Mecanismo de fusão na zona de transição em uma extrusora mono rosca (Giles Jr et al., 2005).....	39
FIG. 19	Efeito da massa molar na viscosidade do PLLA a 200°C (Cooper-White e Mackay, 1999).....	40
FIG. 20	Etapas do experimento.....	44
FIG. 21	Extrusora Dupla Rosca Teck Trill co-rotatória L/D 40 ¹	46
FIG. 22	Painel da extrusora mostrando as temperaturas nas zonas (lado esquerdo) e a matriz com perfil circular (lado direito)	47
FIG. 23	Desenho em CAD do protótipo inicial onde foi avaliada a viabilidade da impressão 3D.	50
FIG. 24	Representação das duas orientações em que os corpos de prova foram impressos e como as camadas foram depositadas.....	51
FIG. 25	Curva do decaimento de massa no TGA do material original do fabricante antes dos processamentos.	54

FIG. 26	Curva do decaimento de massa no TGA do material original do fabricante e dos filamentos processados com diferentes perfis de extrusão.....	56
FIG. 27	Perfis de extrusão usados para fabricar os filamentos.	57
FIG. 28	Aspecto visual dos filamentos provenientes dos diferentes perfis de extrusão.....	58
FIG. 29	Aspecto visual do material original do fabricante antes do processamento.	58
FIG. 30	DRX do material original do fabricante e dos filamentos produzidos com diferentes perfis de extrusão.	60
FIG. 31	Calorimetria diferencial de varredura do material original do fabricante e dos filamentos processados com diferentes parâmetros de extrusão.....	62
FIG. 32	Filamento sendo tracionado da extrusora.	63
FIG. 33	Superfície externa dos filamentos com o aumento de 100X. Pré-teste 1(A), Teste 2.1(B), Teste 2.2(C), Teste 2.3(D) e Teste 3(E).	64
FIG. 34	Superfície de fratura dos filamentos com aumento de 100X. Pré-teste 1(A), Teste 2.1(B), Teste 2.2(C), Teste 2.3(D) e Teste 3(E).	65
FIG. 35	Corpo de prova após a impressão 3D com rebarba de material devido a inconsistência no diâmetro do filamento.....	67
FIG. 36	Corpos de prova finais impressos verticalmente e horizontalmente na mesa de impressão prontos para o ensaio mecânico.....	69
FIG. 37	Limite de resistência à tração dos corpos de prova na norma ASTM D638-10.	70
FIG. 38	(A) Superfície de fratura do corpo de prova impresso verticalmente com a presença de defeito entre camadas; (B) Superfície externa do corpo de prova evidenciando o empilhamento entre as camadas; (C) Aumento no defeito da superfície de fratura onde não houve fusão entre as camadas	

	dando origem a um vazio dentro da peça; (D) Superfície externa do corpo de prova evidenciando o empilhamento entre as camadas e a superfície de fratura.....	71
FIG. 39	Placa impressa contendo cavidades para passagem dos parafusos de fixação e o efeito em degrau causado pela deposição de camadas.	73
FIG. 40	(A) Superfície de fratura do corpo de prova impresso horizontalmente evidenciando áreas de fusão completa e incompleta entre os filamentos; (B) Superfície externa do corpos de prova evidenciando defeitos durante o preenchimento interno da peça; (C) Aumento na superfície de fratura mostra um aspecto de fratura frágil em clivagem com as camadas fusionadas; (D) Aumento na superfície de fratura onde houve a nucleação de trinca com aspecto de deformação plástica em alguns sítios e defeitos entre as camadas.....	74
FIG. 41	DRX do material original do fabricante e do corpo de prova impresso evidenciando a perda de cristalinidade após os processamentos.	76
FIG. 42	DSC do PLDLLA evidenciando a evolução da T_g e da T_m após cada processamento.....	78
FIG. 43	Limite de resistência a tração dos corpos de prova impressos antes e depois da degradação.	79
FIG. 44	Comparação das superfícies de fratura dos corpos de prova degradados (A e C) e não degradado (B e D) com aumento de 100X. A imagens A e B correspondem aos corpos de prova impressos na horizontal e C e D aos corpos de prova impressos na vertical.	80
FIG. 45	Curvas de tração dos corpos de prova impressos antes e depois da degradação.....	82
FIG. 46	Espectro de FTIR do PLDLLA após cada processamento e degradação.	83

LISTA DE TABELAS

TAB. 1	Resultados em citações científicas usando diferentes palavras chave (Zhou <i>et al.</i> , 2012).	19
TAB. 2	Efeito do teor de copolímero (D,L) na temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão T_m dos copolímeros do PLA (Bigg, 2005)	24
TAB. 3	Efeito do recozimento na cristalinidade e propriedades do PLLA (Perego, Cella <i>et al.</i> 1996).	29
TAB. 4	Influência da massa molar nas propriedades mecânicas sob tração no PLA tipo (L,D) (Perego <i>et al.</i> , 1996)	30
TAB. 5	Propriedades físicas de vários biopolímeros (Van De Velde e Kiekens, 2002).	32
TAB. 6	Parâmetros dos perfis de extrusão	47
TAB. 7	Temperaturas de transição do material original do fabricante, filamento definitivo e corpo de prova após cada processamento.	77

LISTAS DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

D	-	Forma dextrógera
FDM	-	Modelagem por deposição de material fundido
SLS	-	Sinterização seletiva à LASER
FFF	-	Fabricação por filamento fundido
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
DSC	-	Calorimetria diferencial de varredura
PLA	-	Poli ácido lático
PLDLA	-	Poli (ácido L,D-lático)
PLDLLA	-	Poli (ácido L-lático-co-ácido D,L-lático)
PLLA	-	Poli (ácido L-lático)
PLGA	-	Poli (ácido lático co-ácido glicólico)
N.m	-	Newton Metro
T _g	-	Temperatura de transição vítrea
T _m	-	Temperatura de fusão
TGA	-	Análise Termogravimétrica
DRX	-	Difração de Raios X
PCL	-	Poli coprolactona
IMP3D	-	Impressora 3D
M _n	-	Peso molecular numérico médio
MPa	-	Mega Pascal
M _w	-	Peso molecular ponderal médio
FTIR	-	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
SBF	-	Solução que simula os fluidos corpóreos

SÍMBOLOS

$[\text{CO}_3]^{2-}$	–	Ânion carbonato
$[\text{HCO}_3]^-$	–	Ânion bicarbonato
$[\text{PO}_4]^{2-}$	–	Ânion fosfato
Al_2O_3	–	Óxido de alumínio. Alumina
B_2O_3	–	Óxido de boro
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	–	Ácido láctico, ácido 2-hidroxiopropanóico, ácido α -hidroxiopropanóico
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$		Fórmula química da HA estequiométrica
Ca^{2+}	–	Cátion cálcio (II)
CaF_2	–	Fluoreto de cálcio
CaO	–	Óxido de cálcio
Ca-P	–	Fosfato de cálcio
Cd^{2+}	–	Cátion cádmio (II)
CHCl_3	–	Clorofórmio
Cl^-	–	Ânion cloreto
Co^{2+}	–	Cátion cobalto (II)
Cu^{2+}	–	Cátion cobre (II)

LISTAS DE SIGLAS

UEZO	Universidade Estadual da Zona Oeste
IME	Instituto Militar de Engenharia
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
SBF	Solução que simula os fluidos corpóreos

RESUMO

O presente estudo teve como objetivo utilizar o copolímero poli (ácido L-lático-co-ácido D,L-lático) (PLDLLA 70/30) como biomaterial para impressão 3D e analisar a influência das variáveis de processamento nas propriedades mecânicas e físicas.

O PLDLLA passou por dois processamentos: o primeiro em extrusora para criação de um monofilamento e o segundo em impressora 3D que usa filamento fundido para impressão. Diferentes parâmetros de processamento foram testados nos dois equipamentos seguido de caracterização do material antes e depois da degradação em solução de fluido corporal simulado .

Para a caracterização utilizou-se as seguintes técnicas experimentais: Análise Termogravimétrica, Calorimetria Diferencial de Varredura, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectrofotometria de Infravermelho, Difração de Raios X e ensaio mecânico de tração.

Após os processamentos e caracterizações pôde-se concluir que: Velocidades de 50 RPM e o torque de até 50 N.m parecem favoráveis para extrudar o PLDLLA 70/30. Os corpos de prova impressos em 3D apresentaram limite de resistência a tração médio de 34,1 MPa quando impressos na horizontal e 38,8 MPa quando impressos na vertical. A interface entre as camadas de impressão foi um ponto favorável para degradação e reduziu drasticamente a resistência mecânica dos corpos de prova degradados. As rotas de processamento e degradação não alteraram quimicamente o PLDLLA.

ABSTRACT

This study aimed to use the poly(L-lactide-co-D,L-lactide) (PLDLLA 70/30) as a biomaterial for 3D printing and analyze the influence of processing variables on the mechanical and physical properties.

The PLDLLA was submitted to two processing methods: the first one in an extruder to create a monofilament and the second one in a 3D printer that uses melted filament for printing. Various processing parameters have been tested in both equipments followed by characterization of the material before and after degradation in simulated body fluid (SBF).

For the characterization the following experimental techniques were used: Thermogravimetric Analysis, Differential Scanning Calorimetry, Scanning Electron Microscopy, Spectroscopy Infrared, X-ray diffraction and mechanical tensile testing.

After processing and characterizations we conclude that: 50 RPM speed and 50 N.m torque seem favorable to extrude the PLDLLA 70/30. The 3D printing generated specimens with average ultimate tensile strength of 34.1 Mpa when printed horizontally and 38.8 Mpa when printed vertically. The interface between printed layers was a favorable zone for degradation and drastically reduced the strength of the degraded specimens. The processing routes and degradation did not change PLDLLA chemical composition.

1 INTRODUÇÃO

1.1 POSICIONAMENTO DO TRABALHO

A presente tese se enquadra na linha de pesquisa sobre o processamento e caracterização do poli (ácido L-lático-co-ácido D,L-lático) (PLDLLA 70/30) para aplicação em engenharia tecidual.

Um dos primeiros relatos sobre engenharia de tecido ocorreu em 1993 com Langer et. al, desde então este campo apresenta ampla expansão (Labor, 2012-2013, Langer e Vacanti, 1993)

Na engenharia de tecido existe a possibilidade de projetar materiais para substituir órgãos e partes do corpo humano, baseando-se em exames de imagem tridimensional. Nesse campo, os polímeros desempenham um papel importante devido a sua versatilidade. Alguns deles podem ser processados em formas de parafusos, pinos e placas para aplicação ortopédica. Outros podem funcionar como arcabouços para a regeneração de tecidos. (Zhou et al., 2012)

O PLDLLA é classificado como um polímero biorreabsorvível. Isso significa que o material e os subprodutos da degradação (compostos de baixa massa molar) serão eliminados pelas rotas metabólicas sem efeitos colaterais residuais (Vert et al., 1992).

No caso de arcabouço para o crescimento celular ou fixação de tecido ósseo, muitas variáveis devem ser levadas em consideração. É necessário um equilíbrio entre as propriedades mecânicas e a taxa de degradação para que o dispositivo resista às cargas da região em questão durante a substituição pelo tecido.

1.2 JUSTIFICATIVA

A reparação de defeito ósseo crítico necessita muitas vezes de um dispositivo com forma complexa e individualizada para inserção em um sítio cirúrgico. A modelagem 3D junto com a manufatura aditiva permite a confecção de enxertos, arcabouços ou dispositivos de fixação com esse tipo de geometria.

Diferente da manufatura subtrativa (usinagem), a impressão 3D permite a criação de formas com vazios internos que reduz o custo e o peso das peças. Sendo assim, o entendimento do efeito desse tipo de processamento nas propriedades dos polímeros bioreabsorvíveis é vital para que a manufatura aditiva biomédica possa ser utilizada com segurança.

1.3 OBJETIVOS

Utilizar o biomaterial copolímero poli (ácido L-lático-co-ácido D,L-lático) (PLDLLA 70/30) em extrusora e impressora 3D e analisar a influência das variáveis de processamento nas propriedades mecânicas e físicas.

1.4 ESTADO DA ARTE

Os poliésteres sintéticos bioreabsorvíveis mostram resultados promissores na reparação de defeitos ósseos (Ngiam *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2009; Jiang *et al.*, 2010; Hoekstra *et al.*, 2013; Gunatillake e Adhikari, 2003). O uso do PLDLLA 70/30 poli(ácido L-lático-co-ácido D,L-lático) injetado para fixação de fraturas já é uma realidade (Ylikontiola *et al.*, 2004) (Al-Sukhun *et al.*, 2006), mas a versatilidade dos polímeros permite que eles sejam processados de diferentes maneiras.

O advento da impressão 3D (ou manufatura aditiva) na década de 80 permitiu ampliar as fronteiras do processamento em polímeros. Essa nova manufatura permite criar estruturas orgânicas e complexas na forma de compósitos estruturais.

A indústria médico/odontológica pode se beneficiar desse processamento de diferentes maneiras. Dentre elas, criando arcabouços com geometria complexa para guiar ou estimular o crescimento do tecido ósseo. Estes dispositivos devem apresentar biodegradabilidade, tamanho de poros, interconectividade, bioatividade e propriedades mecânicas adequadas para cada aplicação.

Em 2013, Bose relatou diferentes tecnologias de manufatura aditiva para engenharia de tecido ósseo. Dentre elas, incluiu a Fabricação por Filamento Fundido (FFF) como uma das formas de processar o Poli (ácido Lático) (PLA) (Bose et al., 2013).

Serra empregou a tecnologia para confecção de arcabouços de PLA com fosfato de cálcio e Makitie relatou o crescimento celular satisfatório após a impressão 3D FFF (Makitie et al., 2013; Serra et al., 2013).

Todavia, o alto custo das impressoras, a restrição de material e a dificuldade para variar os parâmetros de impressão dificultam o estudo de novos materiais para impressão 3D. Nessa linha, Ciaruna publicou um estudo usando uma impressora de baixo custo e código aberto para confeccionar arcabouços de PLA. Ele concluiu que se trata de um método eficiente e versátil para produzir arcabouços de Poli (ácido lático) (De Ciurana et al., 2013).

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 CONCEITOS GERAIS SOBRE O POLI (ÁCIDO LÁTICO)

O Polímero sintético poli (ácido lático) (PLA) tem excelentes propriedades mecânicas e biocompatibilidade. Foi licenciado pela FDA para aplicação *in vivo*, sendo o polímero biorreabsorvível mais amplamente testado na bioengenharia (Tabela 1) (Rezwan *et al.*, 2006; Zhou *et al.*, 2012)

Tabela 1- Resultados em citações científicas usando diferentes palavras chave (Zhou *et al.*, 2012).

Palavras-chave	No de citações
Poli (ácido lático)	13,916
Poli (ácido glicólico)	9500
Policoprolactona	7977
Polihidroxibutirato	1360

O PLA faz parte da família dos poliésteres por que contém o grupo funcional éster na cadeia principal (Figura 1). Os poliésteres sem anel aromático (alifáticos) com grupos reativos podem ser sintetizados por homopolimerização ou copolimerização de monômeros cíclicos (Tian *et al.*, 2012).

Poliésteres alifáticos com alta massa molar podem ser preparados por polimerização em massa ou em solução, para isso utiliza-se o método de abertura de anel de lactonas com diferentes tamanhos. (Williams, 2007; Lou *et al.*, 2003)

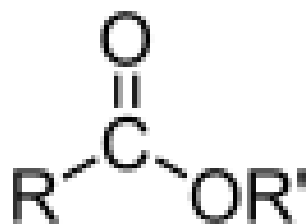


Figura 1 - Grupo funcional éster

O PLA (Figura 2) pode ser preparado tanto pela condensação direta do ácido láctico quanto pela polimerização por abertura de anel de um lactídeo cíclico (Lactona) (Figura 3 e Figura 4). Entretanto a maioria dos trabalhos foca na polimerização por abertura de anel da Lactona.

A rota de condensação direta dificulta a remoção de vestígios de água nos estágios iniciais de polimerização. Isso limita a massa molar máxima alcançável por essa abordagem. (David E. Henton, 2005)

(a) Poli ácido láctico

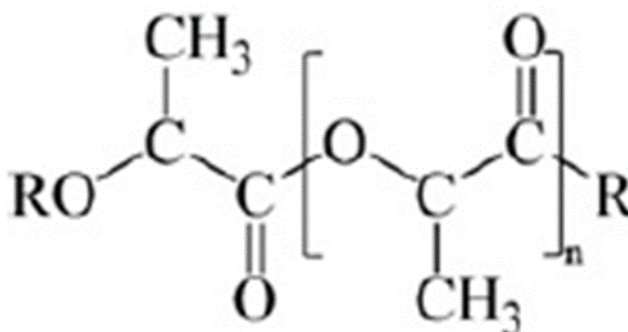


Figura 2 - Estrutura atômica do PLA (Zhou *et al.*, 2012)

O catalisador mais utilizado para a síntese de PLA é o 2-etilexanoato de Sn(II)₂. Em contrapartida, os catalisadores baseados no Estanho são considerados potencialmente citotóxicos e de difícil remoção. Sendo assim, o desenvolvimento de iniciadores com metais biocompatíveis (Ca(II), Mg(II) e Fe(II)), é de grande interesse, especialmente quando o PLA produzido destina-se a manufatura de dispositivos médicos. (Aline Da C. Rodrigues, 2012)

O PLA é um polímero sintético, termoplástico e biodegradável com alta resistência mecânica. Ele pode ser obtido por recursos renováveis tanto para embalagens industriais, quanto para mercado de dispositivos médicos (Zhou *et al.*, 2012). Sua estrutura pode ser modificada pela polimerização de uma mistura controlada de seus isômeros L- ou D (lactato) para obter polímeros amorfos ou cristalinos de alta massa molar. (Garlotta, 2001) (G. F. Brito, 2011)

Devido a sua estrutura quiral, o PLA pode existir de duas formas: D-PLA e L-PLA. A mistura racêmica do D-L-PLA tem características amorfas, enquanto um polímero puro de um dos estereoisômeros tende a ser cristalino. (Lemons, 1996)

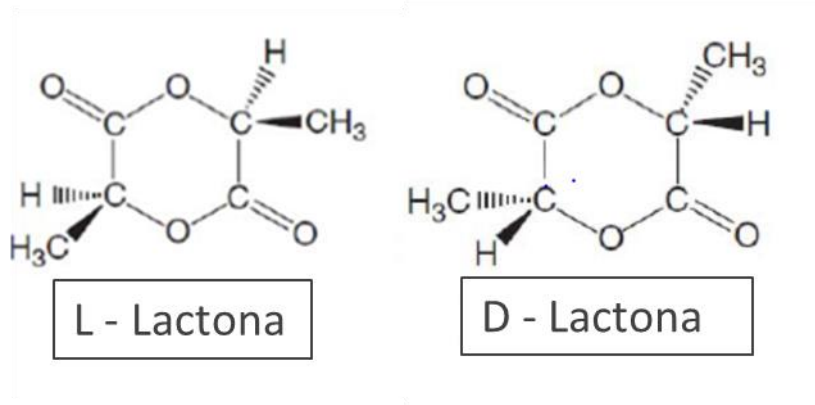


Figura 3 – Estrutura das lactonas (G. F. Brito, 2011)

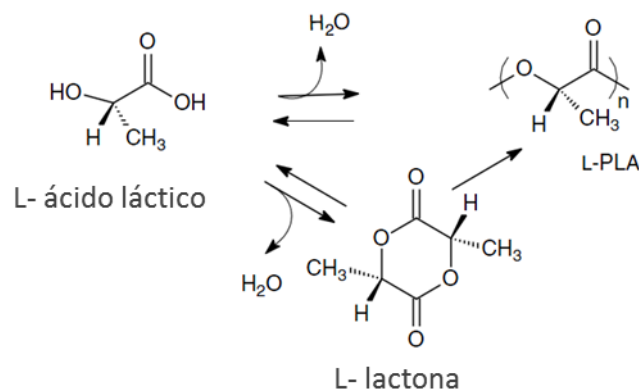


Figura 4 – Rotas de polimerização para o poli (ácido láctico) (David E. Henton, 2005)

2.2 ESTRUTURA E PROPRIEDADES DO POLI (ÁCIDO LÁTICO)

Os polímeros são macromoléculas formadas pela repetição de pequenas unidades de baixa massa molar. Suas propriedades são função da estrutura que pode ser descrita em 3 níveis: primário, secundário e terciário. (Allinger, 1978).

Nas ligações primárias os átomos são ligados covalentemente entre si formando longas cadeias. Por outro lado, as ligações secundárias são decorrentes de ligações mais fracas de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças de Van Der Waals. O nível terciário descreve a relação entre as cadeias em termos de posicionamento, interação e organização (Allinger, 1978).

As propriedades físicas dos poliésteres alifáticos dependem de vários fatores como: a composição da unidade de repetição, flexibilidade da cadeia, presença de grupos polares, massa molar, grau de ramificação, cristalinidade, orientação etc. As propriedades desse material podem ser alteradas por misturas, copolimerização ou por mudanças na arquitetura das macromoléculas por tratamentos termomecânicos (Albertsson, 2002).

2.2.1 Estrutura no Nível Primário e Secundário

O nível primário corresponde a orientação, composição, distribuição e número das unidades monoméricas (Vieira, 2012).

A composição química influencia o tipo, intensidade e flexibilidade das ligações entre os átomos da cadeia principal. De acordo com o tipo de ligação e a diferença de eletronegatividade entre esses átomos, surgem polaridades eletrônicas nas cadeias, determinando também as ligações secundárias, que influenciam os demais níveis da estrutura (Vieira, 2012).

Simplificadamente, as ligações secundárias determinam a parte elástica das propriedades mecânicas (módulo de elasticidade e limite de escoamento), enquanto as ligações primárias da rede induzem alterações na

deformação local, que aumenta a resistência à fratura. (Meijer e Govaert, 2005)

O Poli (ácido lático) tem na sua composição C, H e O e apresenta a fórmula química $C_2H_4(OH)COOH$. A presença de elementos com considerável diferença de eletronegatividade (carbono e oxigênio) sugere existência de interações secundárias tipo dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio.

As ligações secundárias influenciam a organização espacial das cadeias. Várias estruturas são encontradas, desde moléculas sem qualquer regularidade a padrões planares (zig-zag) e hélices tridimensionais. Aou e Hsu encontraram forte influência da configuração das cadeias nas propriedades térmicas e mecânicas do PLA amorfo. A configuração, conformação e presença de defeitos nas cadeias modificam a entalpia e cinética de relaxação, tendo um papel vital no processo de envelhecimento e nas propriedades mecânicas do material (Aou *et al.*, 2007).

A geometria e distribuição dos monômeros tem grande importância na estrutura e nas propriedades dos polímeros. Quando a cadeia polimérica é formada por mais de um tipo de unidade monomérica, tem-se um copolímero e dependendo da distribuição das unidades monoméricas (estereoisômeros) surgem diferentes tipos de copolímeros (Figura 5). Exemplos desse tipo de variação são o: PLLA, poli(ácido lático) com apenas o isômero L, PDLA - poli(ácido D-lático) contendo apenas o isômero D; o copolímero poli(ácido D,L-lático) - PDLLA e ainda pode-se obter-se o copolímero poli(ácido L-lático-co-ácido(D,L)-lático) -P(L/D,L)LA (Huijser, 2009).

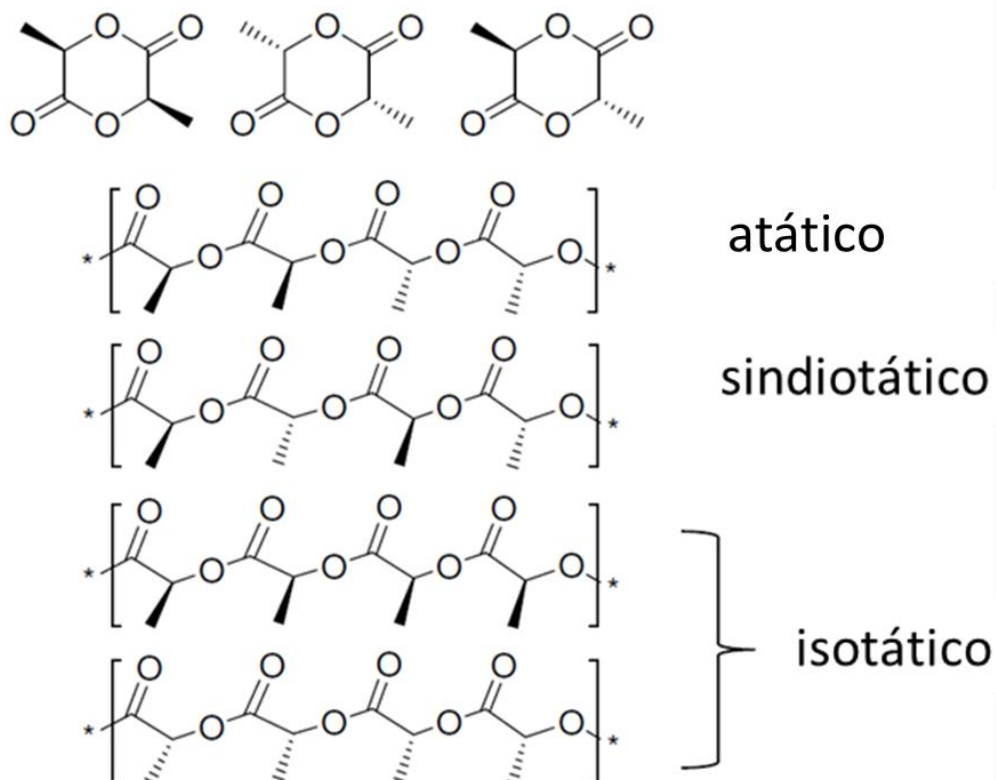


Figura 5- Diferentes isômeros estequiométricos de lactonas (Huijser, 2009).

Para ilustrar a diferença entre esses copolímeros, a Tabela 2 mostra o efeito da adição do copolímero (D,L) na temperatura de transição vítrea e na temperatura de fusão.

Tabela 2 - Efeito do teor de copolímero (D,L) na temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão T_m dos copolímeros do PLA (Bigg, 2005)

Proporção (L/D,L)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)
100/00	63	178
95/05	59	164
90/10	56	150
85/15	56	140

2.2.2 Estrutura no Nível Terciário

O nível terciário envolve elementos estruturais como os sistemas cristalinos, lamelas, cristalitos e o grau de cristalinidade. Eles são relacionados com os níveis estruturais primário, secundário e muitas vezes pelas condições do processamento.

As cadeias de um polímero no estado fundido são desorganizadas espacialmente em um estado enovelado. Com o resfriamento alguns polímeros permanecem em uma forma amorfa, marcada pela desorganização e emaranhamento das cadeias. Outros polímeros, devido sua estrutura primária e secundária, adquirem estruturas mais organizadas com a presença de células unitárias, lamelas e cristalitos. Devido ao tamanho das moléculas, a completa cristalização dos polímeros torna-se muito difícil, fazendo com eles se encontrem parte no estado amorfo e parte no estado cristalino (Figura 6) (Vieira, 2012).

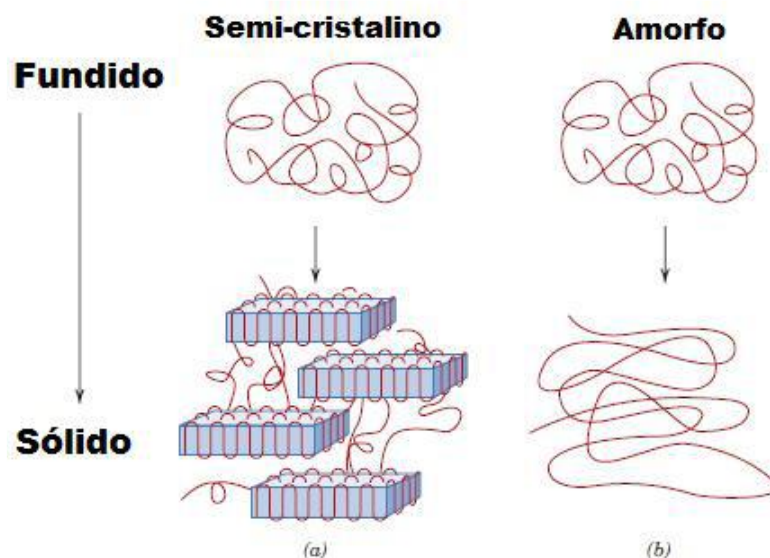


Figura 6 - Modelo de formação de polímeros semicristalinos e amorfos (William D. Callister, 2007)

Nos sistemas cristalinos, as cadeias se organizam em unidades de repetição chamadas células unitárias. Estas seguem diferentes padrões ou

sistemas cristalinos, tais como ortorrômbico, monoclinico e triclinico (Vieira, 2012).

Na Figura 7 mostra-se a conformação mais comum das cadeias do PLA (da célula unitária α) em hélices do tipo 10_3 , ou seja, com 10 Å de comprimento a cada 3 unidades monoméricas (Kalish *et al.*, 2011).

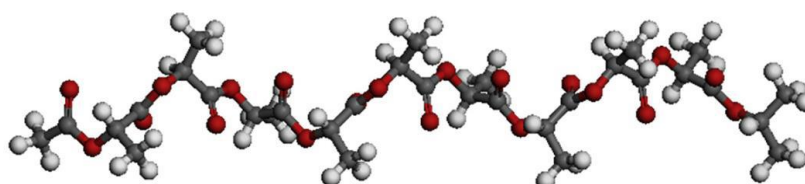


Figura 7 - Conformação em hélices 10_3 das cadeias de PLA (Kalish *et al.*, 2011).

2.2.3 Conceitos Específicos sobre a Estrutura e Cristalinidade do PLA

As formas cristalinas α , β e γ são encontradas no poli(ácido láctico). A forma α , mais comum, é caracterizada por duas cadeias antiparalelas em hélice, agrupadas em célula unitária ortorrômbica ou pseudo-ortorrômbica (Auras *et al.*, 2010). A Figura 8 mostra uma proposta de representação desta célula unitária.

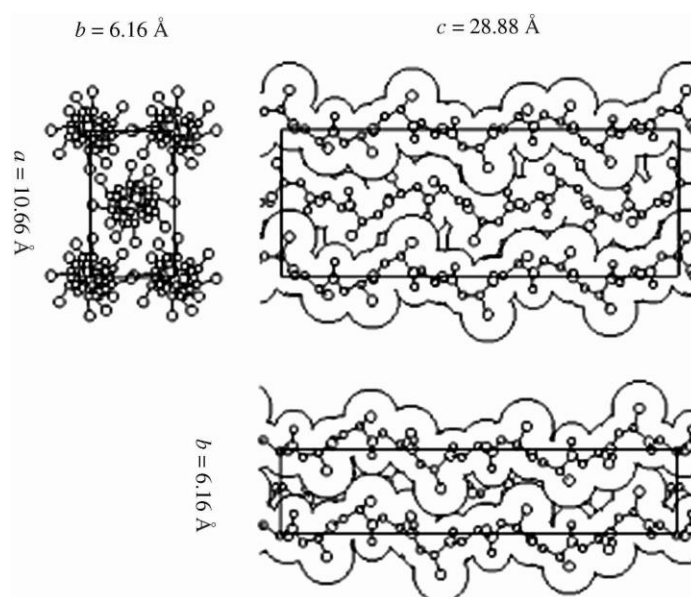


Figura 8 – Representação da forma cristalina para o PLA (Auras *et al.*, 2010)

A repetição de células unitárias dá origem a estruturas semelhantes a placas, chamadas lamelas. Os crescimentos destas lamelas formam os cristalitos. O tipo de cristalito mais encontrado é o esferulíto, que se forma a partir do crescimento radial das lamelas. O crescimento radial faz com que as lamelas sejam separadas por regiões amorfas dentro dos esferulíto. Estas estruturas são ilustradas na Figura 9.

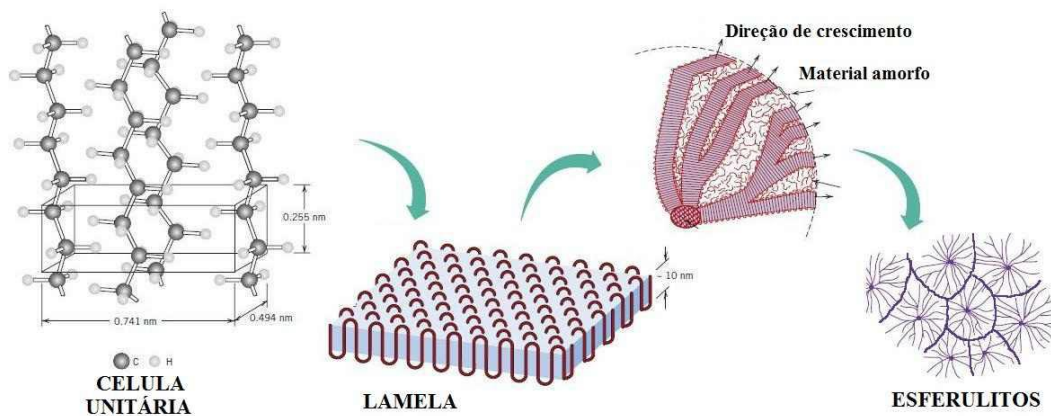


Figura 9 – Representação de diferentes elementos de estrutura em um polímero semicristalino (adaptado de (William D. Callister, 2007).

O grau de cristalinidade do PLLA pode ser alterado por tratamentos térmicos os quais modificam as propriedades. A Figura 10 mostra micrografias do PLLA submetido a diferentes tratamentos térmicos de cristalização a 110 °C (A), 120 °C (B) e 130 °C (C). Como os esferulíto tem propriedade birrefringente, a observação por micrografia óptica de luz polarizada forma um padrão Cruz de Malta bem característico nestas regiões (Li *et al.*, 2009).

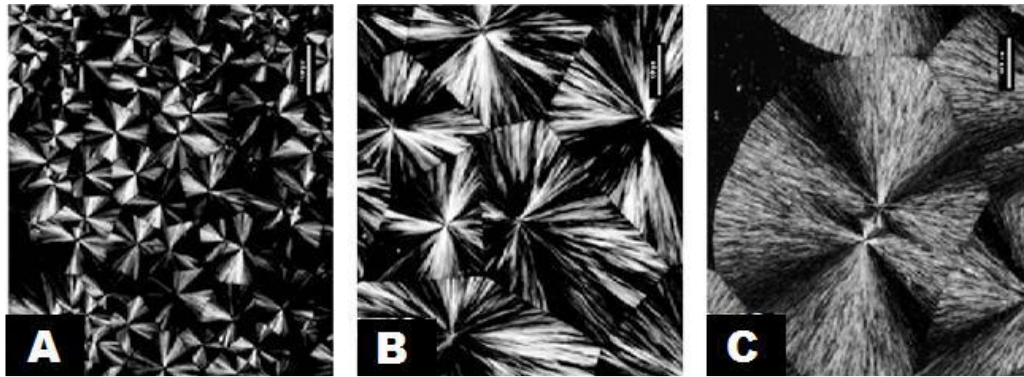


Figura 10 – Micrografia óptica de luz polarizada de PLA submetidos a tratamento térmico de cristalização a (A) 110°C (A), (B) 120°C e (C) 130°C, todas sob mesmo aumento com barra de escala equivalente a 100 μm (Li *et al.*, 2009).

O grau de cristalinidade sofre influência dos parâmetros estruturais e condições de processamento, sendo determinante nas propriedades ópticas, térmicas e mecânicas do material. Com o aumento da cristalinidade, as cadeias ficam mais próximas umas das outras e eleva-se a densidade das ligações secundárias. Assim, de uma forma geral, polímeros com elevado grau de cristalinidade apresentam maior rigidez. Park *et al.* verificaram a inter-relação entre tamanho de esferulíto, grau de cristalinidade, energia de fratura em flexão e modo de propagação de trinca para amostras fabricadas com PLA conforme é mostrado na a Figura 11 (Park *et al.*, 2006).

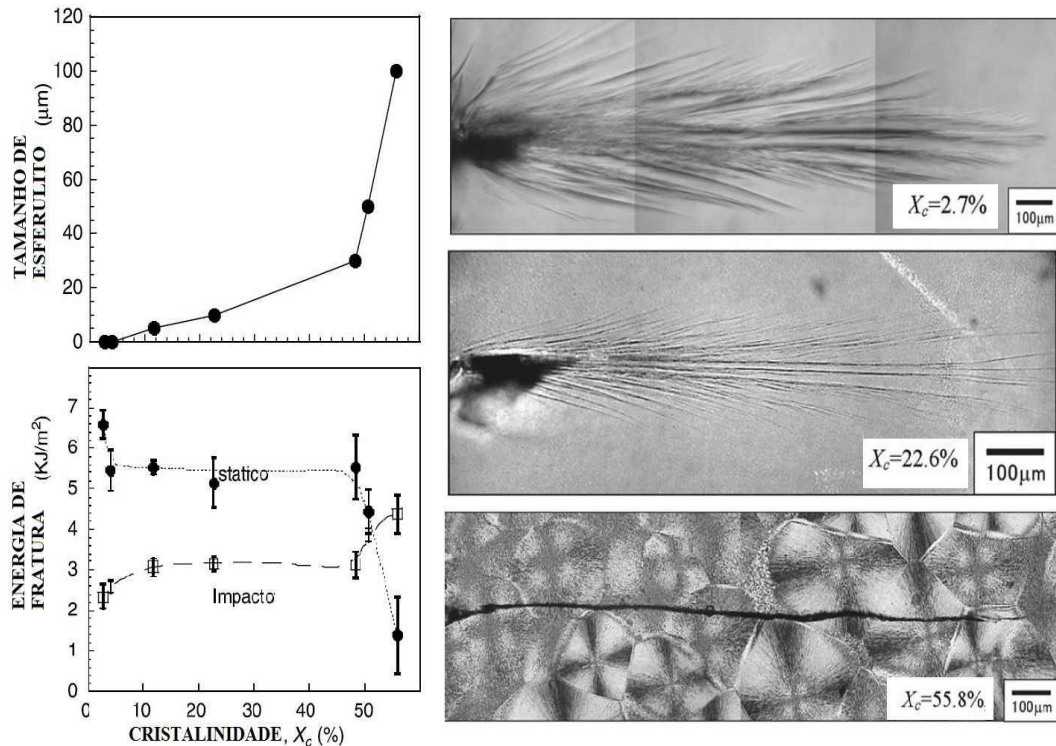


Figura 11 – Relação entre tamanho de esferulíto, grau de cristalinidade, energia de fratura e modo de propagação de trinca para PLA (Park et al., 2006)

Perego et al. também analisou a dependência de diversas propriedades mecânicas com o grau de cristalinidade do PLA, conforme retrata a Tabela 3 (Perego et al., 1996).

Tabela 3 – Efeito do recozimento na cristalinidade e propriedades do PLLA (Perego, Cella et al. 1996).

Estado	Como processado	Recozido a 105 °C
T_m (°C)	178	178
Cristalinidade (%)	9	70
Em tração		
Resistência a tração (MPa)	59	47
Deformação de ruptura (%)	1,5	1,3
Módulo elástico (MPa)	3550	4100
Em flexão		
Flexural strength (MPa)	64	51
Deformação de ruptura (%)	2,0	1,6
Módulo elástico (MPa)	3650	4200
Resistência ao impacto		
Izod, entalhado (kJ/m^2)	1,9	3,2
Izod, sem entalhe (kJ/m^2)	13,5	18,0
Resistência térmica		
HDT (°C)	57	66
Vicat (°C)	60	157

2.2.4 Massa molar e as Propriedades do Póli (ácido lático)

A massa molar depende da massa das unidades monoméricas e do tamanho das cadeias obtidas no método de polimerização. Como todas as cadeias não possuem o mesmo tamanho, existe uma distribuição de massa molar e diferentes indicadores de valores médios. A massa molar Média (M_n) é definido pela razão entre a massa total das moléculas e o número total de moléculas; já o massa molar Ponderal Média (M_w) é o somatório da fração em massa de cada faixa de moléculas vezes a massa das moléculas desta faixa (Vieira, 2012).

A massa molar tem um importante papel nas propriedades mecânicas. Variando-se a massa molar do PLLA a partir de 50.000, passando por 150.000 e chegando a 200.000, alcançaremos variações de resistência a tração de 15,5, 80 e 150 MPa, respectivamente.(Van De Velde e Kiekens, 2002).

A massa molar influência de forma expressiva as propriedades térmicas, mecânicas e principalmente reológicas dos polímeros. A Tabela 4 mostra a resistência mecânica do PLA (tipo L,D) aumentando com a massa molar (Perego *et al.*, 1996).

Tabela 4- Influência da massa molar nas propriedades mecânicas sob tração no PLA tipo (L,D) (Perego *et al.*, 1996)

$M_w(g/mol)$	47500	75000	114000
Tensão de escoamento (MPa)	49	53	53
Módulo Elástico (MPa)	3650	4050	3900

A densidade é frequentemente usada para calcular propriedades específicas, dando uma noção da resistência intrínseca da estrutura a ser construída. A densidade de uma série de biopolímeros é dada na Tabela 5 e Figura 12 (Van De Velde e Kiekens, 2002).

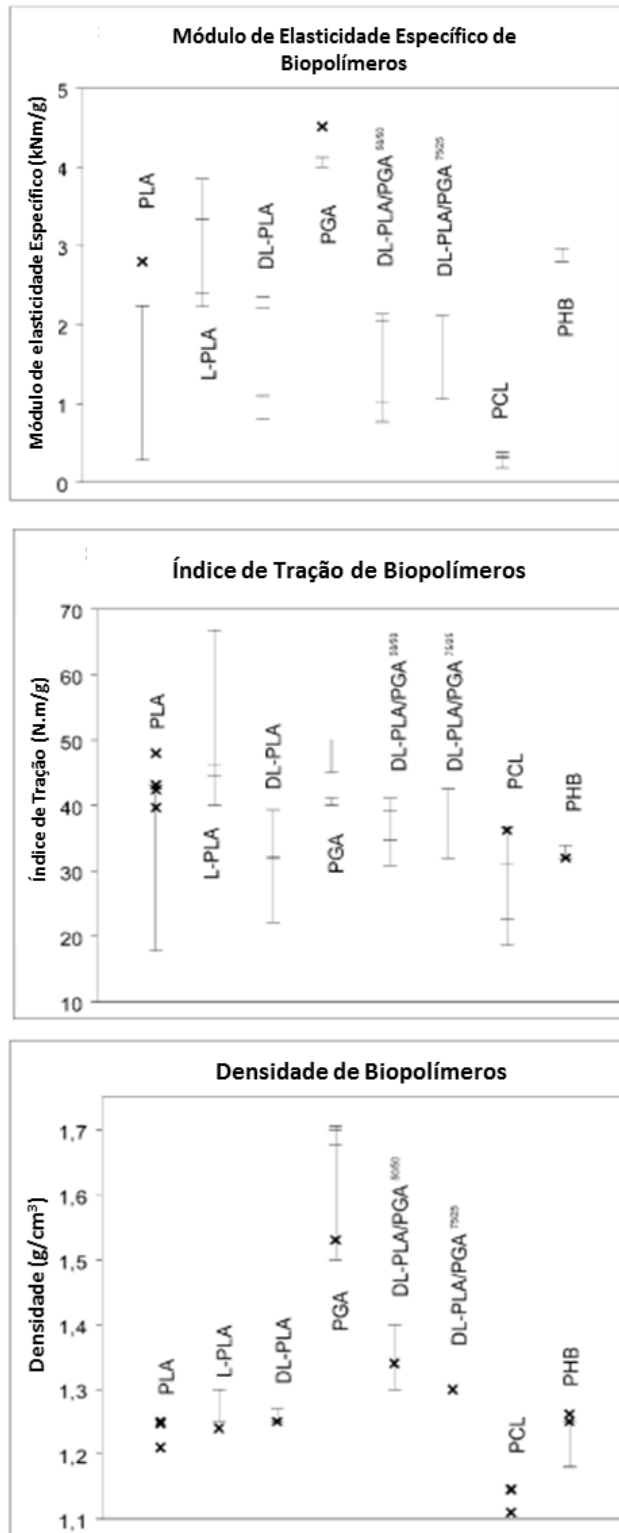


Figura 12 – Densidade e propriedades em tração de vários biopolímeros (Van De Velde e Kiekens, 2002)

Tabela 5 – Propriedades físicas de vários biopolímeros (Van De Velde e Kiekens, 2002).

Propriedades	Limites	Tipo de Biopolímero							
		PLA	L-PLA	DL-PLA	PGA	DL-PLA/PGA 50/50	DL-PLA/PGA 75/25	PCL	PHB
ρ (g/cm ³)	SUP.	1.21	1.24	1.25	1.50	1.30	1.3	1.11	1.18
	INF.	1.25	1.30	1.27	1.707	1.40		1.146	1.262
σ (MPa)	SUP.	21	15.5	27.6	60	41.4	41.4	20.7	40
	INF.	60	150	50	99.7	55.2	55.2	42	
E (GPa)	SUP.	0.35	2.7	1	6	1	1.38	0.21	3.5
	INF.	3.5	4.14	3.45	7	4.34	4.13	0.44	4
ϵ (%)	SUP.	2.5	3	2	1.5	2	2.5	300	5
	INF.	6	10	10	20	10	10	1000	8
σ^* (Nm/g)	SUP.	16.8	40.0	22.1	40.0	30.9	31.8	18.6	32.0
	INF.	48.0	66.8	39.4	>45.1	41.2	42.5	36.7	33.9
E^* (kNm/g)	SUP.	0.28	2.23	0.80	4.00	0.77	1.06	0.19	2.80
	INF.	2.80	3.85	2.36	4.51	2.14	2.12	0.38	2.97
T_g (°C)	SUP.	45	55	50	35	40	50	-60	5
	INF.	60	65	60	45	50	55	-65	15
T_m (°C)	SUP.	150	170	am.	220	am.	am.	58	168
	INF.	162	200		233			65	182

Am.: amorfo sem ponto de fusão

A densidade dos polímeros é um importante parâmetro para projetos. Reduzir a densidade sem alterar a forma e as propriedades mecânicas pode diminuir os custos ou facilitar a implementação. Por esse motivo muitas vezes os polímeros são associados com outros materiais para criar compósitos de baixa densidade. A manufatura aditiva por outro lado é uma nova forma de criar dispositivos com menor volume de material, sem alterar excessivamente as propriedades mecânicas.

2.3 PROCESSAMENTO DO POLI (ÁCIDO LÁTICO)

2.3.1 Temperaturas de Transição

Para determinar as temperaturas características de um polímero, o uso de DSC é uma das formas mais citadas. Com ela obtemos as temperaturas de transição vítrea (T_g) e fusão (T_m) que são vitais para o processamento e vão variar com massa molar, taxa de isomeria e cristalinidade (Albertsson, 2002).

É importante entender que a T_g se trata de um ponto onde as propriedades mecânicas do material mudam drasticamente. Sendo assim, polímeros com a T_g próxima da temperatura do corpo podem apresentar-se mais dúcteis quando implantados (Albertsson, 2002).

Polímeros como o PLA normalmente trabalham abaixo da T_g , e com isso, ganham resistência mecânica. Outros polímeros, como os elastômeros, trabalham acima da T_g , e isso terá influência nas propriedades mecânicas.

A temperatura de fusão cristalina (T_m) é o valor médio da faixa de temperatura em que, durante o aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas. Neste ponto, a energia do sistema é suficiente para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina, mudando do estado borrachoso para o estado viscoso (fluido). Este fenômeno só ocorre na fase cristalina. (William D. Callister, 2007).

Dependendo do processamento, os polímeros sofrerão diversos tipos de deformação em virtude da geometria do equipamento e das condições de processamento (temperatura, velocidade, tempo). No caso do PLA, onde a T_m pode variar de 125° a 250° C, e a temperatura de processamento poderá ser entre 20° e 100°C acima de T_m . (Van De Velde e Kiekens, 2001; 2002; Bigg, 2005).

2.3.2 Processamento em extrusora e impressora 3D FFF

Uma extrusora é formada basicamente por três zonas e o comportamento do polímero vai depender da região do equipamento em que ele se encontra: zona de alimentação, zona de compressão ou zona de dosagem.

Na zona de alimentação existe pouco aquecimento e o objetivo principal é transportar o material. Frequentemente existe um sistema de resfriamento para regular a temperatura (Giles Jr *et al.*, 2005).

A zona de compressão é responsável pela fusão do material. Nela, o ar é expulso e polímero sofre os efeitos da temperatura, pressão e cisalhamento (Giles Jr *et al.*, 2005).

A energia mecânica de cisalhamento pode ser aplicada ao material de diferentes maneiras. Ela pode ter origem no contato do polímero com as paredes do equipamento e rosca, assim como do atrito entre as moléculas do polímero (Giles Jr *et al.*, 2005).

De um modo geral, a maior parte do calor gerado por uma extrusora vem do cisalhamento criado pelo parafuso em rotação. Aproximadamente 80-90% do calor necessário para fundir o polímero é gerado pelo cisalhamento, enquanto 10-20% vem dos aquecedores no equipamento (Giles Jr *et al.*, 2005).

O cisalhamento excessivo pode influenciar na morfologia das peças já que gera instabilidade no extrusado durante a saída do equipamento. Os defeitos gerados por essa instabilidade são chamados de fratura do fundido.

Existem algumas tentativas de modelar esse comportamento, mas o entendimento preciso e profundo dessas instabilidades requer avanços na áreas de física fundamental dos polímeros (Hatzikiriakos e Migler, 2004). A maioria dos modelos relata uma tensão de cisalhamento crítica para o início da instabilidade, outros relatam que a instabilidade da superfície é resultado da variação nos campos de tensão no fluido (Rutgers e Mackley, 2000).

De uma forma geral as imperfeições são devido a condições instáveis da interface do extrusado com a parede do equipamento. Nessa condição, o

periódico desgrudar da camada polimérica aderida na parede da extrusora gera a instabilidade. Esse ciclo de emaranhamento e desemaranhamento seria dependente da dinâmica das cadeias e aconteceria apenas próximo da saída. Nesse local, a tensão é maior pela redução da seção do equipamento (Wang e Plucktaveesak, 1999; Rutgers e Mackley, 2000; Cogswell, 1977; Barone *et al.*, 1998; Rutgers e Mackley, 2000).

Outros autores relacionam a geometria da matriz do cabeçote e imperfeições na saída da matriz como responsáveis pela instabilidade do fluido (Lee e Park, 1994; Pettas *et al.*, 2015). Na Figura 13 é esquematizado a dinâmica desse fenômeno descrito por três autores (Pettas *et al.*, 2015; Cogswell, 1977; Hatzikiriakos e Migler, 2004).

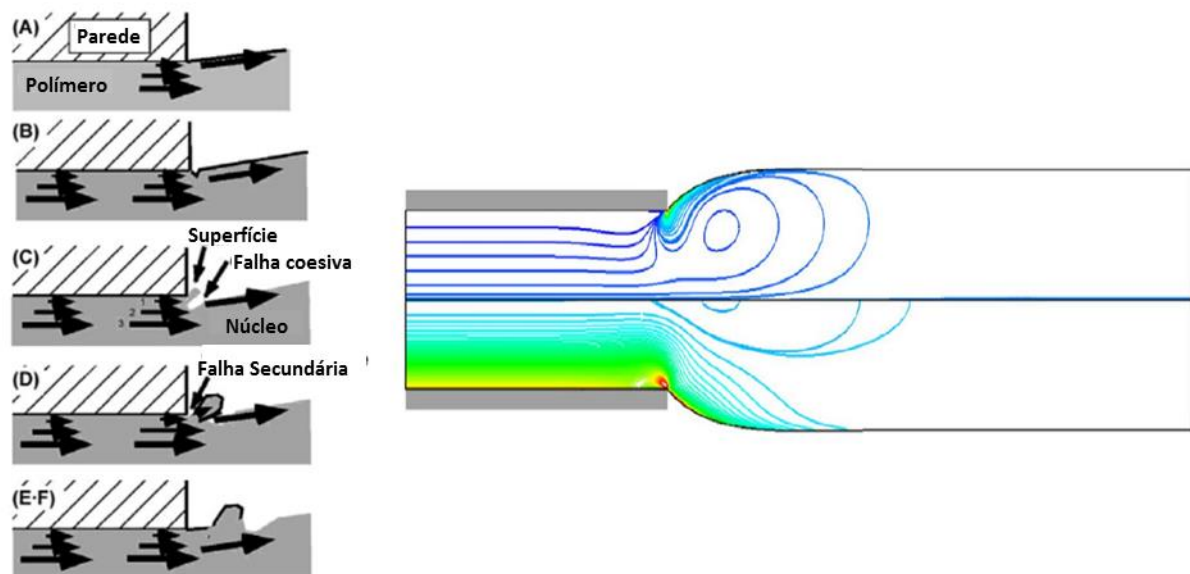


Figura 13- Representação das instabilidades no fluido durante a extrusão de polímeros na perspectiva de dois autores. A esquerda um desenho representativo e a direita uma simulação com elementos finitos mostrando em escala de cor as tensões no fluido em eixos diferentes na saída da extrusora (Pettas *et al.*, 2015; Cogswell, 1977; Hatzikiriakos e Migler, 2004).

As geometrias do equipamento, as temperaturas das zonas de processamento, a velocidade de rotação do parafuso e o tempo de permanência influenciam a evolução da massa molar, índice de fluidez do material e cristalinidade (Le Marec *et al.*, 2014; Ghosh *et al.*, 2007). Sendo assim, o sucesso do processamento está relacionado com o equilíbrio entre:

a energia térmica transferida do equipamento para o polímero (ou do polímero para o equipamento), a energia mecânica aplicada pelo equipamento e o tempo de permanência no equipamento. O desequilíbrio dessas variáveis pode afetar drasticamente a estabilidade térmica do PLDLLA acima do ponto de fusão e até mesmo deteriorar as propriedades do material.

Ghosh demonstrou que alta tensão e elevada taxa de cisalhamento além de reduzirem a massa molar podem aumentar a cristalinidade do PLLA injetado (Figura 14) (Ghosh *et al.*, 2007).

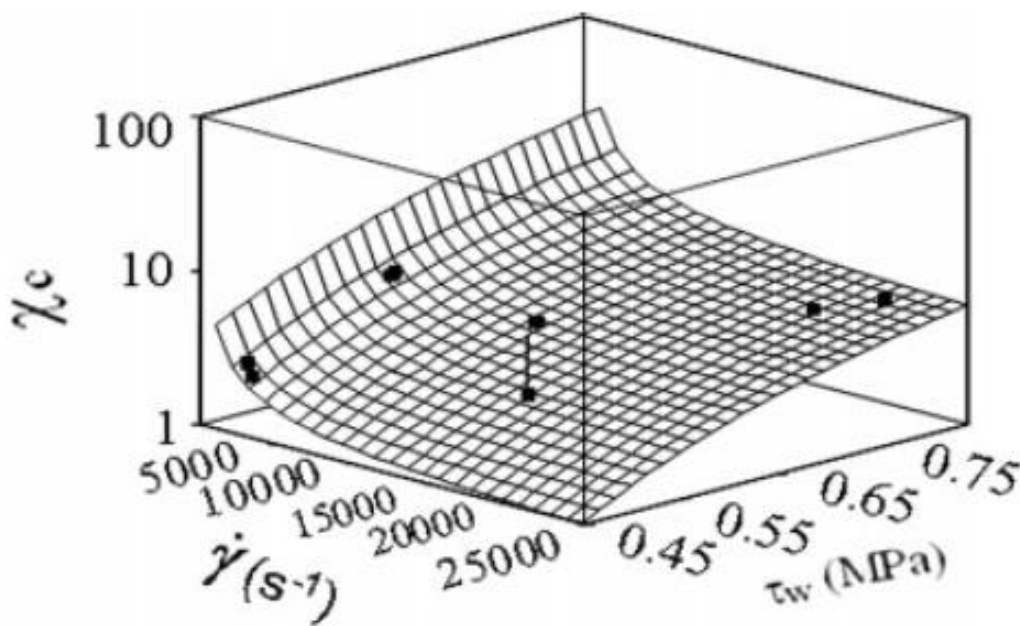


Figura 14 – Grau de cristalinidade (X_c), taxa máxima de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), e a tensão de cisalhamento T_w no PLLA injetado (Ghosh *et al.*, 2007).

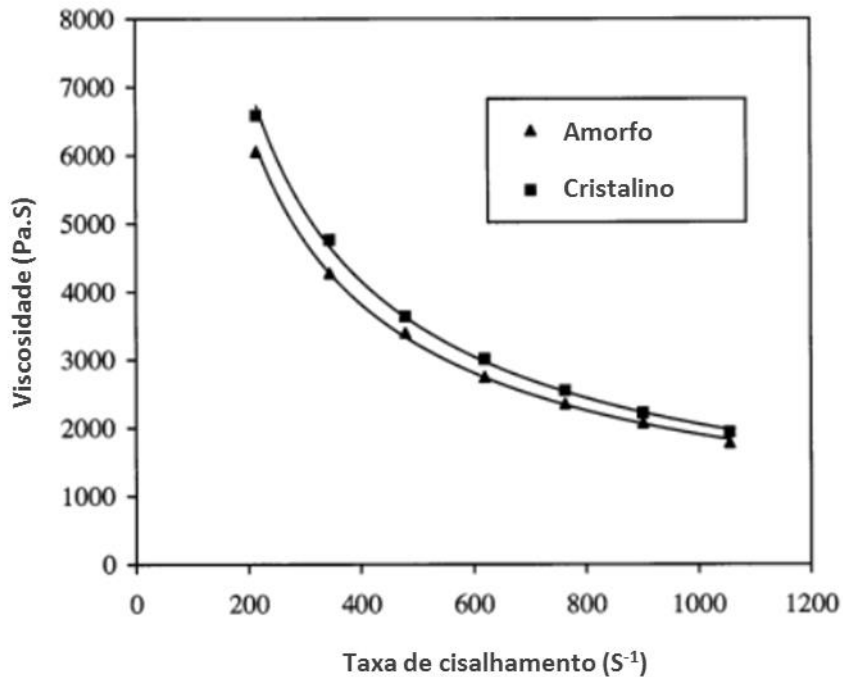


Figura 15 - Efeitos da taxa de cisalhamento na viscosidade do PLA semi-cristalino e amorfo (Fang e Hanna, 1999).

A cristalinidade influencia na viscosidade do Poli (ácido lático). O PLA semicristalino tem maior dificuldade para escoar em cisalhamento do que o amorfo. Isso acontece devido ao seu maior nível de organização molecular que reflete um índice de fluidez menor. Dependendo da faixa de temperatura, o PLA fundido de alta massa molar pode se comportar como um fluido não newtoniano, em que o aumento da taxa de cisalhamento diminui a viscosidade não linearmente (Figura 15, Figura 16 e Figura 19) (Fang e Hanna, 1999).

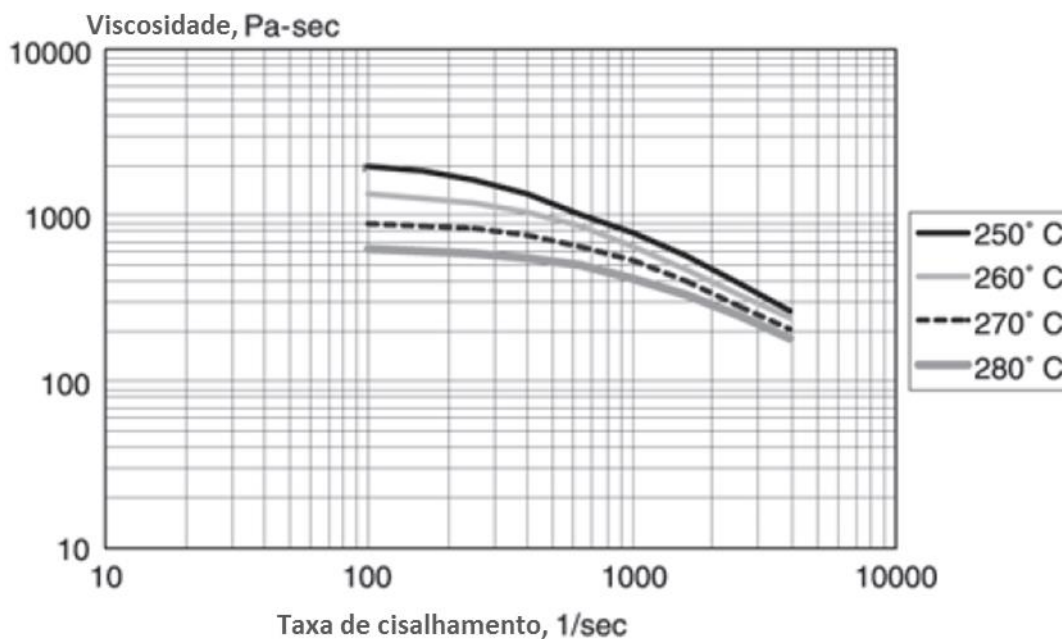


Figura 16 – Taxa de cisalhamento versus viscosidade em diferentes temperaturas. (Giles Jr *et al.*, 2005)

As áreas com maior cisalhamento na extrusora são as regiões de transição da zona de compressão. Nessa fase o material é gradativamente fundido pela energia de cisalhamento e o calor gerado pelo equipamento (Giles Jr *et al.*, 2005).

Além do atrito da rosca com o material, o cisalhamento ocorre também pelo atrito do material fundido que é comprimido entre o material sólido e a parede do tambor (Figura 17) (Giles Jr *et al.*, 2005).

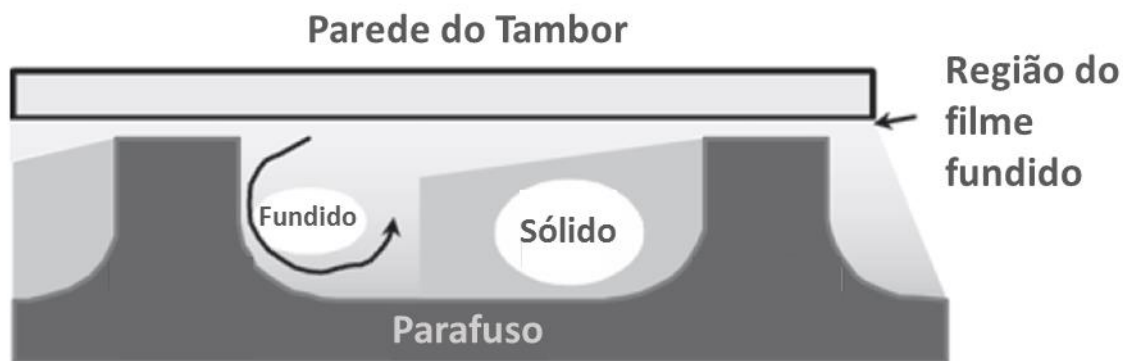


Figura 17 – Modelo da fusão em um polímero na zona de compressão em uma extrusora mono rosca (adaptado de Giles Jr *et al.*, 2005)

Com o aporte de calor, gradativamente a quantidade de material sólido reduz, assim como a viscosidade do material fundido. Dessa forma, a taxa de cisalhamento reduziria tanto pela redução da área de atrito do material sólido com a parede do tambor, quanto pela queda da viscosidade do material fundido. Para manter taxas mais constantes de cisalhamento e facilitar o processamento, a dimensão do canal da rosca diminui progressivamente. Isso eleva a pressão interna gradativamente e aumenta a compressão do material sólido contra as paredes do tambor à medida que ele reduz de tamanho (Figura 18) (Giles Jr *et al.*, 2005).

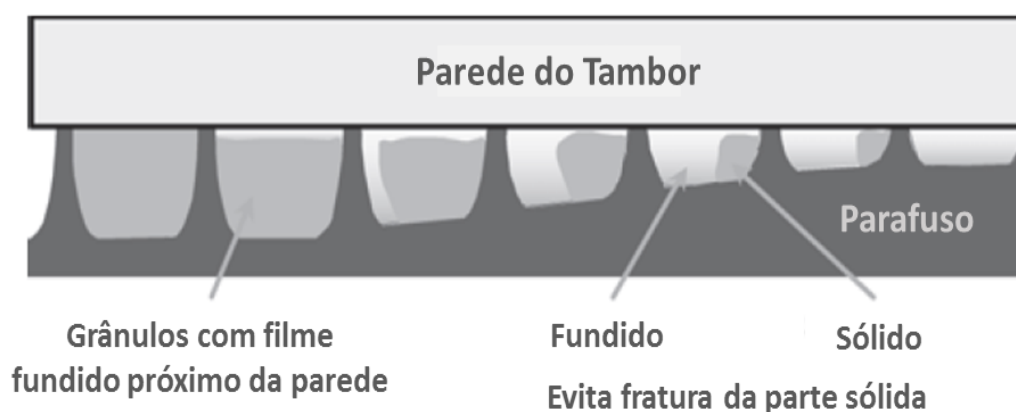


Figura 18 – Mecanismo de fusão na zona de transição em uma extrusora mono rosca (Giles Jr *et al.*, 2005)

A zona de dosagem ou controle de vazão é responsável pela finalização da homogeneização e pelo fluxo uniforme. O objetivo é homogeneizar o polímero no estado viscoso e entregá-lo à matriz com vazão e pressão constantes.

O processamento com uma impressora 3D FFF não apresenta parafuso de rosca em contato com material, mas o mesmo é forçado em um orifício de aproximadamente 0,4 mm que aumenta o cisalhamento entre as moléculas e a parede do bico. Além disso, ainda existe o calor gerado pelo bico de impressão que influenciará na viscosidade do polímero.

No PLA é possível observar mudanças de aproximadamente 2/3 na viscosidade para variações de 10° C na temperatura. Além disso, o PLA com alta massa molar apresenta maior viscosidade em cisalhamento do que um PLA de baixa massa molar para uma mesma temperatura. O mais importante é que o PLA de baixa massa molar poderá apresentar um comportamento newtoniano onde a viscosidade varia linearmente com a taxa de cisalhamento (Figura 19) (Cooper-White e Mackay, 1999). Esse comportamento sugere uma maior facilidade para processar o PLA de baixa massa molar para uma mesma temperatura (~40,000 g/mol).

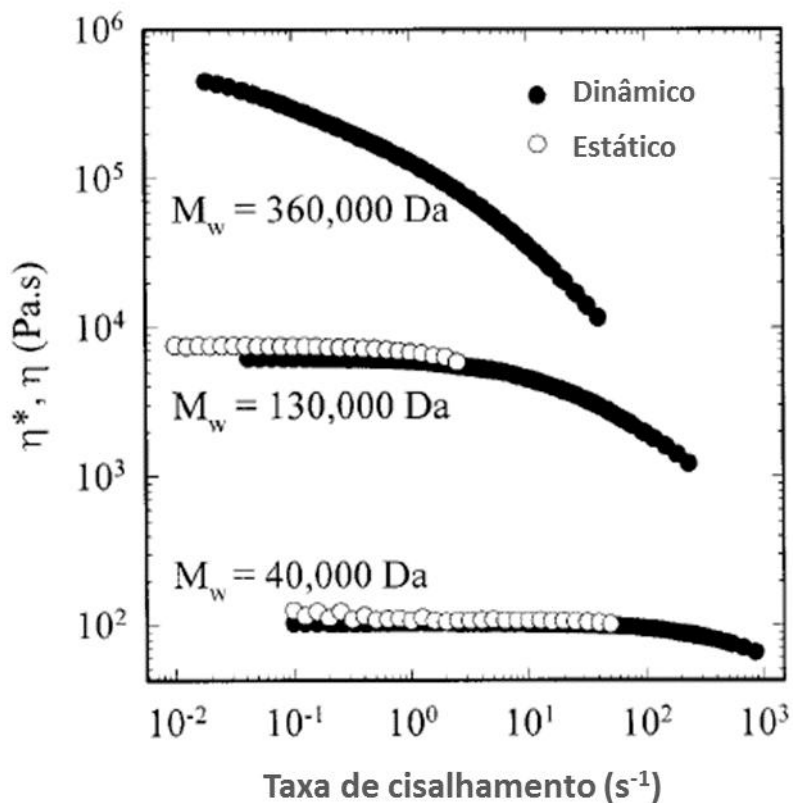


Figura 19 – Efeito da massa molar na viscosidade do PLLA a 200°C (Cooper-White e Mackay, 1999)

Tanto no processamento em extrusora quanto na impressora 3D é esperada alguma redução na massa molar. Em manufatura por injeção, relatam-se variações de 50–88% e 14–40% (Perego et al., 1996; Gogolewski et al., 1993). Em extrusora dupla rosca a redução de massa molar pode variar

entre 10-53% (Gruber et al., 1994). Esse amplo espectro de variação está relacionado a diferentes parâmetros de processamento (Lim et al., 2008).

No ponto de vista da formulação do PLA, a presença de água e resíduos de catalisadores oriundos da polimerização potencializam a hidrólise e a despolimerização durante o processamento. Valores de 10% na redução da massa molar parecem ser bem favoráveis (Lim et al., 2008).

2.4 DEGRADAÇÃO DO PLA

2.4.1 Conceitos Gerais Sobre a Degradação do Poli (ácido Lático)

A degradação de um polímero depende de vários fatores. No PLA, ela ocorre pela hidrólise da ligação éster e pode acontecer entre 10 meses e 4 anos para o PLLA. A presença de um grupo metil na cadeia principal torna o PLA menos hidrofílico do que, por exemplo, o poli (ácido glicólico) (PGA) que não tem a ramificação (Gilding e Reed, 1979; Reed e Gilding, 1981; Zong et al., 2003; Zhou et al., 2012).

A taxa de degradação do PLA pode ser alterada pela cristalinidade. Copolímeros do isômero L com a mistura racêmica de DL são criados para quebrar a cristalinidade do isômero L e com isso acelerar o processo de degradação (Gilding e Reed, 1979). No caso de aplicações para alto desempenho mecânico, utiliza-se biopolímeros com taxas menores de degradação, mas pensando em uma política de descarte ou dispositivos de liberação lenta de fármacos a tendência são materiais com taxa maior de degradação.

Muitos fatores determinam a resposta inflamatória e a taxa de degradação dos polímeros bioreabsorvíveis, entre eles: local de inserção, solicitação mecânica, massa molar, distribuição da massa molar, composição química/esterioisomérica, cristalinidade, morfologia, tamanho, porosidade,

rugosidade da superfície, energia livre de superfície, carga da superfície, pH, presença de aditivos e outros (Middleton e Tipton, 2000).

A degradação dos polímeros semicristalinos ocorre em duas fases. Na primeira fase, a água infiltra na estrutura do material atacando preferencialmente as ligações das zonas amorfas. Essa reação transforma as cadeias longas em pequenos fragmentos hidrossolúveis. No primeiro momento a redução na massa molar não se reflete completamente na perda de propriedades mecânicas uma vez que a estrutura da matriz ainda se mantém nas regiões cristalinas (Pietrzak *et al.*, 1997).

A redução drástica das propriedades físicas ocorre quando a água inicia a fragmentação do dispositivo pela degradação das regiões cristalinas (Pietrzak *et al.*, 1997).

Existem algumas peculiaridades sobre a degradação de implantes Lactídeos-glicolídeos. Os produtos ácidos oriundos da degradação podem funcionar como um catalisador acelerando o processo de quebra das cadeias. Em situações onde esses produtos ácidos ficam aprisionados no interior do dispositivo, a degradação do interior pode ocorrer mais rápida do que na superfície (Therin *et al.*, 1992). Isso explica por que alguns implantes de alta porosidade apresentam degradação mais lenta que outros de baixa porosidade, onde a difusão dos produtos ácidos para fora do dispositivo é mais fácil (Wu e Ding, 2005; Athanasiou *et al.*, 1998).

Alguns autores relatam que para a fabricação de dispositivos bioreabsorvíveis, os polímeros amorfos podem ser a melhor opção. Isso porque como a fase cristalina tem menor velocidade de degradação, os domínios cristalinos podem permanecer no tecido mesmo após a completa degradação da fase amorfa. Casos clínicos mostram que este fenômeno pode provocar reações indesejadas no tecido onde o implante foi inserido (Middleton e Tipton, 2000).

Existem outros fatores que podem catalisar a degradação. Como o poli(ácido lático) é degradado por hidrólise, a absorção de água durante o processamento pode piorar as propriedades do dispositivo. Nos compósitos que usam matriz polimérica a migração de água para a interface reforço/polímero pode gerar perda de propriedade. Alguns autores relatam

que para obter um bom processamento, a água deva ser removida pela secagem até níveis abaixo de 250 ppm (Van De Velde e Kiekens, 2002).

Para os poliésteres, a presença de água pode agir como um plastificante. Ela diminui a T_g , afeta a degradação e reduz as propriedades mecânicas (Koelling *et al.*, 1997; Middleton e Tipton, 2000).

2.4.2 Conceitos Específicos Sobre a Degradação do PLDLLA 70/30

Estudos específicos com a implantação do PLDLLA 70/30 em coluna de animal mostram que as propriedades mecânicas são afetadas após 6 meses de degradação. Outros estudos mostram a ocorrência de fratura nos dispositivos após 3 meses de implantação e com a presença de tecido fibroso no local. Observou-se que as propriedades mecânicas diminuem significativamente quando a viscosidade inerente atinge 0,75 dL/g (Matthijs R. Krijnen *et al.*, 2004; Smit *et al.*, 2007).

O método de esterilização também afeta a taxa de degradação. Dispositivos esterilizados com óxido de etileno mantem suas propriedades mecânicas por maior tempo do que os dispositivos esterilizados com radiação ionizante (Matthijs R. Krijnen *et al.*, 2004; Smit *et al.*, 2007).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

O material usado no presente trabalho foi o copolímero poli (ácido L-lático-co-ácido D,L-lático) PLDLLA adquirido na empresa PURAC (Holanda). A Figura 20 mostra um diagrama esquemático com as etapas do experimento.



Figura 20 – Etapas do experimento.

A primeira fase do trabalho foi transformar os grânulos originais do fabricante em filamentos com aproximadamente 3,0 mm de diâmetro. Esse processamento foi necessário por que o equipamento utilizado para impressão 3D usa a técnica de filamento fundido (FFF). Uma extrusora dupla

rosca com a matriz de 3,0 mm de diâmetro foi usada para transformar os grânulos em filamento.

Para obter os perfis de extrusão foram determinadas as temperaturas de decomposição e transição do material original do fabricante com ajuda da TGA (Análise Termogravimétrica) e da DSC (Calorimetria diferencial de varredura) respectivamente. Além disso, foi avaliado o grau de cristalinidade do material para futuras comparações.

A extrusão dos grânulos de PLDLLA em dupla rosca permitiu criar filamentos para usar na impressora 3D. A seleção do melhor perfil foi feita através dos ensaios preliminares dos filamentos em DSC e DRX (Difração de RX), descritos no item 3.2 e 3.3 e testes de impressão. Esses ensaios permitiram selecionar o perfil de processamento na extrusora que apresentou melhor resultado.

Após a seleção do perfil de extrusão ideal para o processamento do PLDLLA, novos filamentos foram extrudados para serem usados na impressora 3D. O filamento definitivo permitiu imprimir novos corpos de prova para os ensaios descritos no item 3.4.

Os filamentos definitivos foram usados na impressora 3D para confecção de corpos de prova atendendo as recomendações da norma ASTM D638. Metade dos corpos de prova foram orientados com o seu longo eixo paralelo a mesa de impressão e a outra metade perpendicular para avaliar a influência da anisotropia.

Antes do ensaio de tração, uma parte dos corpos de prova foi degradada em solução SBF (Kokubo *et al.*, 1990; Kokubo e Takadama, 2006) por 21 dias com o volume de 5 para 1.

As propriedades do PLA antes e depois da extrusão e impressão 3D foram avaliadas físico-quimicamente com TGA, DRX, DSC, Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Ensaio de Tração.

Os corpos de prova degradados também foram avaliados com DRX, FTIR, DSC, MEV e ensaio de tração.

3.2 SELEÇÃO DO PERFIL DE EXTRUSÃO

Os grânulos de PLDLLA foram extrusados para fabricar diferentes filamentos. Nesta fase foi usada uma extrusora dupla rosca (Teck Trill contra-rotatória), L/D 40, com 10 zonas de temperatura, mais a zona de temperatura do cabeçote. Os parâmetros modificados no processamento para obter diferentes perfis de extrusão foram: a) velocidades de parafuso de extrusão (rpm); b) velocidades de alimentação que controla a dosagem do material na extrusora (rpm); c) torque (N.m) para movimentar o material no interior da extrusora.

A Figura 21 mostra a extrusora dupla rosca do Laboratório Didático de Polímeros da UEZO.



Figura 21 - Extrusora Dupla Rosca Teck Trill co-rotatória L/D 40¹

O material foi processado utilizando uma matriz de perfil circular com 3 mm de diâmetro (Figura 22). Nela foram obtidos filamentos com diferentes características de processamento para comparação.

Após os testes e caracterização dos filamentos, o perfil que apresentou os melhores resultados de morfologia e propriedades físicas foi usado como teste preliminar na impressora 3D.

Antes de qualquer extrusão, o TGA foi o primeiro ensaio realizado com o material em grânulos original do fabricante. Ele teve o objetivo de identificar a temperatura de degradação e evitar que a mesma fosse ultrapassada nos ensaios.



Figura 22 – Painel da extrusora mostrando as temperaturas nas zonas (lado esquerdo) e a matriz com perfil circular (lado direito)

Os parâmetros de extrusão usados para criar os primeiros filamentos são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros dos perfis de extrusão

	DOSAGEM (rpm)	VELOCIDADE (rpm)	TORQUE (N.m)	SECAGEM	ZONAS (°C)										
					1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Cabeçote
PRÉ TESTE 1	4	60	50	0	80	90	100	100	100	100	110	110	120	140	150
TESTE 2.1	3	50	60	55°C/24 horas	90	120	140	145	145	150	155	155	160	160	180
TESTE 2.2	3	50	50	55°C/24 horas	90	120	140	145	145	150	155	155	160	160	180
TESTE 2.3	Equip. Desligado	Equip. Desligado	Equip. Desligado	55°C/24 horas	90	120	140	145	145	150	155	155	160	160	180
TESTE 3	3	50	40	55°C/24 horas	90	120	140	145	145	155	155	155	155	160	160

3.3 CARACTERIZAÇÕES PRELIMINARES DOS GRANULOS, FILAMENTOS TESTE E PROTÓTIPOS INICIAIS.

3.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise térmica foi realizada no Laboratório de Polímeros da UEZO (Rio de Janeiro, Brasil) com o objetivo de identificar o início da perda de massa do material.

Amostras de aproximadamente 5 mg dos grãos de PLDLLA e dos diferentes filamentos extrudados foram analisadas. Com esse resultado foi possível selecionar os perfis para extrusão que não degradaram o material.

Os ensaios com TGA permitiram definir uma temperatura máxima de trabalho tanto para a extrusão quanto para a impressão 3D.

As amostras foram colocadas em cadinhos de platina e aquecidas de 30 °C até 300 °C. A taxa de aquecimento foi de 20 °C/min em uma atmosfera de nitrogênio.

O TGA foi realizado em um equipamento Shimadzu modelo TGA-50 (Kyoto, Japão) controlado por computador e dispendo de um par termoeletrico de cromel-alumel. A calibração do termopar foi executada com alumel ($T_m = 163\text{ °C}$), níquel ($T_m = 354\text{ °C}$) e perkalloy ($T_m = 596\text{ °C}$).

3.3.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O DSC do material original do fabricante teve o objetivo de identificar as temperaturas de transição e direcionar a confecção dos perfis de extrusão e impressão 3D.

Para o ensaio utilizou-se amostras de aproximadamente 5 mg em um cadinho de alumínio para análise térmica no equipamento SHIMADZU DSC 60 (Kyoto, Japão). O mesmo foi calibrado com índio, tendo um sistema computadorizado de análise, de acordo com a norma ASTM D3418 [NORMA

ASTM D3417-99]. A atmosfera de nitrogênio foi usada com fluxo de 20,00 ml/min. A temperatura inicial da análise foi a temperatura ambiente (25 °C), que foi elevada a uma taxa de 10 °C/min atingindo uma temperatura final de 210 °C. A análise térmica foi realizada no laboratório do Biomateriais do Instituto Militar de Engenharia IME (Rio de Janeiro, Brasil).

3.3.3 Difração de Raio-X (DRX)

A difração de RX foi a ferramenta utilizada para avaliar a cristalinidade do material antes e após o processamento. A cristalinidade influencia as propriedades mecânicas e a bioreabsorção do material após a implantação.

Os filamentos da extrusora, os protótipos da impressora 3D e o PLDLLA em grânulos original do fabricante foram avaliados por difratograma e os efeitos do processamento foram mensurados. Para isso, utilizou-se radiação Cu-K₁, com filtro de Ni, tensão de 40 kV, corrente de 45 mA, varredura entre 10° e 90° (2θ) e passo angular de 0,05° com 2s de contagem por ponto. As medidas foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X do Instituto Militar de Engenharia e no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF, RJ-Brasil)

3.3.4 Prototipagem Rápida por Manufatura Aditiva (FFF)

Para a prototipagem foi usada uma impressora 3D FFF de código aberto. Ela foi capaz de extrusar filamentos de polímero termoplástico através de um bico aquecido com 0,4 mm de diâmetro.

Os parâmetros de impressão foram definidos pelo software de código aberto CURA e a temperatura de extrusão controlada por termistor.

Para avaliar a viabilidade da impressão 3D foram desenhadas placas perfuradas para serem impressas nos testes iniciais (Figura 23).

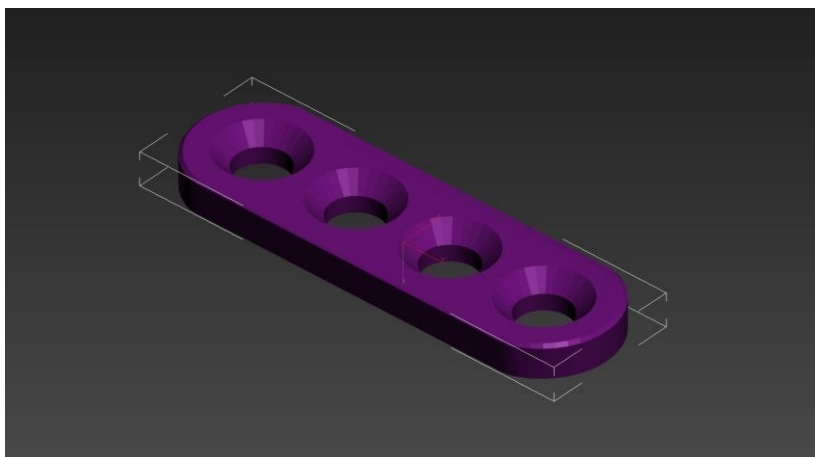


Figura 23- Desenho em CAD do protótipo inicial onde foi avaliada a viabilidade da impressão 3D.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DEFINITIVA DOS FILAMENTOS E CORPOS DE PROVA

Após a definição dos melhores parâmetros de extrusão para o PLDLLA, foram produzidos filamentos definitivos para análise e impressão 3D de corpos de prova do tipo IV com base nas recomendações da norma ASTM D638.

Os corpos de prova e filamentos foram caracterizados quanto às propriedades mecânicas e físicas, conforme descrito a seguir:

3.4.1 Impressão 3D dos Corpos de Prova

A impressão 3D ocorreu pela deposição de sucessivas camadas de PLDLLA fundido a uma temperatura de 215° C e uma taxa de impressão de 5 mm/s. Os protótipos foram impressos com 100% de preenchimento interno e camada dupla no perímetro.

Os corpos de prova foram separados em dois grupos: um grupo em que os corpos de prova eram impressos horizontalmente na mesa de impressão e o outro verticalmente (Figura 24).

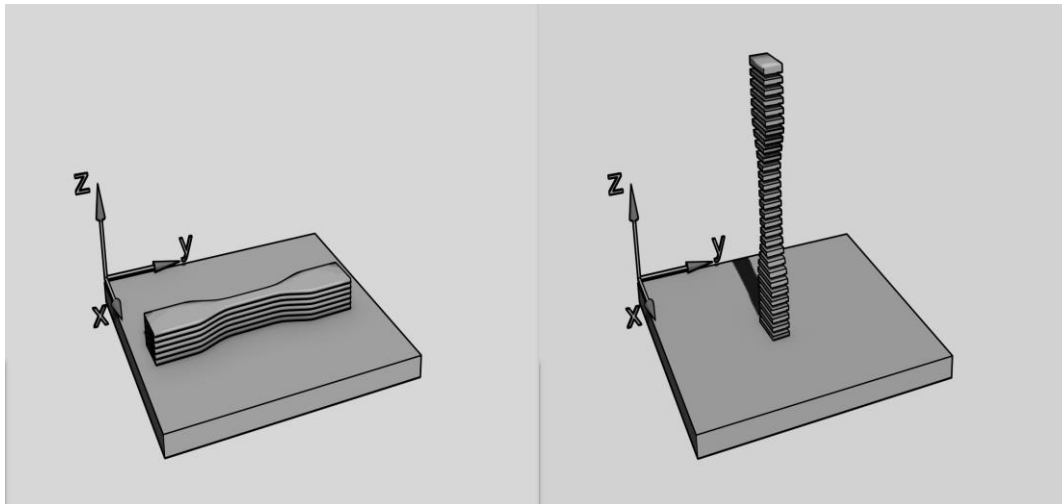


Figura 24- Representação das duas orientações em que os corpos de prova foram impressos e como as camadas foram depositadas.

3.4.2 Degradação *in vitro*

Os corpos de prova impressos foram degradados por 21 dias à 37 °C em solução SBF numa proporção de 5:1. A solução tinha o pH de 7,40 com concentrações de íons semelhantes à do plasma sanguíneo humano ($\text{Na}^+ = 142,0$; $\text{K}^+ = 5,0$; $\text{Ca}^{2+} = 2,5$; $\text{Mg}^{2+} = 1,5$; $\text{Cl}^- = 147,8$; $[\text{HCO}_3]^- = 1,0$; e $\text{SO}_4^{2-} = 0,5$ mM) (Kokubo *et al.*, 1990; Kokubo e Takadama, 2006). Após o tempo de degradação, as amostras foram secas e usadas nos ensaios subsequentes.

3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O material original do fabricante, filamentos e protótipos foram observados no microscópio eletrônico de varredura sem recobrimento com voltagem de aceleração do feixe de 20 kv. As amostras foram analisadas no Laboratório de Microscopia do Departamento de Ciência dos Materiais do IME (Rio de Janeiro, Brasil) com aumentos entre 30 e 500 vezes. Os corpos de

prova foram orientados para permitir a análise de morfologia das superfícies externas e de fratura antes e após a degradação.

3.4.4 Ensaio Mecânico de Tração

O ensaio mecânico de tração dos protótipos foi realizado no Laboratório de Ensaio Mecânicos do Instituto Militar de Engenharia na máquina de ensaio universal (Emic DL 10000; Emic; PR) acoplado ao Tesc software (Emic). Seu objetivo foi avaliar o limite de resistência a fratura dos protótipos impressos antes e após a degradação de acordo com a Norma ASTM D638-10.

3.4.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Difração de Raios-X (DRX)

Os ensaios de DSC e DRX dos filamentos definitivos e dos corpos de prova impressos seguiram as mesmas condições dos ensaios usados na caracterização dos grânulos de PLDLLA e dos perfis de extrusão previamente descritos (item 3.2.2 e 3.2.3). O objetivo foi comparar o grau de cristalinidade e temperaturas de transformação do material original do fabricante, pós extrusão e pós impressão.

3.4.6 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Amostras de PLDLLA original do fabricante, em filamento e após impressão foram diluídas em 3 a 4 gotas de clorofórmio para obtenção de um filme. Essa solução foi vazada sobre uma célula de KBr aguardando a evaporação do clorofórmio. Após obtenção desse filme as amostras foram

analisadas por espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier. Esta caracterização ocorreu na Seção de Engenharia Química do IME (Rio de Janeiro, Brasil) no equipamento Perkin-Elmer 1720X – Infrared Fourier Transform Spectrometer. O objetivo foi determinar os grupos funcionais do material, as moléculas e os grupos de átomos. Os espectros foram coletados à temperatura ambiente com uma resolução nominal de $2,00\text{ cm}^{-1}$ e o número de varreduras foi de 20. Os espectros foram registrados na faixa de $0 - 4500\text{ cm}^{-1}$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 EXTRUSÃO DOS FILAMENTOS

4.1.1 TGA

Tendo em vista as temperaturas de transição e degradação do material foi possível definir os perfis de extrusão para criação dos filamentos. A Figura 25 mostra a temperatura onde ocorre o início de decomposição do material original do fabricante. Ela permitiu criar um teto para o processamento dos filamentos na extrusora.

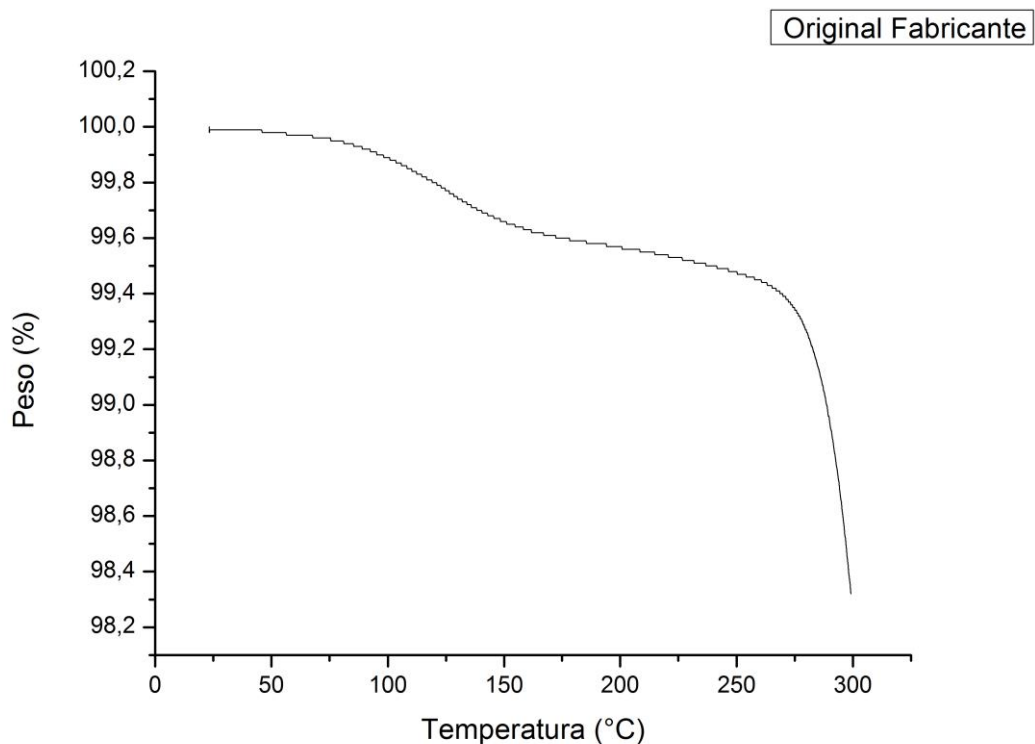


Figura 25 – Curva do decaimento de massa no TGA do material original do fabricante antes dos processamentos.

Como o TGA indicou que o início da degradação do PLA original do fabricante ocorre à 275° C, a temperatura limite dos processamentos na extrusora foi definido em 180°C. Isso garantiu uma margem de segurança nos processamentos para evitar a decomposição do material.

As temperaturas de processamento foram selecionadas com a ajuda dos resultados dos ensaios, mas também foi levado em consideração o aspecto visual das peças e a facilidade com que elas eram processadas tanto na extrusora quanto na impressora 3D.

Em 2003, Chen encontrou valores de degradação próximos em misturas poliméricas de PLA biodegradáveis (315,5-290,3 °C) (Chen *et al.*, 2003). A comparação do TGA entre o material original do fabricante e os perfís de extrusão (Figura 26) mostra que não houve alteração significativa na temperatura de decomposição do material, mesmo após o processamento em extrusora. Um indicativo de que o material não sofreu degradação durante os processamentos e que a temperatura limite foi suficiente para evitá-lo.

Observa-se na faixa de temperatura próximo de 60°C até 100 °C uma modificação na linha base provavelmente devido ao vestígio de solventes provenientes da síntese e/ou água retida na amostra já que se trata de um material hidrofílico (Lim *et al.*, 2008).

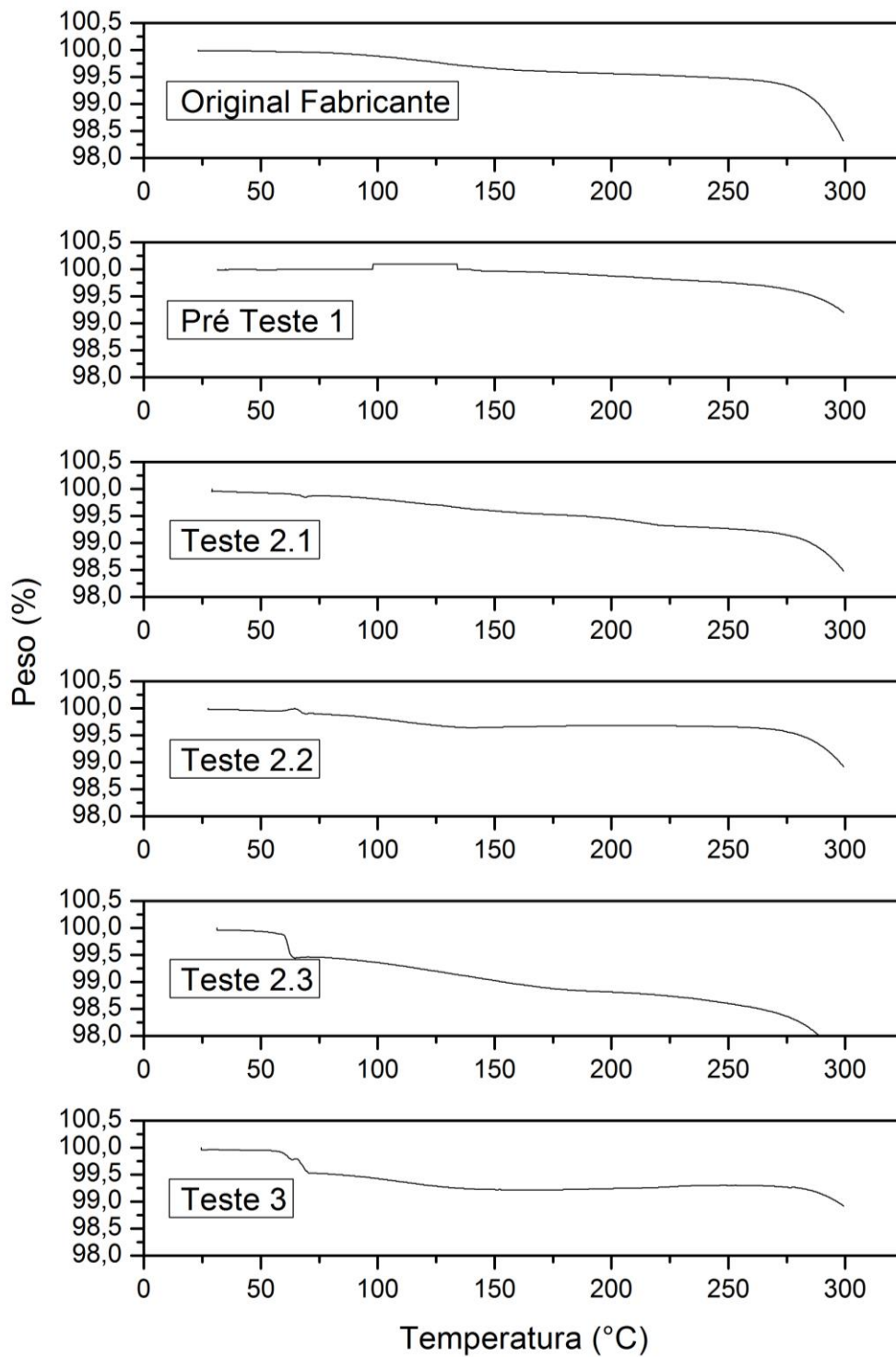


Figura 26 - Curva do decaimento de massa no TGA do material original do fabricante e dos filamentos processados com diferentes perfis de extrusão.

Os perfís de extrusão foram obtidos com a variação das temperaturas nas zonas de processamento do equipamento de forma que facilitasse a conformação dos filamentos e evitasse a degradação. A dosagem do alimentador (RPM), a velocidade do parafuso (RPM) e o torque (N.m) no equipamento também variaram entre os perfís (Figura 27) .

A dosagem do alimentador define o volume de material para as zonas iniciais do equipamento. A velocidade de parafuso e o torque têm influência na taxa de cisalhamento e na tensão de cisalhamento que o equipamento aplica no material.

	DOSAGEM (rpm)	VELOCIDADE (rpm)	TORQUE (N.m)	SECAGEM	ZONAS (°C)										
					1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Cabeçote
PRÉ TESTE 1	4	60	50	0	80	90	100	100	100	100	110	110	120	140	150
TESTE 2.1	3	50	60	55°C/24 horas	90	120	140	145	145	150	155	155	160	160	180
TESTE 2.2	3	50	50	55°C/24 horas	90	120	140	145	145	150	155	155	160	160	180
TESTE 2.3	Equip. Desligado	Equip. Desligado	Equip. Desligado	55°C/24 horas	90	120	140	145	145	150	155	155	160	160	180
TESTE 3	3	50	40	55°C/24 horas	90	120	140	145	145	155	155	155	155	160	160

Figura 27- Perfís de extrusão usados para fabricar os filamentos.

A análise permite perceber a diferença entre material original do fabricante e cada filamento processado com os diferentes perfís (Figura 28 e Figura 29). Tomando como base o aspecto visual e os perfís de extrusão, observa-se que os filamentos mais opacos (pré-teste 1, teste 2.1) foram submetidos a um cisalhamento maior (velocidade do parafuso RPM ou torque N.m).

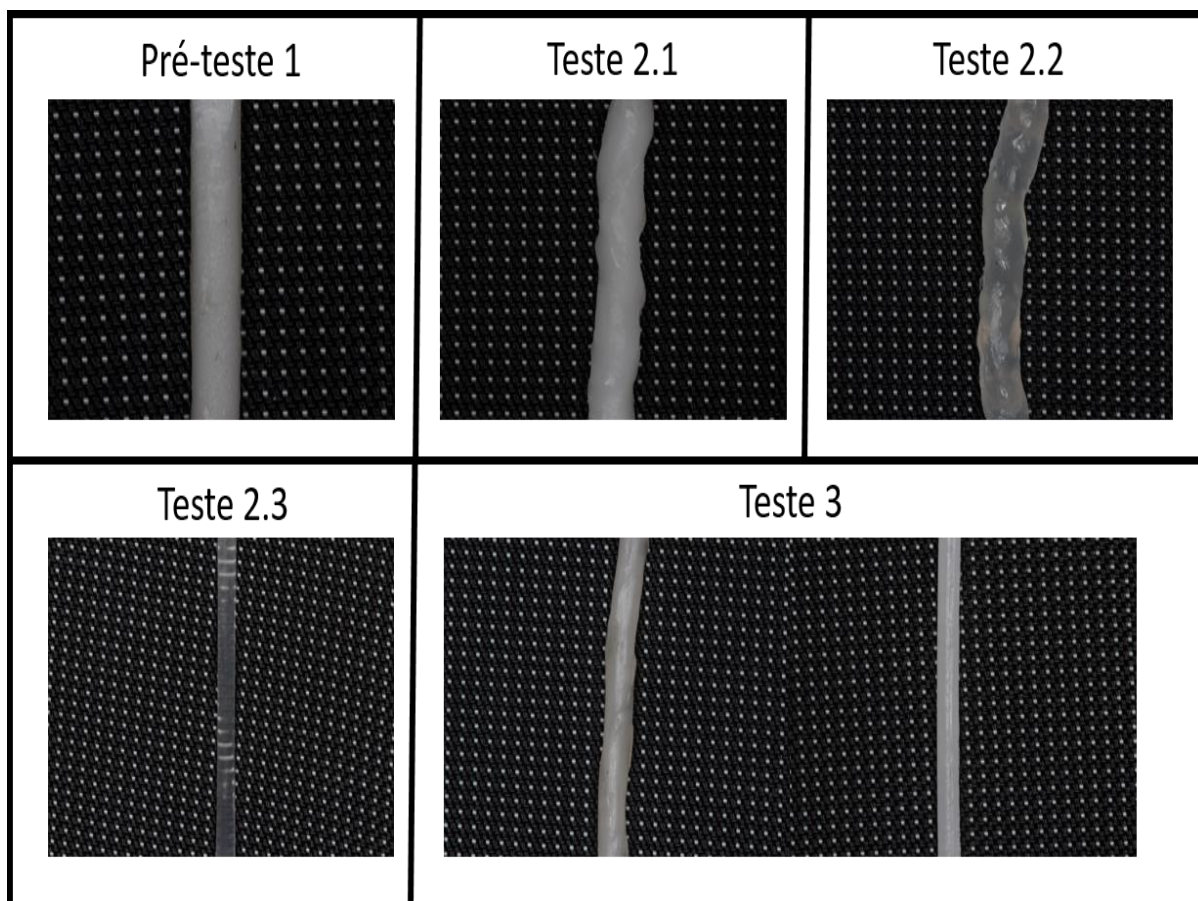


Figura 28 – Aspecto visual dos filamentos provenientes dos diferentes perfis de extrusão.



Figura 29 – Aspecto visual do material original do fabricante antes do processamento.

4.1.2 DRX

Os difratogramas mostraram que a extrusão tornou o material mais amorfo em todos os perfis, com exceção do “pré teste 1” onde se utilizou um velocidade maior no parafuso (Figura 30). Este resultado sugere que um cisalhamento mais elevado pode alterar a cristalinidade do material. Observa-se também uma mudança no parâmetro de rede do material, indicando que o PLA pode ter apresentado transformação de fase cristalina após o processamento (Kalish *et al.*, 2011).

Esse resultado corrobora os trabalhos que indicam que as taxas elevadas de cisalhamento e/ou tensões elevadas de cisalhamento influenciam na cristalinidade do PLA (Figura 14) (Ghosh *et al.*, 2007).

O aumento da cristalinidade pode ser facilitada pela redução da massa molar que favorece a organização das cadeias ou pela cristalização induzida por tensão, em que a nucleação e o crescimento dos cristais são supostamente função do desemaranhamento e orientação do fluido durante o processamento (Guo e Narh, 2002; Wang *et al.*, 2011).

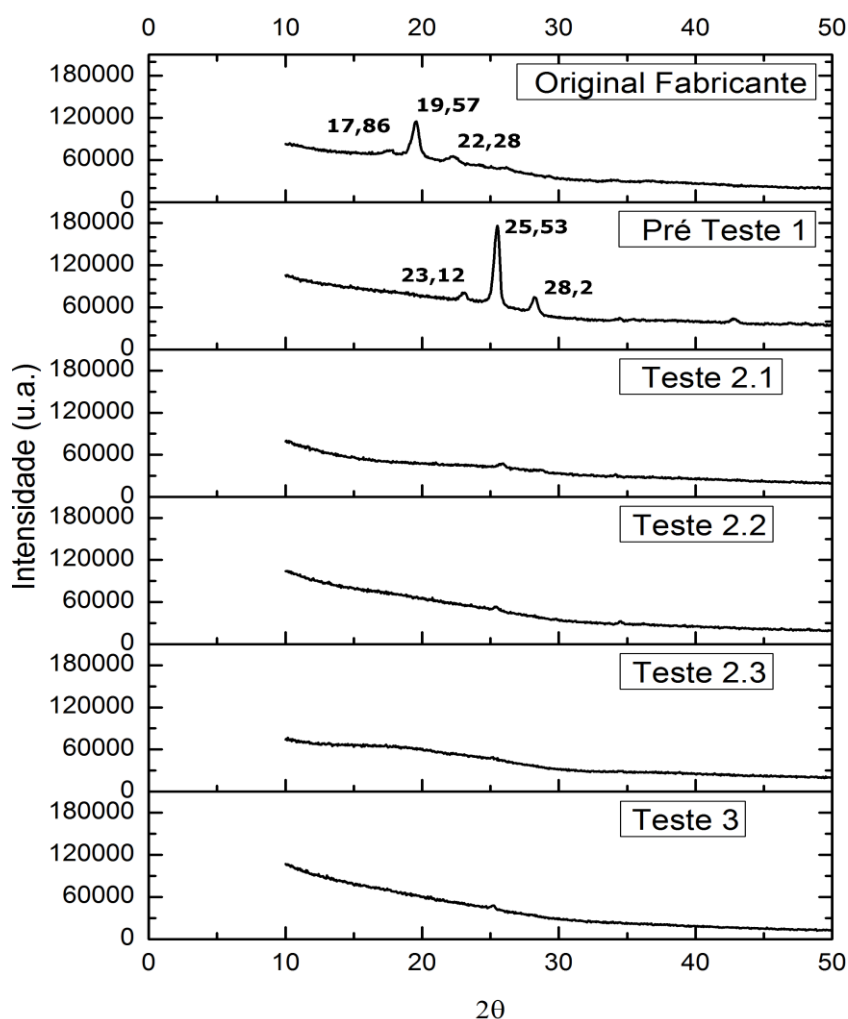


Figura 30 – DRX do material original do fabricante e dos filamentos produzidos com diferentes perfis de extrusão.

Embora o DRX possa não tenha sensibilidade para pequenos domínios cristalino em um material polimérico, o ensaio demonstrou que de uma forma geral a extrusão tornou o material mais amorfo (Mano et al., 2004; Wang et al., 2011).

Objetivando um filamento mais amorfo, optou-se por perfis que não apresentassem cristalinidade no DRX. Essa escolha se respaldou na hipótese que um material amorfo teria uma degradação mais uniforme e poderia promover reabsorção concomitantemente à neoformação óssea sem que o

dispositivo se despedaçasse. A contrapartida seria a perda de resistência mecânica. (Middleton e Tipton, 2000).

A transformação do material original do fabricante cristalino em um filamento amorfo foi causada por elevadas taxas de resfriamentos durante o processamento. A cinética de cristalização do PLA é lenta e no caso do PLDLLA 70/30 a proporção de isômeros dificulta ainda mais a organização das cadeias em um arranjo cristalino (Miyata e Masuko, 1998; Mano *et al.*, 2004).

4.1.3 DSC

Nas curva do DSC observou-se que os filamentos com aspecto mais opaco (pré teste 1 e teste 2.1) apresentaram maior variação de entalpia ($\Delta H < 0$) do que os mais translúcidos durante a mudança de fase na temperatura de fusão (Figura 31). Isso sugere que o processamento com taxas maiores de cisalhamento pode ter induzido a formação de domínios cristalinos no material ou até mesmo a reticulação do mesmo.

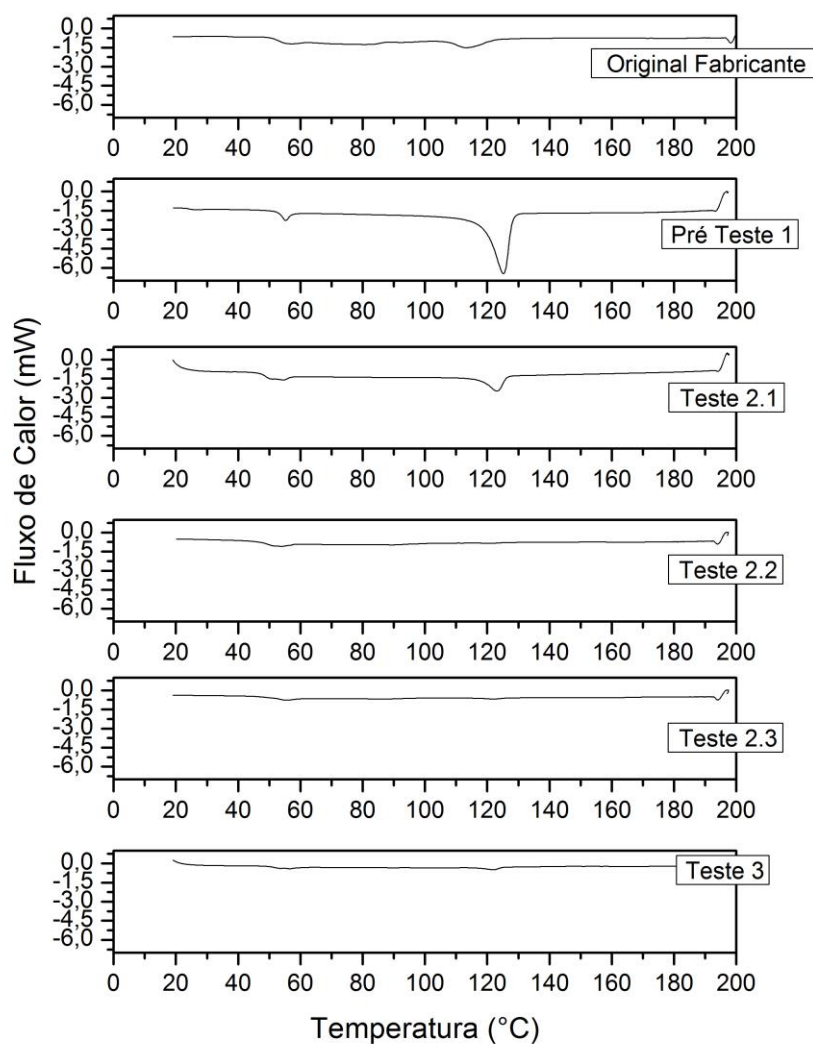


Figura 31 – Calorimetria diferencial de varredura do material original do fabricante e dos filamentos processados com diferentes parâmetros de extrusão.

Os filamentos 2.2, 2.3 e 3 apresentaram menor cristalinidade em relação aos perfis pré-teste 1 e teste 2.1. Entretanto a escolha pelo melhor perfil de extrusão para criação dos filamentos se baseou não só na cristalinidade do filamento, mas também na facilidade com que o mesmo era processado.

Para a criação de filamentos com diâmetro constante é necessário que o mesmo possa ser tracionado após a saída do cabeçote sem se romper. O tracionamento com força constante à medida que o polímero é extrusado é importante para manter o diâmetro necessário do fio. Caso a velocidade de tracionamento seja maior do que a dosagem de material extrusado, o

diâmetro do fio diminui. Sendo assim, mesmo com uma matriz de extrusão com 3 mm de diâmetro é possível obter filamentos com diâmetro menor. Para isso é necessário aumentar a velocidade de tracionamento em relação a dosagem de material da extrusora. (Figura 32).



Figura 32 – Filamento sendo tracionado da extrusora.

4.1.4 MEV

Amostras dos filamentos foram analisadas no MEV para avaliar a morfologia das superfícies externas e de fratura (Figura 33). Os filamentos que obtiveram os melhores resultados tanto no MEV quanto no aspecto visual foram os filamentos teste 2.3 e teste 3. O teste 2.3 não foi levado em consideração porque foi obtido como resto de processamento com o equipamento desligado.

Os resultados mais desfavoráveis foram observados nas superfícies dos filamentos pré-teste 1 (Figura 33A), teste 2.1(Figura 33B) e teste 2.2 (Figura 33C).

Nos filamentos pré-teste 1 e teste 2.1 foi possível perceber que as deformações nas superfícies se estendem à parte interna do filamento (Figura 34). Neles foram usados maiores torques e velocidades de parafuso no processamento.

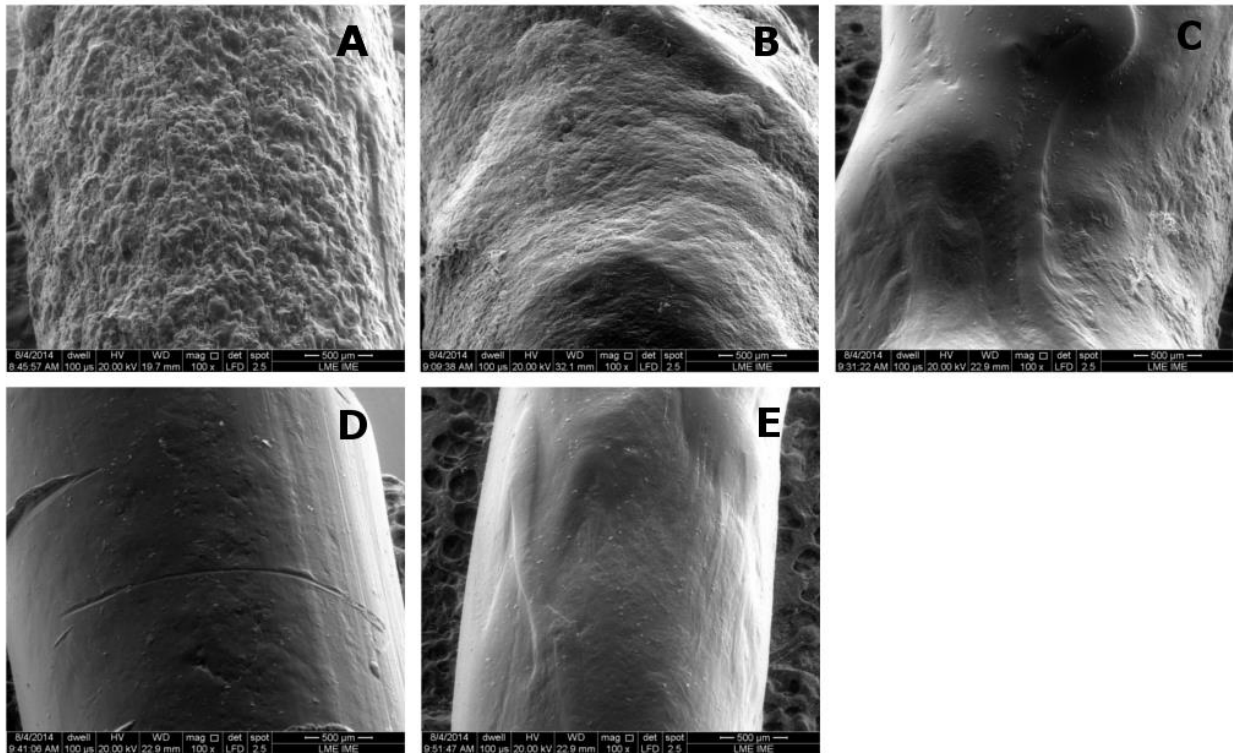


Figura 33 - Superfície externa dos filamentos com o aumento de 100X. Pré-teste 1(A), Teste 2.1(B), Teste 2.2(C), Teste 2.3(D) e Teste 3(E).

Nas Figura 33A e B é possível ver as superfícies dos filamento com aspecto irregular periódico conhecido como fratura do fundido. Esse fenômeno é identificado pela presença de irregularidades periódicas na superfície do extrusado e pode se manifestar de diferentes maneiras. O padrão mais comum é conhecido como “pele de tubarão” (Figura 33 A). Durante a extrusão, quando o cisalhamento entre o fluido e as paredes do equipamento excede um certo valor, o polímero fundido exibe uma instabilidade no fluxo (Jazrawi *et al.*, 2013).

Em 2015, Pettas usou simulações computacionais para modelar o comportamento do fluido submetido a perturbações na saída da matriz e encontrou um comportamento similar a teoria de Cogswell de 1977 (Cogswell, 1977; Pettas *et*

al., 2015). Na Figura 13 é possível ver a representação da instabilidade no extrusado com base na teoria de ambos autores.

Neste trabalho foram observadas a mesma relação entre níveis maiores de cisalhamento com o aparecimento de instabilidades no extrusado. Observa-se nos filamentos pré-teste 1 e teste 2.1 (Figura 33A e B Figura 34A e B) que as irregularidades no extrusado não se limitam à superfície, mas se estendem em toda estrutura da peça. Nos dois processamentos utilizou-se taxas maiores de cisalhamento (maior velocidade do parafuso 60 RPM) ou uma tensão maior de cisalhamento (torque de 60 N.m).

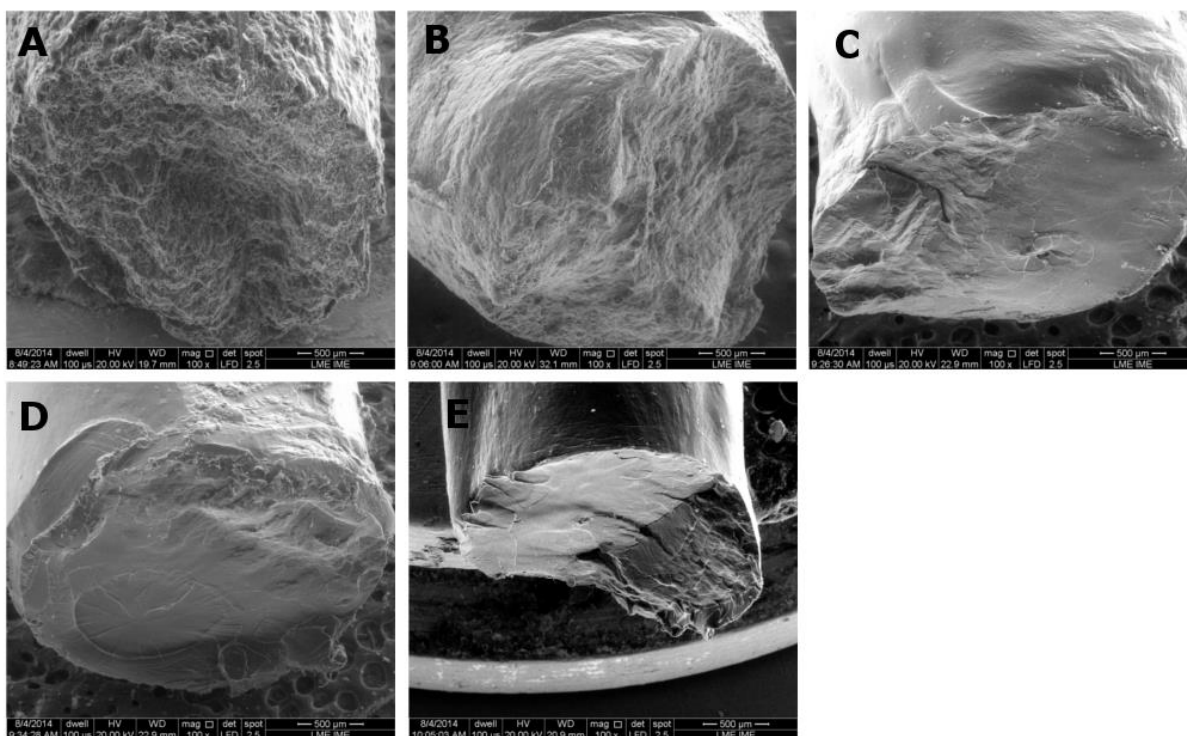


Figura 34 – Superfície de fratura dos filamentos com aumento de 100X. Pré-teste 1(A), Teste 2.1(B), Teste 2.2(C), Teste 2.3(D) e Teste 3(E).

Em termos práticos a solução para reduzir a instabilidade foi reduzir a velocidade do parafuso e aumentar as temperaturas das zonas intermediárias. A

consequência disso foi a redução do torque no equipamento que diminuiu o cisalhamento e conseqüentemente a instabilidade.

Em termos de processabilidade o aumento excessivo da temperatura nas zonas finais de processamento, embora reduzisse a instabilidade no extrudado dificultava a criação de um filamento com diâmetro constante e adequado para uso na impressora 3D. Sendo assim, o perfil que permitiu a criação dos melhores filamentos foi o perfil teste 3 com a velocidade do parafuso reduzida, temperaturas maiores nas zonas intermediárias da extrusora e temperaturas menores nas zonas finais (Figura 27).

Jazrawi *et al.* utilizaram reômetro para estudar as deformidades no processamento do PLA e da policoprolactona (PCL). Eles observaram que quando a temperatura era aumentada de 200 à 220 graus Celsius não se observavam distorções mesmo com taxas elevadas de cisalhamento (Jazrawi *et al.*, 2013). Usar essas temperaturas no processamento de um mono filamento para impressão 3D é uma tarefa difícil já que o mesmo envolve a necessidade de tolerância dimensional do filamento ao longo do comprimento, diferente do reômetro.

Jazrawi *et al.* também demonstraram que a adição de 0,5 wt% de PCL no PLA funciona como um plastificante. Ele reduz o cisalhamento e conseqüentemente as deformações no extrusado. Entretanto, o efeito dessa adição nas propriedades mecânicas e degradação não foi relatado. Outro resultado obtido foi que a taxa de cisalhamento crítica para o início da fratura do extrusado é inversamente proporcional ao diâmetro da matriz de extrusão (Jazrawi *et al.*, 2013). Esse resultado indica que o diâmetro da matriz no cabeçote da extrusora deve ser próximo do diâmetro desejado para o filamento.

4.2 IMPRESSAO 3D

4.2.1 PROPRIEDADES MECÂNICAS E PARÂMETROS DE IMPRESSÃO

Para o sucesso da impressão 3D dos corpos de prova foi necessário a configuração de um perfil de impressão específico para o PLDLLA. O principal

desafio da impressão foi usar filamentos com pouca tolerância dimensional. Para contornar essa imperfeição nos filamentos, a cada impressão o filamento era medido e se utilizava um diâmetro menor do que o verdadeiro no software. Isso evitava que a impressora injetasse menor volume de material do que o necessário quando o diâmetro do fio diminuísse muito. O efeito colateral desse tipo de manobra foi o surgimento de rebarbas em alguns corpos de prova provenientes de excesso de material injetado (Figura 35).



Figura 35 – Corpo de prova após a impressão 3D com rebarba de material devido a inconsistência no diâmetro do filamento.

Outro ponto importante foi o ajuste da velocidade de impressão (mm/s). Quanto mais alta a velocidade de impressão maior será a taxa de cisalhamento do material durante o processamento. Sendo assim, altas velocidades de impressão tenderiam a reduzir a viscosidade do polímero em materiais onde as cadeias se orientam a favor do fluxo (fluido não newtoniano).

Neste trabalho, em algumas ocasiões durante a impressão do PLDLLA observou-se que o polímero escoava sem controle pela ponta de impressão e esse comportamento cessava quando a velocidade de impressão era diminuída.

Cooper-White e Mackayl observaram que o PLLA de alta massa molar pode se comportar como fluido não newtoniano (Cooper-White e Mackay, 1999). Sendo assim é possível especular que o PLDLLA tenha apresentado esse comportamento durante a impressão com velocidade mais elevada.

A impressão dos corpos de prova foi bem-sucedida quando a velocidade de impressão foi reduzida para 5 mm/s. Isso sugere que a redução do cisalhamento pela diminuição da velocidade de impressão pode ter colaborado para manter o material com uma viscosidade mais alta, que permitiu a deposição de camadas contínuas e consistentes.

Tendo em vista que uma alteração de 10 °C no PLA pode implicar em mudanças de até 2/3 na viscosidade, neste trabalho a viscosidade ideal do PLDLLA durante a impressão foi obtida variando a temperatura lentamente de 2 em 2 graus (Cooper-White e Mackay, 1999).

Uma viscosidade ótima deve garantir: uma boa soldabilidade entre camadas, a impressão de camadas contínuas e evitar que material escoe espontaneamente pelo bico de impressão deixando material em áreas indesejadas.

Para o presente trabalho foi usada velocidade de impressão de 5 mm/s e temperatura de 215 °C. Entretanto, dependendo da geometria do objeto o perfil de impressão pode ser alterado para aumentar a produtividade.

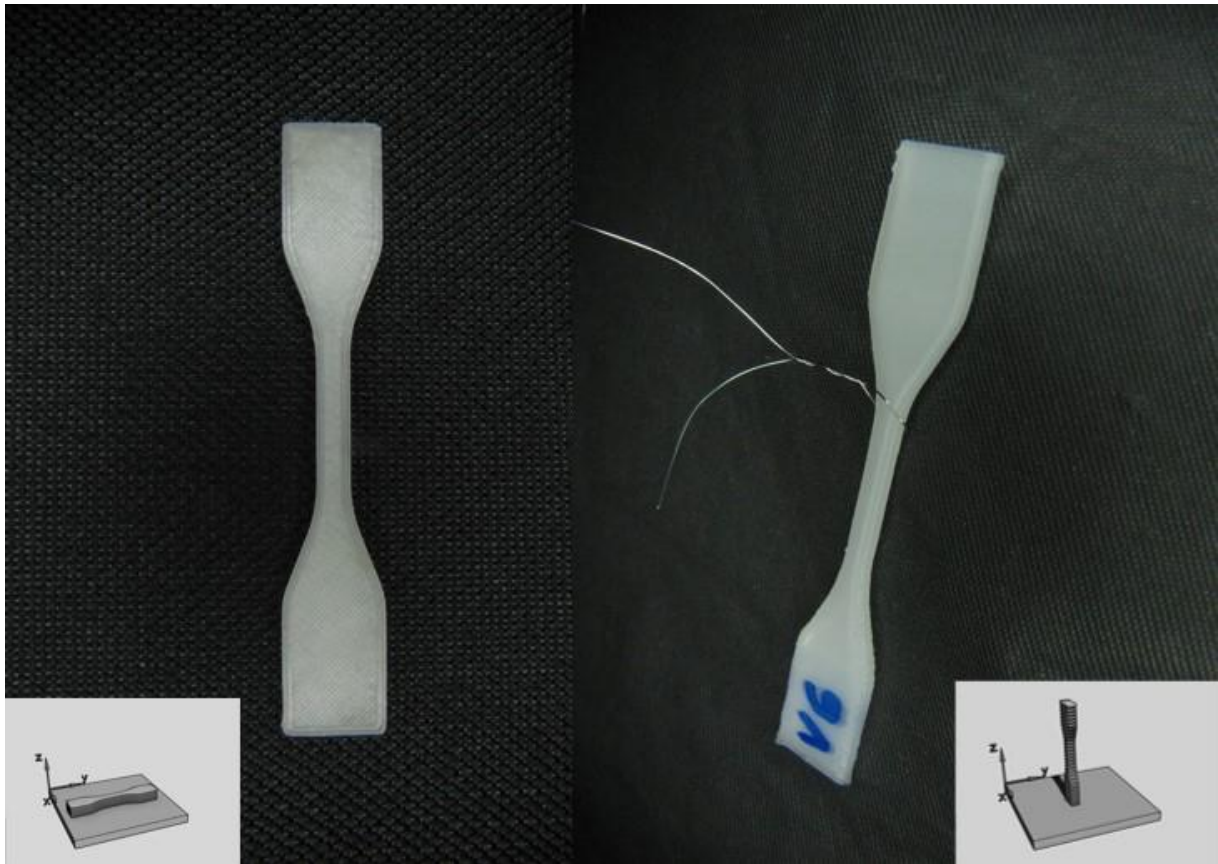


Figura 36 – Corpos de prova finais impressos verticalmente e horizontalmente na mesa de impressão prontos para o ensaio mecânico.

No presente trabalho a impressão dos corpos de prova foi feita em duas orientações para avaliar a influência da anisotropia na impressão 3D com PLDLLA (Figura 36).

Os corpos de prova impressos na horizontal com o longo eixo paralelo à superfície de impressão apresentaram resistência mecânica maior do que os corpos de prova impressos verticalmente com o longo eixo perpendicular à superfície de impressão (Figura 37).

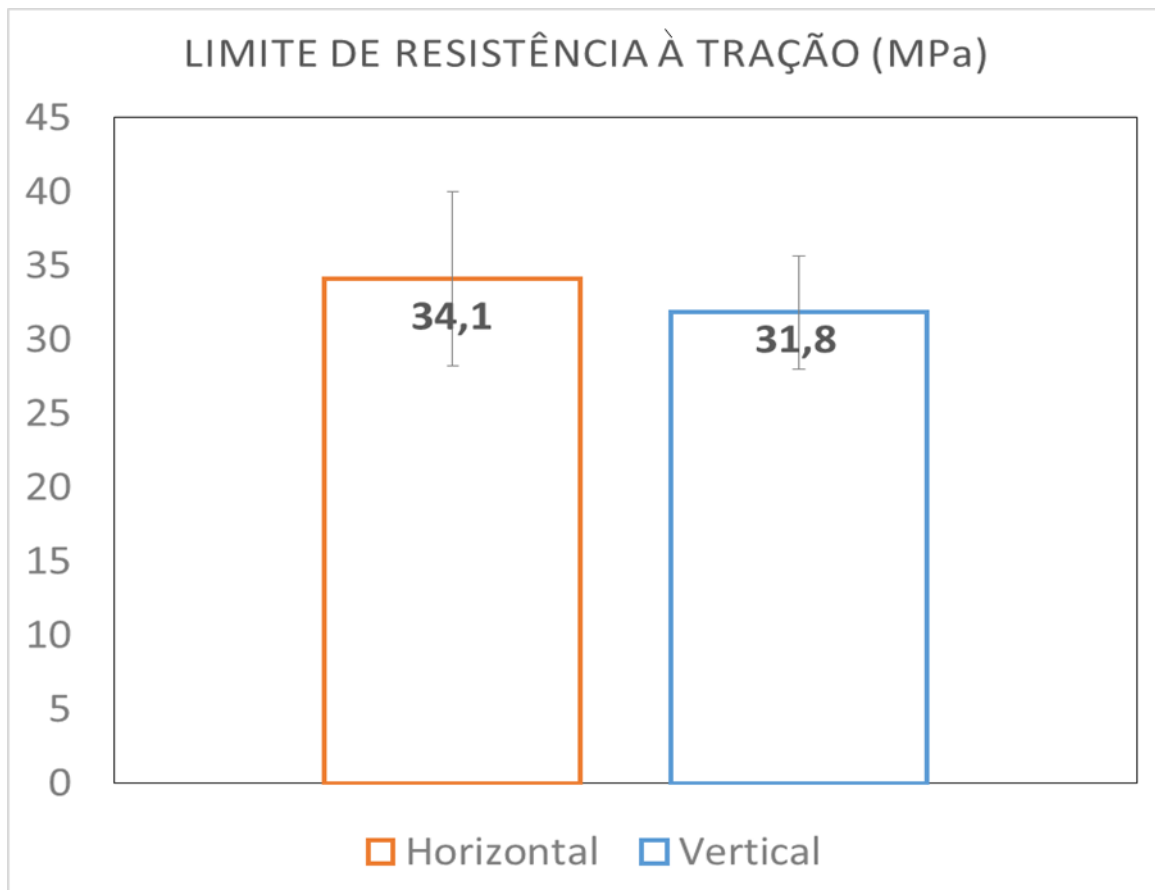


Figura 37 – Limite de resistência à tração dos corpos de prova na norma ASTM D638-10.

No ensaio de tração onde o corpo de prova era tracionado no mesmo sentido da deposição de camadas a resistência mecânica foi maior. Isso por que para ocorrer a falha era necessário romper os filamentos e não descolar camadas (Figura 37).

Normalmente a impressão 3D FFF deixa os objetos com resistência mecânica menor do que objetos injetados ou usinados (Ahn, S. H. *et al.*, 2002; Anna e Selçuk, 2003; Oxman *et al.*, 2012; Shaffer *et al.*, 2014). É possível encontrar na literatura diferenças de 10% à 73% entre peças injetadas e impressas via FFF (Ahn, S.-H. *et al.*, 2002). É possível que outra técnica de impressão como a sinterização seletiva a LASER - SLS possa criar uma interface mais homogênea entre as camadas e reduzir esse efeito.

A causa da anisotropia tem relação com o princípio de deposição de camadas da impressão 3D FFF. A soldabilidade pobre entre as camadas do objeto

cria defeitos concentradores de tensão, sendo assim quando o corpo de prova é ensaiado perpendicular a deposição de camadas a resistência mecânica é menor.

A análise no MEV dos corpos de prova impressos foi possível observar a deposição de camadas e os defeitos presentes entre as camadas (Figura 38).

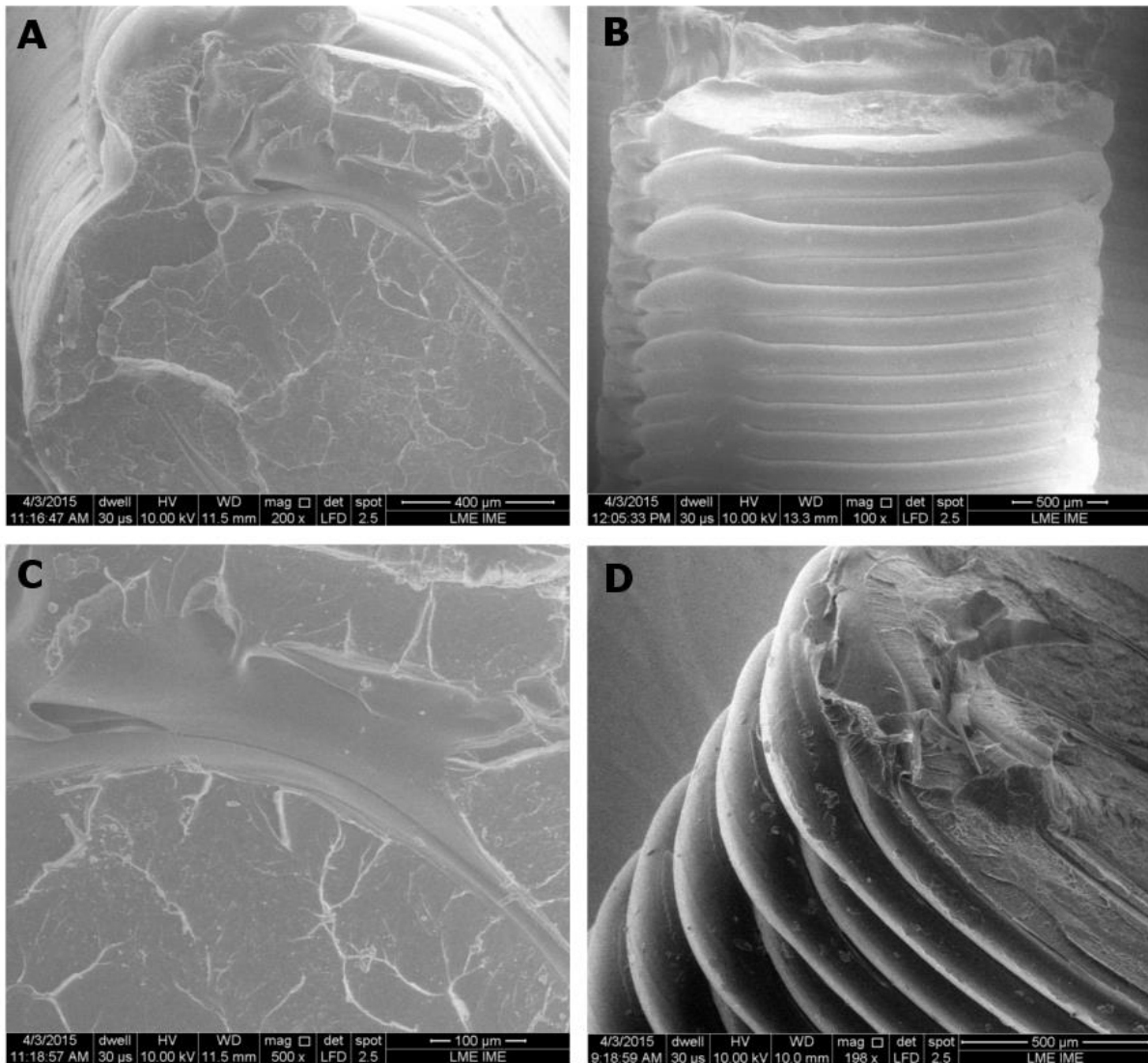


Figura 38 – (A) Superfície de fratura do corpo de prova impresso verticalmente com a presença de defeito entre camadas; (B) Superfície externa do corpo de prova evidenciando o empilhamento entre as camadas; (C) Aumento no defeito da superfície de fratura onde não houve fusão entre as camadas dando origem a um vazio dentro da peça; (D) Superfície externa do corpo de prova evidenciando o empilhamento entre as camadas e a superfície de fratura.

Um objetivo da impressão 3D é obter produtos com resistência mecânica próxima a de peças injetadas ou usinadas. Para isso é necessário aumentar a resistência intercamada.

Shaffer *et al.* usaram a radiação ionizante como pós tratamento de impressão para reticular o polímero e aumentar a resistência ao descolamento das camadas (Shaffer *et al.*, 2014). Entretanto, o efeito da reticulação no processo de bioreabsorção do PLA ainda é pouco conhecido.

O uso do vapor de solventes em câmaras fechadas tem excelente efeito no polimento superficial e adoçamento de ângulos agudos onde existe concentração de tensão. Entretanto a previsibilidade da técnica pode ser difícil quando comparada ao polimento em tambor com abrasivos (Zinniel, 2014; Boschetto e Bottini, 2015).

Um polimento via abrasão ou solvente poderia diminuir a possibilidade de nucleação de trinca, já que reduz os defeitos na superfície e o efeito de degrau causado pela deposição de camadas (Figura 39).

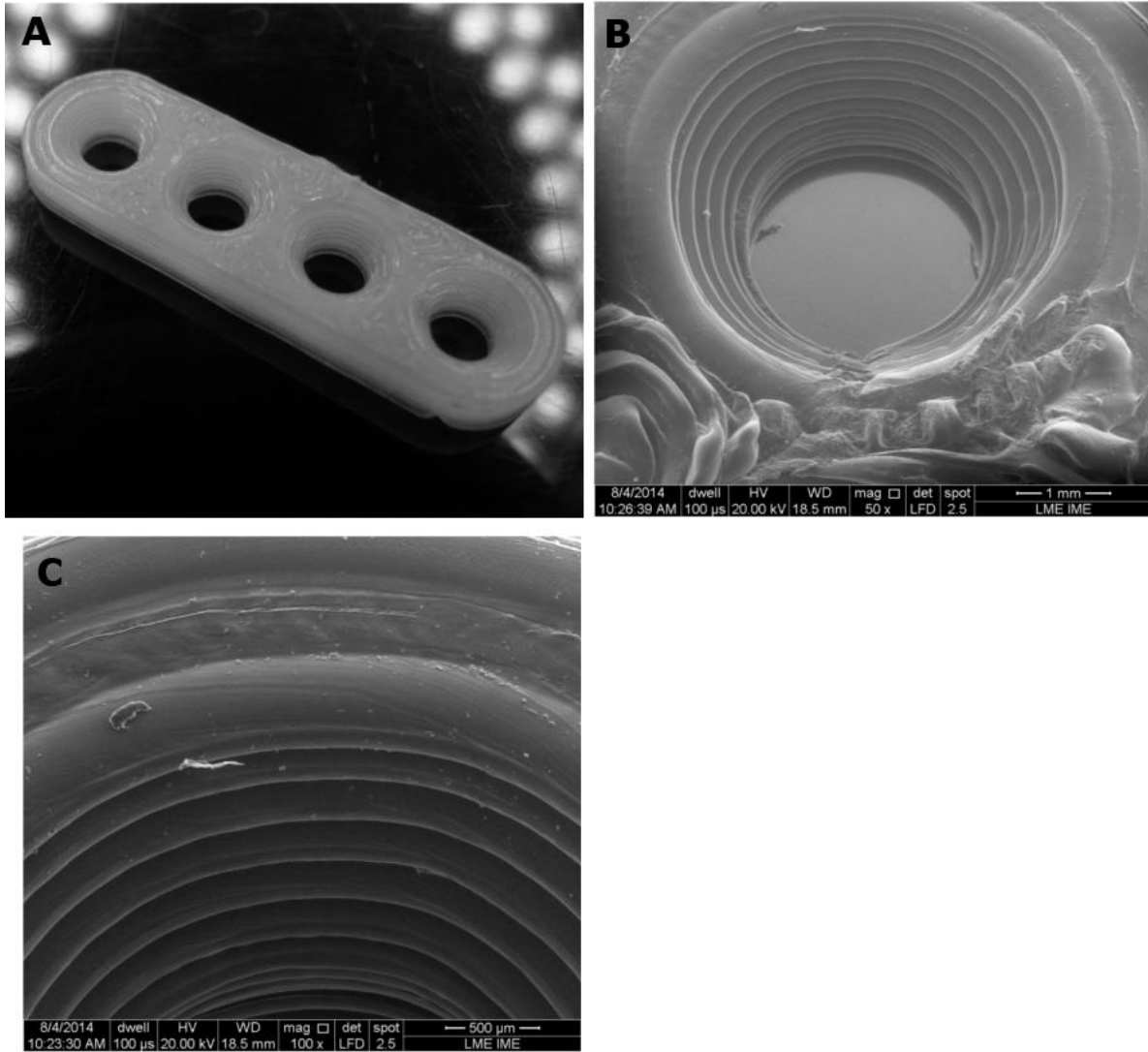


Figura 39 – Placa impressa contendo cavidades para passagem dos parafusos de fixação e o efeito em degrau causado pela deposição de camadas.

Na Figura 40 vemos a superfície de fratura do corpo de prova impresso horizontalmente onde ensaio mecânico de tração foi feito perpendicular ao sentido da deposição de camadas. Nesta figura observa-se um ponto de nucleação de trinca com aspecto de deformação plástica pela formação de fibrilas e a presença de vazios. Em outras áreas da fratura observa-se a morfologia da superfície lisa com características típicas de clivagem.

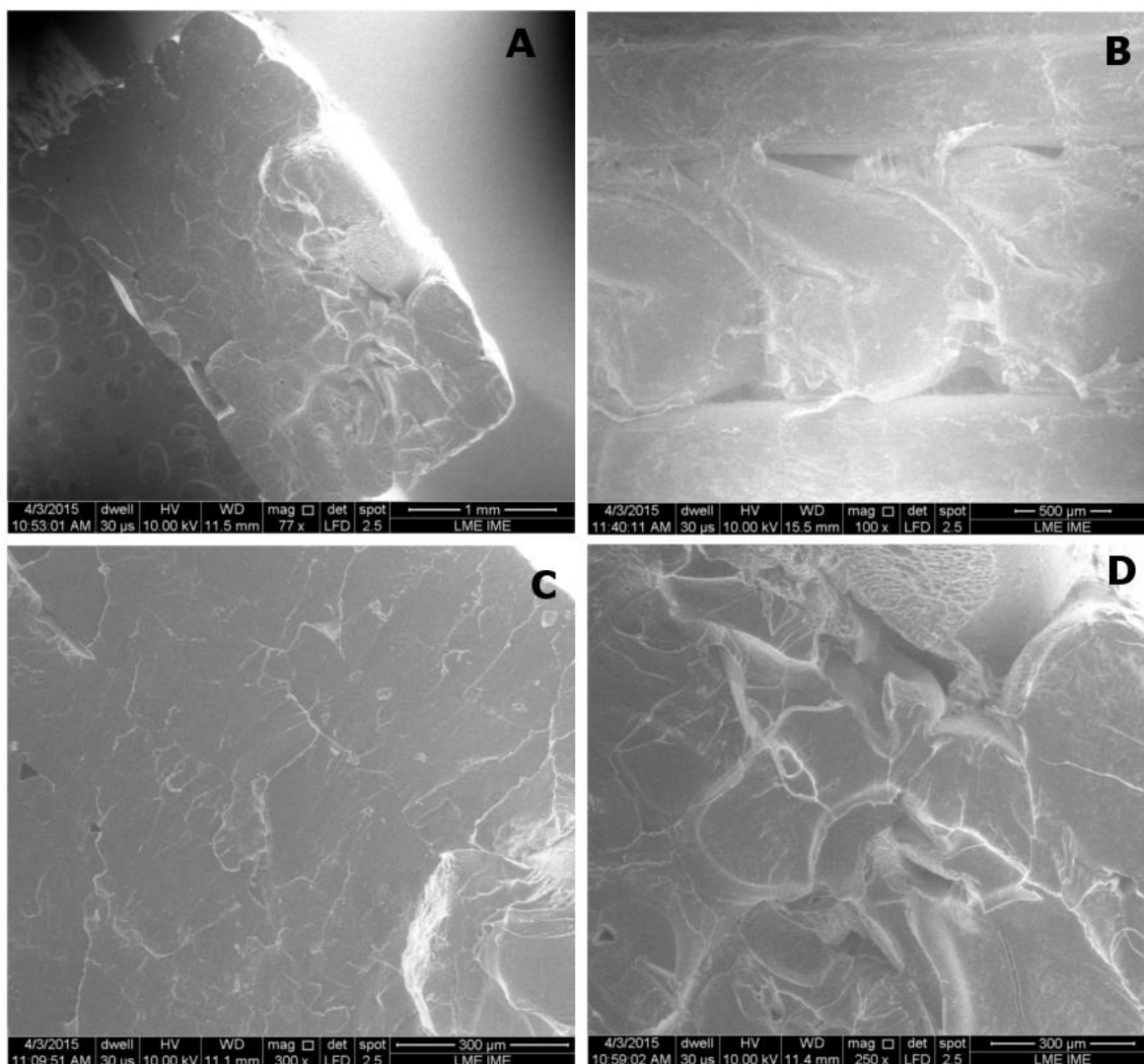


Figura 40 – (A) Superfície de fratura do corpo de prova impresso horizontalmente evidenciando áreas de fusão completa e incompleta entre os filamentos; (B) Superfície externa do corpos de prova evidenciando defeitos durante o preenchimento interno da peça; (C) Aumento na superfície de fratura mostra um aspecto de fratura frágil em clivagem com as camadas fusionadas; (D) Aumento na superfície de fratura onde houve a nucleação de trinca com aspecto de deformação plástica em alguns sítios e defeitos entre as camadas.

Existem inúmeros parâmetros no processo de impressão 3D que influenciam nas propriedades mecânicas da peça:

Guessasma et al. usaram microtomografia para analisar os defeitos internos e constatou que a orientação das peças impressas em 45° em relação a mesa de impressão reduz a quantidade de defeitos internos (Guessasma *et al.*, 2015).

Esse resultado corrobora com o Ciurana *et al.* que também demonstrou a redução dos vazios internos em peças impressas com 45° graus (De Ciurana et al., 2013). Entretanto, dependendo da geometria do objeto, a liberdade de orientação na mesa de impressão é limitada pela geração de material de suporte e a dificuldade de remoção do mesmo.

Outro dado importante está relacionado com a espessura das camadas. Objetos impressos com camadas mais grossas apresentam maior resistência mecânica (De Ciurana *et al.*, 2013). Isso reforça que a quantidade de vazios entre as camadas são responsáveis pela anisotropia na impressão 3D FFF.

Sendo assim, o aumento da espessura das camadas como parâmetro de impressão deve ser considerado quando se deseja maior resistência mecânica. Em contrapartida, camadas mais espessas reduzem o nível de detalhamento das peças e seu uso deve ser feito de acordo com a aplicação.

Para esse trabalho foram usadas camadas de 0,15 mm que permite a impressão com alto nível de detalhamento. Sendo assim seria possível aumentar a espessura de camadas para melhorar as propriedades mecânicas.

Uma boa adesão entre camadas está relacionada também com a viscosidade do polímero durante a deposição. Neste trabalho não foi possível aferir o cisalhamento e a viscosidade do PLDLLA durante a impressão, mas esse dado seria importante para obter um controle melhor do processamento. A impressão em diferentes temperaturas, cruzando o cisalhamento (velocidade de impressão), viscosidade e a resistência mecânica dos corpos de prova permitiria entender com mais profundidade a influência dos parâmetros de impressão nas propriedades da peça final.

A impressão 3D em uma faixa de temperatura onde a viscosidade varia linearmente com o cisalhamento sugere maior facilidade para confecção de um perfil de impressão adequado. Cooper-White e Mackay mostraram que à 200° C o PLLA de baixa massa molar se comporta como um fluido newtoniano em uma ampla faixa de cisalhamento, já o de alta massa molar se comporta como um fluido não-newtoniano (Cooper-White e Mackay, 1999).

4.2.2 CRISTALINIDADE E TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

No difratograma da Figura 41 observa-se a mudança do material original do fabricante cristalino para um corpo de prova impresso amorfo. Essa alteração ocorreu devido à alta taxa de resfriamento utilizada durante a impressão dos corpos de prova. Assim como no processamento dos filamentos é necessário utilizar resfriamento na saída do polímero para garantir que a camada impressa esteja sólida antes da deposição da camada seguinte. A consequência desse resfriamento brusco é a transformação em uma estrutura amorfa, graças a cinética lenta de cristalização do PLA (Miyata e Masuko, 1998; Mano *et al.*, 2004).

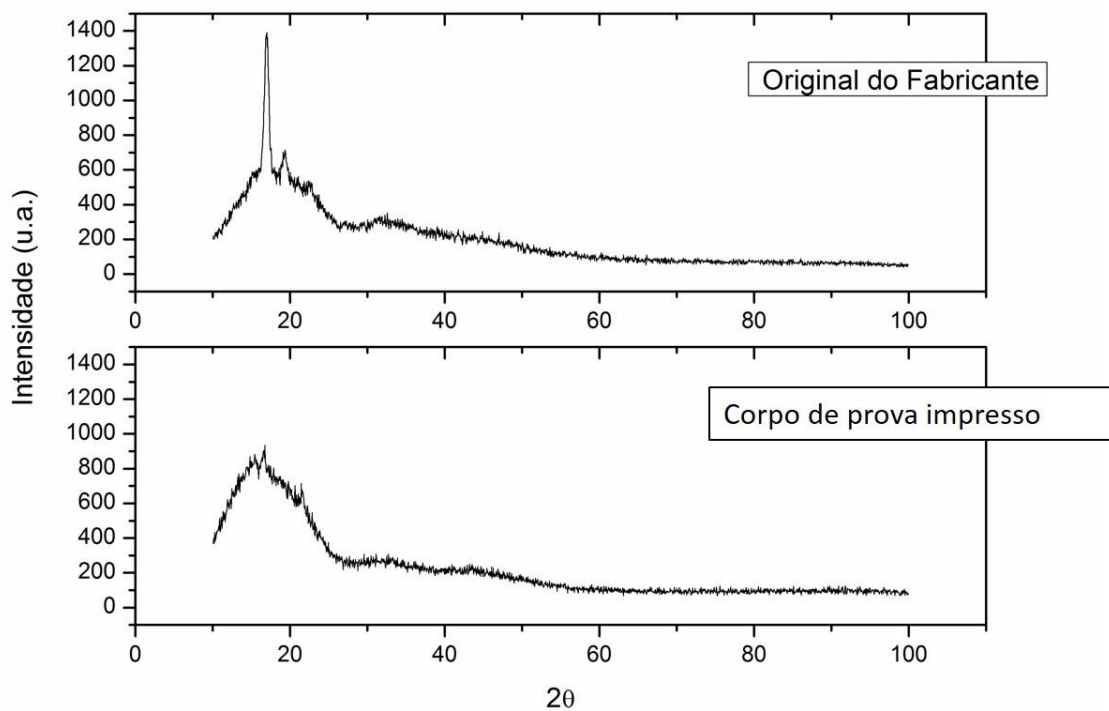


Figura 41 – DRX do material original do fabricante e do corpo de prova impresso evidenciando a perda de cristalinidade após os processamentos.

Na Figura 42 e Tabela 7 são mostrados os resultados da calorimetria diferencial de varredura do material original do fabricante, passando pelo filamento teste 3 e após a impressão 3D do corpo de prova.

As curvas mostram que mesmo com o ensaio de DRX indicando que o material se tornou amorfo após o processamento é possível identificar presença da transformação de fase condizente com a temperatura de fusão do PLDLLA tanto no filamento quanto no corpo de prova (Coimbra *et al.*, 2008). Isso sugere que existe um grau diferente de organização nas cadeias do material, mas que não pôde ser identificado pelo DRX. Essa organização das cadeias pode ser alguma cristalinidade ou mesmo uma reticulação do material. O fato da temperatura de fusão ser próxima da relatada na literatura para o PLA não descarta a possibilidade de uma reticulação no material. Em caso de reticulação, os efeitos do arranjo molecular nas propriedades de biocompatibilidade e degradação devem ser avaliados.

Tabela 7 – Temperaturas de transição do material original do fabricante, filamento definitivo e corpo de prova após cada processamento.

AMOSTRA	T_g [°C]	T_m [°C]
Original fabricante	56,75	113,57
Filamento teste 3	53,75/56,45	122,13
CP Impresso	56,43/59,83	129,72

Quynh *et al.* usaram agentes reticulantes e radiação ionizante para avaliar a influência nas propriedades do PLLA e PDLA. Eles mostraram que a reticulação do PLA retarda a degradação, mas diminui a temperatura de fusão das amostras (Quynh *et al.*, 2007). No presente trabalho a temperatura de fusão aumentou com o processamento, isso reforça a ideia que os picos próximos da temperatura de fusão se tratam de pequenos domínios cristalinos que não aparecem no DRX.

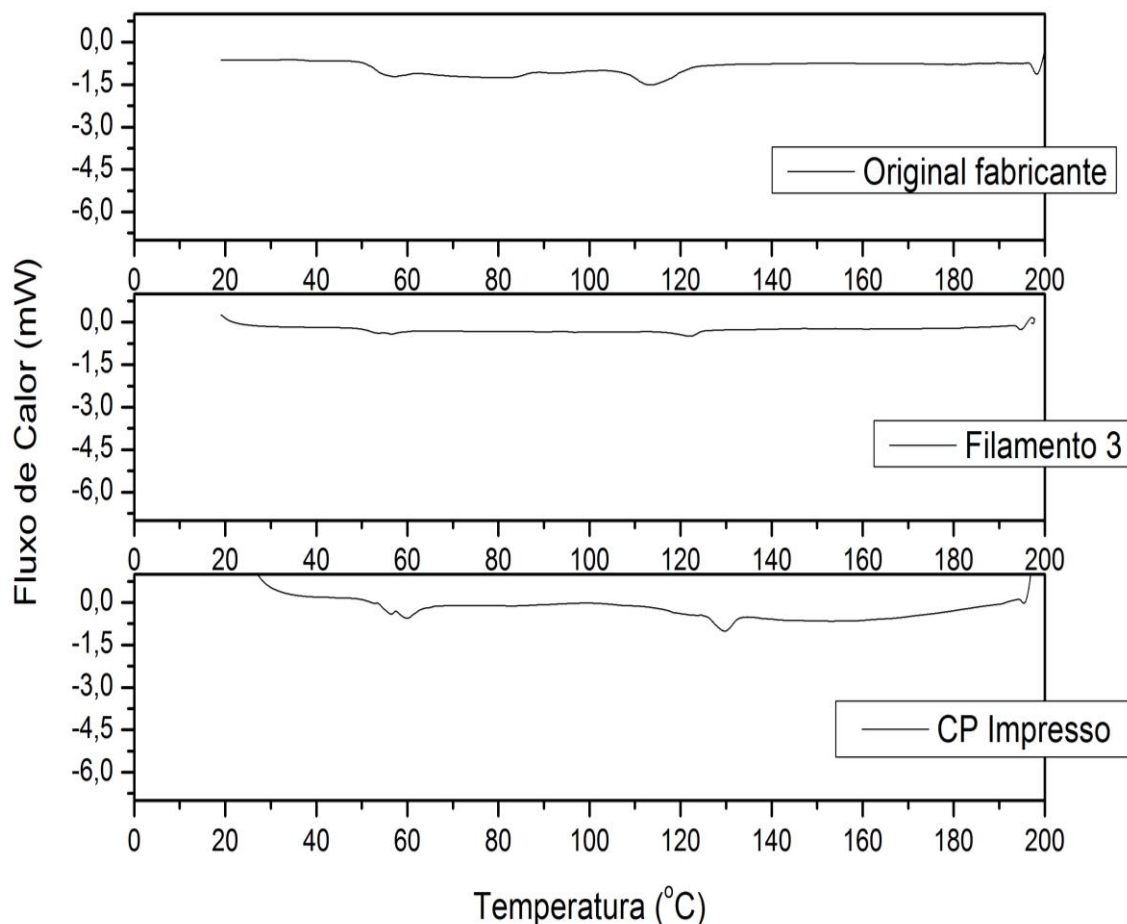


Figura 42 – DSC do PLDLLA evidenciando a evolução da T_g e da T_m após cada processamento.

Na temperatura de transição vítrea é possível ver o aparecimento de um pico duplo que fica mais evidente após cada processamento. Isso sugere que o processamento pode ter induzido dois níveis de emaranhamento entre cadeias e que cada uma ganha mobilidade em estado energético diferente.

O aparecimento de um pico duplo no DSC do PLA é relatado apenas na temperatura de fusão como resultado do histórico termomecânico da amostra. Nelas a cinética lenta de cristalização do PLA favorece o aparecimento de duas estruturas diferentes (Di Lorenzo, 2006; Yasuniwa, 2007).

Em um estudo com difração de RX, Kawai et al. avaliaram efeito da temperatura de cristalização na estrutura cristalina do PLLA. Eles observaram que o PLLA cristaliza na forma α quando a temperatura de cristalização está acima de 120°C, enquanto que alterações significativas no parâmetro de rede são

encontradas para temperaturas de cristalização abaixo de 90°C sugerindo uma estrutura α' hexagonal (Kawai *et al.*, 2007).

4.2.3 DEGRADAÇÃO

4.2.3.1 Propriedades Mecânicas Pós-degradação

Após a degradação em SBF por 21 dias, os corpos de prova impressos horizontalmente foram ensaiados em tração e tiveram seu limite de resistência reduzido em média 39,9% (Figura 43). Os corpos de prova impressos na vertical se tornaram mais frágeis e fraturavam mesmo durante a manipulação para fixação nas garras do equipamento de ensaio mecânico.

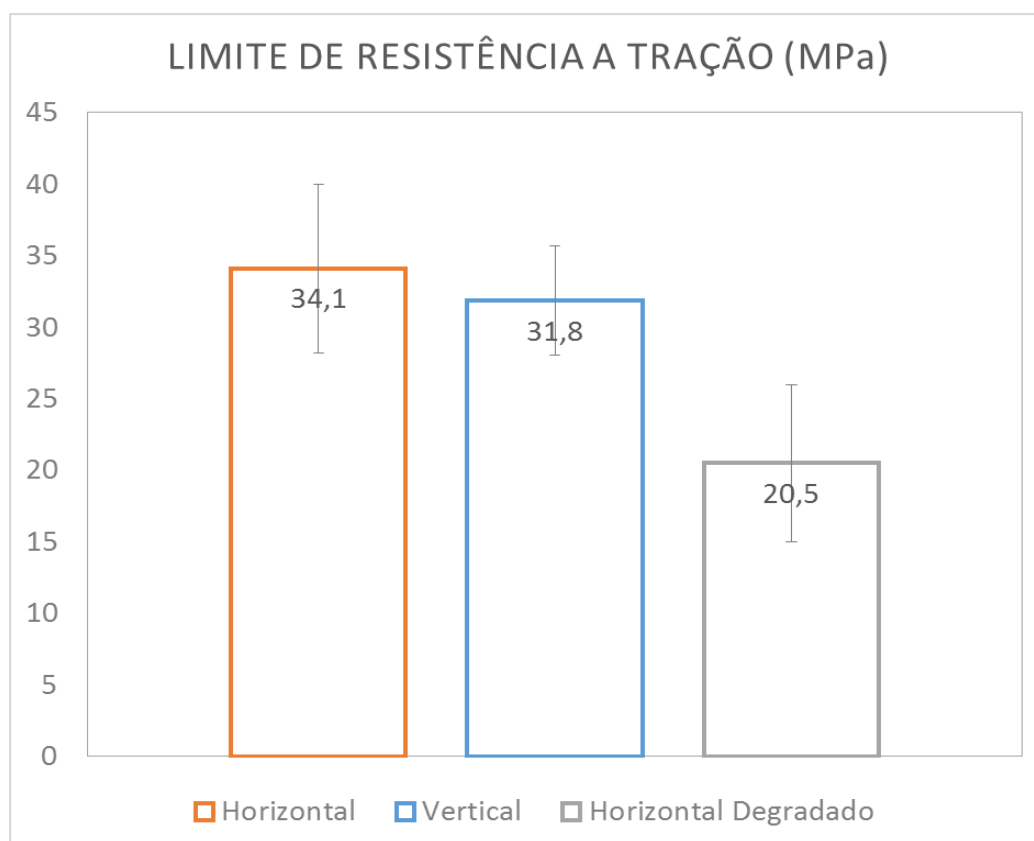


Figura 43 – Limite de resistência a tração dos corpos de prova impressos antes e depois da degradação.

Para explicar esse comportamento, foi feita uma comparação das superfícies de fratura dos corpos de prova degradados e não degradados. Na Figura 44A é possível ver que as camadas da superfície de fratura não se encontram em íntima relação. Bem diferente da superfície de fratura do corpo de prova não degradado na Figura 44B.

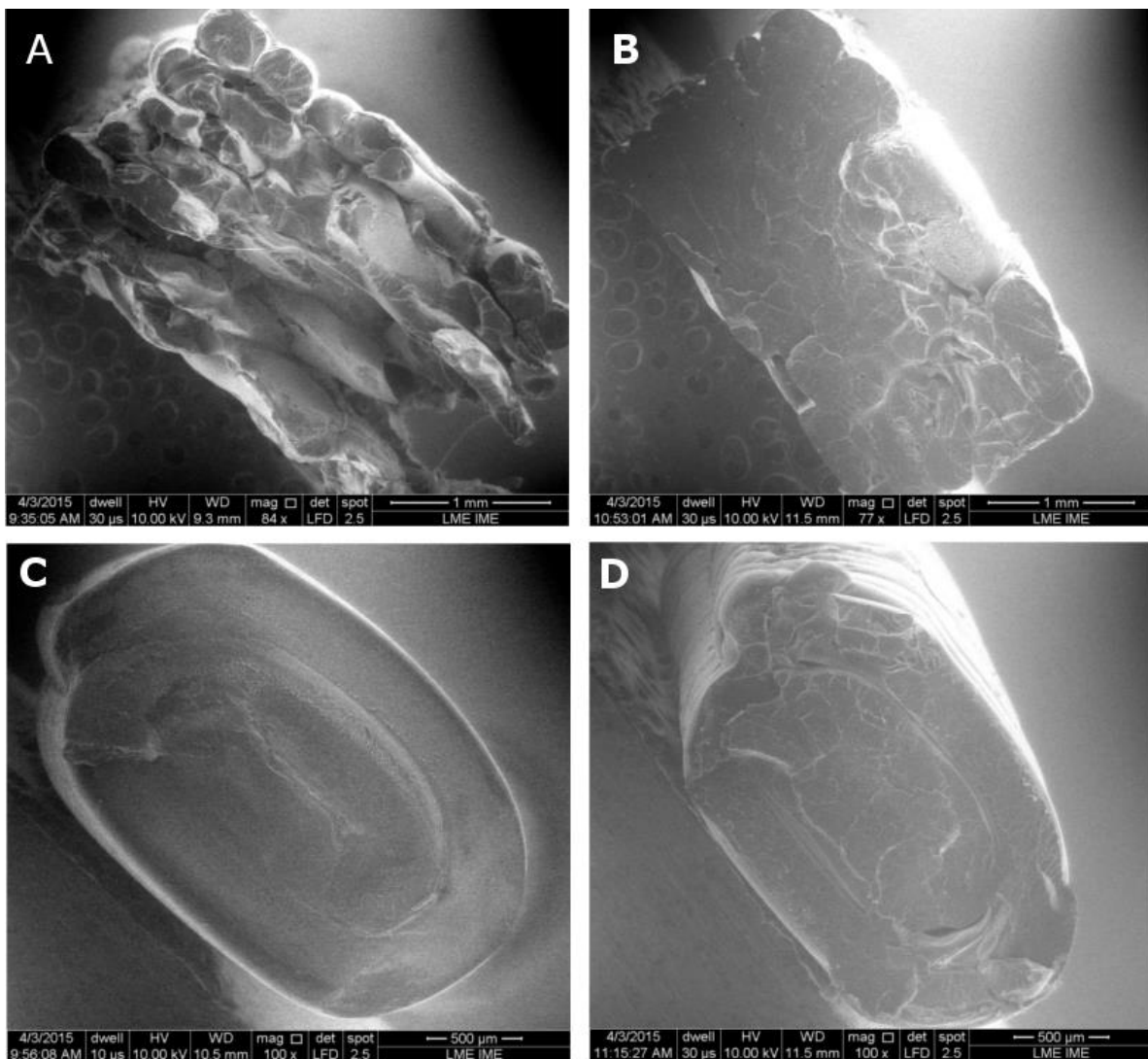


Figura 44 –Comparação das superfícies de fratura dos corpos de prova degradados (A e C) e não degradado (B e D) com aumento de 100X. A imagens A e B correspondem aos corpos de prova impressos na horizontal e C e D aos corpos de prova impressos na vertical.

No corpo de prova degradado e impressos na vertical (Figura 44C), a superfície de fratura é lisa como se não houvesse fusão entre as camadas. Isso explica por que não foi possível ensaiá-lo após a degradação e a fragilidade extrema que o mesmo apresentou.

Esse comportamento catastrófico não ocorreu nos corpos de prova degradados e impressos horizontalmente por que o carregamento gerava o deslocamento das superfícies da trinca paralelamente entre si e perpendiculares à frente de propagação, ou seja, um cisalhamento puro. Já nos corpos de prova impressos verticalmente o carregamento gerava o deslocamento das superfícies de trinca perpendicularmente entre si, ou seja, em tração separando as superfícies da trinca

Os dados sugerem que a interface intercamada é um local preferencial para a reação da água durante a degradação. Dessa maneira o uso do dispositivo em uma aplicação *in vivo* deve ser cauteloso.

Uma forma para melhorar esse comportamento e reduzir a elevada anisotropia após a degradação seria usar solventes no pós-tratamento das peças para suavizar a superfície e adoçar os ângulos agudos entre as camadas. Essa estratégia pode ser uma sugestão para diminuir a percolagem de fluidos entre as camadas e melhorar a performance dos dispositivos em um primeiro momento durante a degradação.

Embora essa estratégia de polimento com solventes já tenha sido testada por outros autores, quando se trata de dispositivo implantável, as metodologias devem ser avaliadas para não prejudicar a biocompatibilidade. Essas metodologias podem envolver materiais para polimento em tambor, tempo de polimento, tempo de exposição aos solventes sem prejudicar a geometria das peças, efeito dos vestígios de solvente na biocompatibilidade do material e etc.

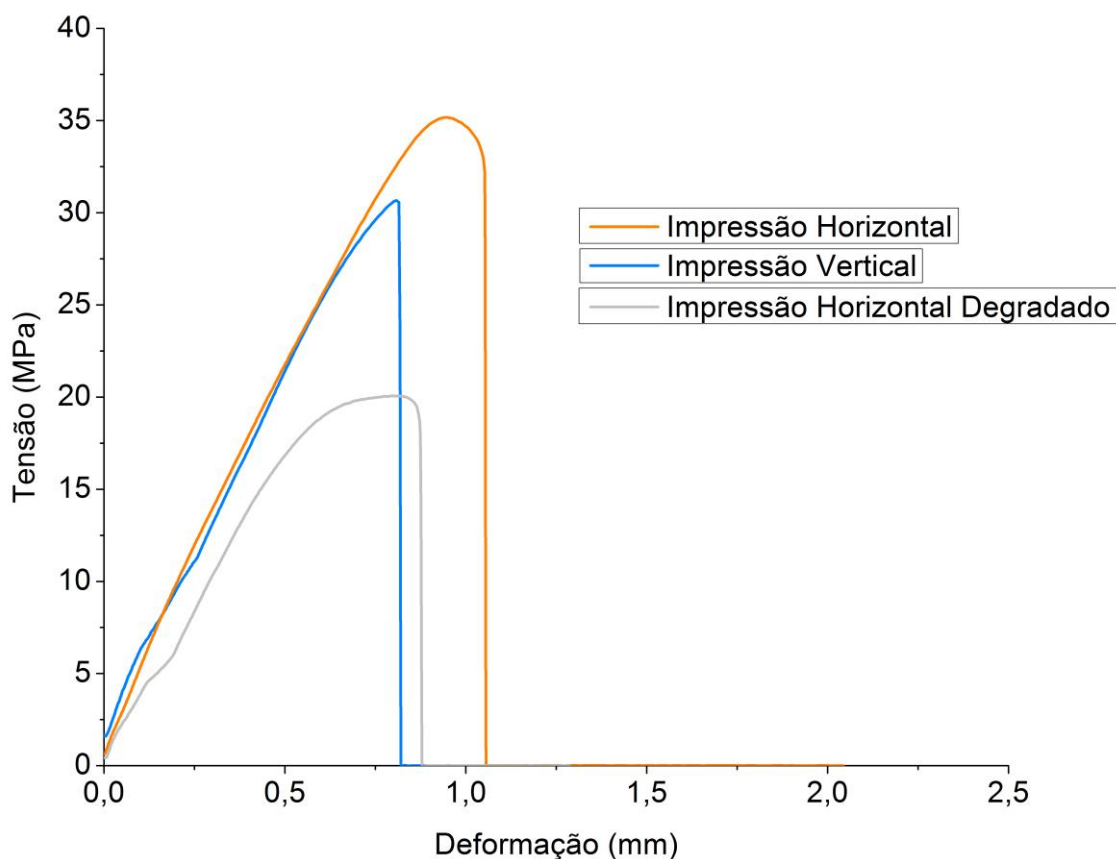


Figura 45 – Curvas de tração dos corpos de prova impressos antes e depois da degradação.

Nas curvas de tração dos corpos de prova (Figura 45) observa-se um comportamento predominantemente linear elástico. Os corpos de prova impressos na vertical não apresentam um regime plástico similar aos corpos de prova impressos na horizontal, mostrando que o material não foi capaz de aliviar as tensões por deformação plástica na ponta da trinca, o que gera uma propagação catastrófica da mesma.

4.2.3.2 Alterações Químicas Pós-Processamento

Como o PLDLLA 70/30 utilizado neste trabalho apresenta resultados favoráveis de biocompatibilidade *in vivo* comprovados por outros autores, a

principal preocupação foi evitar que houvesse algum tipo de alteração química durante o processamento (Ylikontiola *et al.*, 2004; Al-Sukhun *et al.*, 2006). Para confirmar que o processamento não alterou quimicamente o polímero, este trabalho utilizou FTIR após cada processamento (Figura 46).

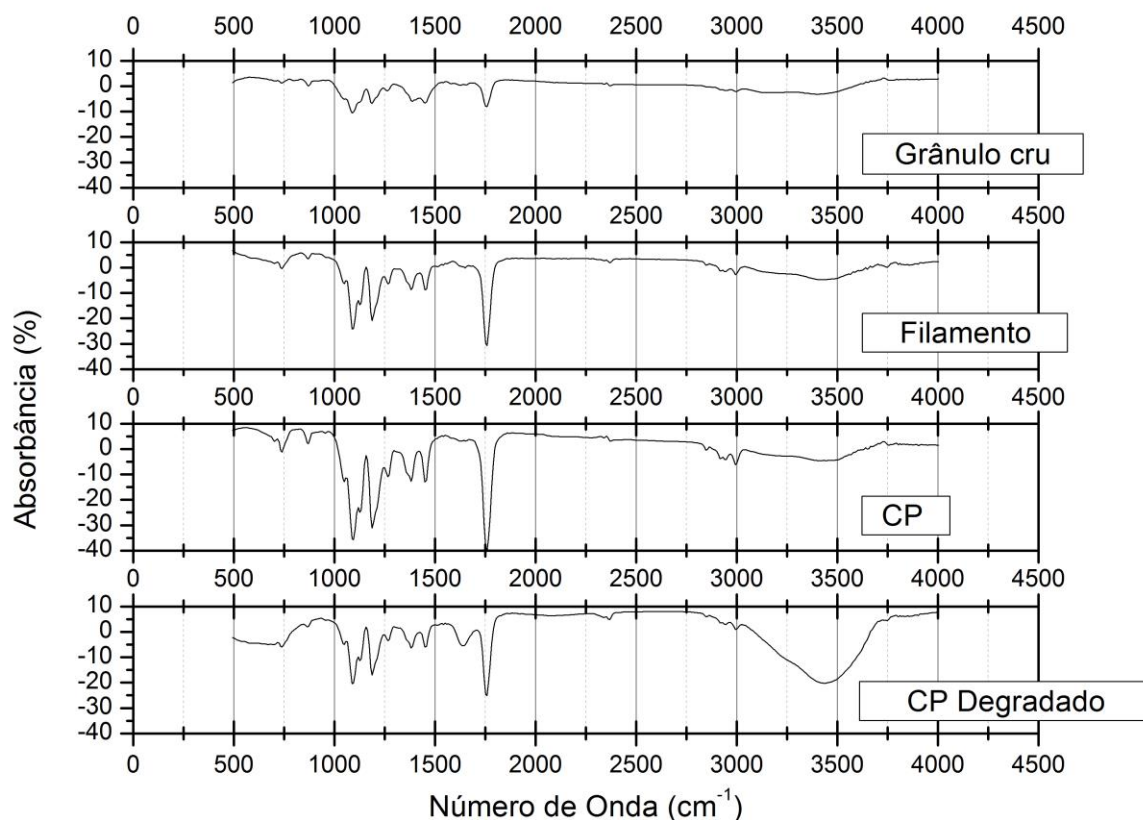


Figura 46 - Espectro de FTIR do PLDLLA após cada processamento e degradação.

O espectro característico do PLDLLA foi observado em todas as fases do processamento. As bandas que condizem com estiramento do $-CH$, são visualizadas em 2997 e 2985 cm^{-1} (Copinet *et al.*, 2004). Observam-se as bandas referentes ao estiramento simétrico do $C-O$ em 1094 cm^{-1} e ao estiramento do $C=O$ em 1753 cm^{-1} (Drumond *et al.*, 2004) (Garlotta, 2001). As bandas do $-CH_3$ puderam ser visualizadas em 1375 e 1450 cm^{-1} (Nejati *et al.*, 2008). As bandas equivalentes ao $C-O-C$ são vistas em 1175 cm^{-1} e ao $C-C$ em 1200 cm^{-1} (CHEN *et al.*, 2003).

Não foram observadas alterações nos espectros que indiquem qualquer tipo de degradação no material após os processamentos.

5 CONCLUSÃO E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÕES

Baseando-se nos resultados de caracterização do PLDLLA 70/30, nos processamentos em extrusora, na impressão 3D e no desempenho do material após cada processamento e degradação, pode-se concluir que:

a) Quanto à extrusão:

1. Torque de até 50 N.m e velocidade do parafuso de até 50 RPM tornaram o material amorfo e parecem favoráveis para extrudar o PLDLLA 70/30.
2. A extrusão com torque de 60 N.m e velocidade de 60 RPM geraram instabilidade no extrusado e deformaram o filamento.
3. Torque de 60 N.m e velocidade do parafuso de 60 RPM alteram o parâmetro de rede do PLDLLA 70/30 e não tornaram o material amorfo.

b) Quanto a impressão 3D:

1. A impressão 3D gerou peças anisotrópicas. Os corpos de prova não degradados e impressos na horizontal e vertical tiveram uma diferença média de 6,8% no limite de resistência a tração, podendo chegar à 56,7% nos extremos.
2. A interface entre as camadas é uma área de fragilidade nos dispositivos impressos via impressão 3D FFF. Melhorar a adesão entre as camadas é um ponto chave para aumentar a resistência mecânica das peças.

- c) Quanto a impressão 3D e degradação
1. A interface entre as camadas é um ponto preferencial para a degradação. O ataque da água funciona como facilitador para o descolamento entre as camadas após 21 dias de degradação em SBF. Isso fez com que os corpos de prova impressos na vertical tivessem a resistência totalmente comprometida.
 2. A degradação dos corpos de prova impressos na horizontal reduziu em média 40% o limite de resistência à tração após 21 dias em SBF. A redução mais extrema chegou à 68,5%.
 3. A seguinte rota de processamento e degradação não alterou quimicamente o PLDLLA 70/30:
 - A extrusão do filamento com o perfil Teste 3
 - Impressão 3D com filamento na temperatura de 215° C e velocidade de 5 mm/s.
 - Degradação em SBF por 21 dias.

5.2 SUGESTÕES

- 1- Implementar métodos de pós processamento e aprimorar os parâmetros de impressão 3D visando aumentar a adesão entre camadas.
- 2- Avaliar o comportamento dos dispositivos impressos em animal para áreas sem carregamento mecânico e implementar técnicas de tratamento de superfície para otimizar adesão celular.
- 3- Alterar a proporção e/ou o tipo isômeros D e L para aumentar a soldabilidade entre as camadas.

6 REFERÊNCIAS

- AHN, S.-H. et al. Anisotropic material properties of fused deposition modeling ABS. **Rapid Prototyping Journal**, Bradford, v. 8, n. 4, p. 248, 2002
2014-05-18 2002. ISSN 13552546.
- AHN, S. H. et al. Anisotropic material properties of fused deposition modeling ABS. **Rapid Prototyping Journal**, v. 8, n. 4, p. 248-257, 2002.
- AL-SUKHUN, J. et al. Bioresorbable Poly-l/dl-Lactide (P[L/DL]LA 70/30) Plates Are Reliable for Repairing Large Inferior Orbital Wall Bony Defects: A Pilot Study. **Journal of Oral and Maxillofacial Surgery**, v. 64, n. 1, p. 47-55, 2006. ISSN 0278-2391.
- ALBERTSSON, A.-C. Degradable Aliphatic Polyesters (Advances in Polymer Science). In: (Ed.), v.157, 2002.
- ALINE DA C. RODRIGUES, A. C. S., MARCOS L. DIAS. **Cinética de Polimerização de L-lactídeo Iniciada por Estearato de Magnésio**. 35a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química 2012
- ALLINGER, N. C., M. **Química Organica**. Guanabara Dois, 1978. ISBN 9788570300669.
- ANNA, B.; SELÇUK, G. Mechanical characterization of parts fabricated using fused deposition modelingnull. **Rapid Prototyping Journal**, v. 9, n. 4, p. 252-264, 2003/10/01 2003. ISSN 1355-2546.
- AOU, K. et al. Roles of Conformational and Configurational Defects on the Physical Aging of Amorphous Poly(lactic acid). **J Phys Chem B**, v. 111, n. 42, p. 12322-12327, 10/01 2007. ISSN 1520-6106.
- ATHANASIOU, K. A.; SCHMITZ, J. P.; AGRAWAL, C. M. The Effects of Porosity on in Vitro Degradation of Polylactic Acid–Polyglycolic Acid Implants Used in Repair of Articular Cartilage. **Tissue Engineering**, v. 4, 1998.
- AURAS, R. et al. **Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications**. John Wiley & Sons, Inc., 2010. ISBN 9780470649848.
- BARONE, J. R.; PLUCKTAVEESAK, N.; WANG, S. Q. Interfacial molecular instability mechanism for sharkskin phenomenon in capillary extrusion of linear polyethylenes. **Journal of Rheology**, v. 42, n. 4, p. 813-832, 1998.

- BIGG, D. M. Polylactide copolymers: Effect of copolymer ratio and end capping on their properties. **Advances in Polymer Technology**, v. 24, n. 2, p. 69-82, 2005. ISSN 1098-2329.
- BOSCHETTO, A.; BOTTINI, L. Roughness prediction in coupled operations of fused deposition modeling and barrel finishing. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 219, p. 181-192, 5// 2015. ISSN 0924-0136.
- BOSE, S.; VAHABZADEH, S.; BANDYOPADHYAY, A. Bone tissue engineering using 3D printing. **Materials Today**, v. 16, n. 12, p. 496-504, 12// 2013. ISSN 1369-7021.
- CHEN, C.-C. et al. Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends. **Biomaterials**, v. 24, n. 7, p. 1167-1173, 3// 2003. ISSN 0142-9612.
- COGSWELL, F. N. Stretching flow instabilities at the exits of extrusion dies. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 2, n. 1, p. 37-47, 1// 1977. ISSN 0377-0257.
- COIMBRA, M. E.; ELIAS, C. N.; COELHO, P. G. In vitro degradation of poly-L-D-lactic acid (PLDLA) pellets and powder used as synthetic alloplasts for bone grafting. **J Mater Sci Mater Med**, v. 19, n. 10, p. 3227-34, Oct 2008. ISSN 0957-4530 (Print)
0957-4530.
- COOPER-WHITE, J. J.; MACKAY, M. E. Rheological properties of poly(lactides). Effect of molecular weight and temperature on the viscoelasticity of poly(l-lactic acid). **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 37, n. 15, p. 1803-1814, 1999. ISSN 1099-0488.
- COPINET, A. et al. Effects of ultraviolet light (315 nm), temperature and relative humidity on the degradation of polylactic acid plastic films. **Chemosphere**, v. 55, n. 5, p. 763-773, 5// 2004. ISSN 0045-6535.
- DAVID E. HENTON, P. G., JIM LUNT, AND JED RANDALL. Polylactic Acid Technology. In: (Ed.), 2005. p.527-578.
- DE CIURANA, J.; SERENÓA, L.; VALLÈS, È. Selecting Process Parameters in RepRap Additive Manufacturing System for PLA Scaffolds Manufacture. **Procedia CIRP**, v. 5, n. 0, p. 152-157, // 2013. ISSN 2212-8271.
- DI LORENZO, M. L. The Crystallization and Melting Processes of Poly(L-lactic acid). **Macromolecular Symposia**, v. 234, n. 1, p. 176-183, 2006. ISSN 1521-3900.
- DRUMOND, W. S.; WANG, S. H.; MOTHÉ, C. G. Synthesis and characterization of poly (lactic acid-b-ethylene glycol) copolymer. **Polímeros**, v. 14, n. 2, p. 74-79, 2004. ISSN 0104-1428.

- FANG, Q.; HANNA, M. A. Rheological properties of amorphous and semicrystalline polylactic acid polymers. **Industrial Crops and Products**, v. 10, n. 1, p. 47-53, 6// 1999. ISSN 0926-6690.
- G. F. BRITO, P. A., E. M. ARAÚJO, T. J. A. MÉLO. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6.2, p. 127-139, 2011. ISSN SSN 1809-8797.
- GARLOTTA, D. A Literature Review of Poly(Lactic Acid). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 9, n. 2, p. 63-84, 2001/04/01 2001. ISSN 1566-2543.
- GHOSH, S. et al. Effect of processing conditions on morphology and mechanical properties of injection-molded poly(l-lactic acid). **Polymer Engineering & Science**, v. 47, n. 7, p. 1141-1147, 2007. ISSN 1548-2634.
- GILDING, D. K.; REED, A. M. Biodegradable polymers for use in surgery— polyglycolic/poly(lactic acid) homo- and copolymers: 1. **Polymer**, v. 20, n. 12, p. 1459-1464, 12// 1979. ISSN 0032-3861.
- GILES JR, H. F.; WAGNER JR, J. R.; MOUNT III, E. M. Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook. In: MOUNT, H. F. G. R. W. M. (Ed.). **Extrusion**. Norwich, NY: William Andrew Publishing, 2005. ISBN 978-0-8155-1473-2.
- GOGOLEWSKI, S. et al. The effect of melt-processing on the degradation of selected polyhydroxyacids: polylactides, polyhydroxybutyrate, and polyhydroxybutyrate-co-valerates. **Polymer Degradation and Stability**, v. 40, n. 3, p. 313-322, // 1993. ISSN 0141-3910.
- GRUBER, P. R. et al. **Melt-stable lactide polymer composition and process for manufacture thereof**: Google Patents 1994.
- GUESSASMA, S.; BELHABIB, S.; NOURI, H. Significance of pore percolation to drive anisotropic effects of 3D printed polymers revealed with X-ray μ -tomography and finite element computation. **Polymer**, v.81, n.3, 2015 ISSN 0032-3861.
- GUNATILLAKE, P. A.; ADHIKARI, R. Biodegradable synthetic polymers for tissue engineering. **Eur Cell Mater**, v. 5, p. 1-16; discussion 16, May 20 2003. ISSN 1473-2262 (Electronic) 1473-2262 (Linking).
- GUO, J.; NARH, K. A. Simplified model of stress-induced crystallization kinetics of polymers. **Advances in Polymer Technology**, v. 21, n. 3, p. 214-222, 2002. ISSN 1098-2329.
- HATZIKIRIAKOS, S. G.; MIGLER, K. B. **Polymer Processing Instabilities: Control and Understanding**. CRC Press, 2004.

- HOEKSTRA, J. W. M. et al. The in vivo performance of CaP/PLGA composites with varied PLGA microsphere sizes and inorganic compositions. **Acta Biomaterialia**, v. 9, n. 7, p. 7518-7526, 7// 2013. ISSN 1742-7061.
- HUIJSER, S. **Synthesis and characterization of biodegradable polyesters : 'Polymerization mechanisms and polymer microstructures revealed by MALDI-ToF-MS'**. Technische Universiteit Eindhoven, 2009. ISBN 978-90-386-1801-2.
- JAZRAWI, B. et al. Processing aids for biodegradable polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 128, n. 6, p. 3592-3600, 2013. ISSN 1097-4628.
- JIANG, T. et al. Chitosan–poly(lactide-co-glycolide) microsphere-based scaffolds for bone tissue engineering: In vitro degradation and in vivo bone regeneration studies. **Acta Biomaterialia**, v. 6, n. 9, p. 3457-3470, 9// 2010. ISSN 1742-7061.
- KALISH, J. P. et al. A spectroscopic analysis of conformational distortion in the α' phase of poly(lactic acid). **Polymer**, v. 52, n. 15, p. 3431-3436, 7/7/ 2011. ISSN 0032-3861.
- KAWAI, T. et al. Crystallization and Melting Behavior of Poly (l-lactic Acid). **Macromolecules**, v. 40, n. 26, p. 9463-9469, 2007/12/01 2007. ISSN 0024-9297.
- KOELLING, A. S. et al. In vitro real-time aging and characterization of poly (L/D-lactic acid). Biomedical Engineering Conference, 1997., Proceedings of the 1997 Sixteenth Southern, 1997, 4-6 Apr 1997. p.197-201.
- KOKUBO, T. et al. Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W. **J Biomed Mater Res**, v. 24, n. 6, p. 721-34, Jun 1990. ISSN 0021-9304 (Print) 0021-9304.
- KOKUBO, T.; TAKADAMA, H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? **Biomaterials**, v. 27, n. 15, p. 2907-2915, 5// 2006. ISSN 0142-9612.
- LABOR, U. S. D. O. Occupational Outlook Handbook. Bureau of Labor Statistics: U.S. Department of Labor 2012-2013.
- LANGER, R.; VACANTI, J. P. Tissue engineering. **Science**, v. 260, n. 5110, p. 920-6, May 14 1993. ISSN 0036-8075 (Print) 0036-8075 (Linking).
- LE MAREC, P. E. et al. Modelling of PLA melt rheology and batch mixing energy balance. **European Polymer Journal**, v. 60, n. 0, p. 273-285, 11// 2014. ISSN 0014-3057.

- LEE, Y.; PARK, O. The effect of asymmetries of die exit geometry on extrudate swell and melt fracture. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 11, n. 1, p. 1-7, 1994/01/01 1994. ISSN 0256-1115.
- LEMONS, B. D. R. A. S. H. F. J. S. J. E. **Biomaterials Science - An Introduction to Materials in Medicine**. Academic Press 1996.
- LI, B. et al. Organically modified rectorite toughened poly(lactic acid): Nanostructures, crystallization and mechanical properties. **European Polymer Journal**, v. 45, n. 11, p. 2996-3003, 11// 2009. ISSN 0014-3057.
- LIM, L. T.; AURAS, R.; RUBINO, M. Processing technologies for poly(lactic acid). **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 8, p. 820-852, 8// 2008. ISSN 0079-6700.
- LOU, X.; DETREMBLEUR, C.; JÉRÔME, R. Novel Aliphatic Polyesters Based on Functional Cyclic (Di)Esters. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 24, n. 2, p. 161-172, 2003. ISSN 1521-3927.
- MAKITIE, A. A. et al. Novel additive manufactured scaffolds for tissue engineered trachea research. **Acta Otolaryngol**, v. 133, n. 4, p. 412-7, Apr 2013. ISSN 0001-6489.
- MANO, J. F. et al. Cold Crystallization of PLLA Studied by Simultaneous SAXS and WAXS. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 289, n. 10, p. 910-915, 2004. ISSN 1439-2054.
- MATTHIJS R. KRIJNEN et al. The use of high-resolution magnetic resonance imaging for monitoring interbody fusion and bioabsorbable cages: an ex vivo pilot study. **Neurosurgical Focus**, v. 16, n. 3, p. 1-8, 2004.
- MEIJER, H. E. H.; GOVAERT, L. E. Mechanical performance of polymer systems: The relation between structure and properties. **Progress in Polymer Science**, v. 30, n. 8-9, p. 915-938, 8// 2005. ISSN 0079-6700.
- MIDDLETON, J. C.; TIPTON, A. J. Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices. **Biomaterials**, v. 21, n. 23, p. 2335-2346, 12/1/ 2000. ISSN 0142-9612.
- MIYATA, T.; MASUKO, T. Crystallization behaviour of poly(L-lactide). **Polymer**, v. 39, n. 22, p. 5515-5521, 10// 1998. ISSN 0032-3861.
- NEJATI, E.; MIRZADEH, H.; ZANDI, M. Synthesis and characterization of nano-hydroxyapatite rods/poly(L-lactide acid) composite scaffolds for bone tissue engineering. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 10, p. 1589-1596, 10// 2008. ISSN 1359-835X.
- NGIAM, M. et al. The fabrication of nano-hydroxyapatite on PLGA and PLGA/collagen nanofibrous composite scaffolds and their effects in

- osteoblastic behavior for bone tissue engineering. **Bone**, v. 45, n. 1, p. 4-16, 7// 2009. ISSN 8756-3282.
- OXMAN, N.; TSAI, E.; FIRSTENBERG, M. Digital anisotropy: A variable elasticity rapid prototyping platform. **Virtual and Physical Prototyping**, v. 7, n. 4, p. 261-274, 2012/12/01 2012. ISSN 1745-2759.
- PARK, S. D. et al. Effect of crystallinity and loading-rate on mode I fracture behavior of poly(lactic acid). **Polymer**, v. 47, n. 4, p. 1357-1363, 2/8/ 2006. ISSN 0032-3861.
- PEREGO, G.; CELLA, G. D.; BASTIOLI, C. Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 59, n. 1, p. 37-43, 1996. ISSN 1097-4628.
- PETTAS, D. et al. On the origin of extrusion instabilities: Linear stability analysis of the viscoelastic die swell. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 224, p. 61-77, 10// 2015. ISSN 0377-0257.
- PIETRZAK, W. S.; SARVER, D. R.; VERSTYNEN, M. L. Bioabsorbable polymer science for the practicing surgeon. **J Craniofac Surg**, v. 8, n. 2, p. 87-91, Mar 1997. ISSN 1049-2275 (Print) 1049-2275 (Linking).
- QUYNH, T. M. et al. Properties of crosslinked polylactides (PLLA & PDLA) by radiation and its biodegradability. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 5, p. 1779-1785, 5// 2007. ISSN 0014-3057.
- REED, A. M.; GILDING, D. K. Biodegradable polymers for use in surgery — poly(glycolic)/poly(lactic acid) homo and copolymers: 2. In vitro degradation. **Polymer**, v. 22, n. 4, p. 494-498, 4// 1981. ISSN 0032-3861.
- REZWAN, K. et al. Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering. **Biomaterials**, v. 27, n. 18, p. 3413-31, Jun 2006. ISSN 0142-9612 (Print) 0142-9612 (Linking).
- RUTGERS, R.; MACKLEY, M. The correlation of experimental surface extrusion instabilities with numerically predicted exit surface stress concentrations and melt strength for linear low density polyethylene. **Journal of Rheology**, v. 44, n. 6, p. 1319-1334, 2000.
- 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, 3// 2013. ISSN 1742-7061.
- SHAFFER, S. et al. On reducing anisotropy in 3D printed polymers via ionizing radiation. **Polymer**, v. 55, n. 23, p. 5969-5979, 11/5/ 2014. ISSN 0032-3861.

- SMIT, T. H. et al. Sterilization and Strength of 70/30 Polylactide Cages: e-Beam Versus Ethylene Oxide. **Spine**, v. 32, n. 7, p. 742-747, 2007. ISSN 0362-2436.
- THERIN, M. et al. In vivo degradation of massive poly(alpha-hydroxy acids): validation of in vitro findings. **Biomaterials**, v. 13, n. 9, p. 594-600, 1992. ISSN 0142-9612 (Print) 0142-9612 (Linking).
- TIAN, H. et al. Biodegradable synthetic polymers: Preparation, functionalization and biomedical application. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 2, p. 237-280, 2012. ISSN 0079-6700.
- VAN DE VELDE, K.; KIEKENS, P. Thermoplastic polymers: overview of several properties and their consequences in flax fibre reinforced composites. **Polymer Testing**, v. 20, n. 8, p. 885-893, // 2001. ISSN 0142-9418.
- _____. Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications. **Polymer Testing**, v. 21, n. 4, p. 433-442, // 2002. ISSN 0142-9418.
- VERT, M. et al. Bioresorbability and biocompatibility of aliphatic polyesters. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 3, n. 6, p. 432-446, 1992/11/01 1992. ISSN 0957-4530..
- VIEIRA, L. F. **Influencia de Parametros de Processamento e Geometria em Propriedades Mecânicas de Peças de PS, PC e PLA Moldadas por Injeção**. 2012. (Mestre). Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina
- WANG, S.-Q.; PLUCKTAVEESAK, N. Self-oscillations in capillary flow of entangled polymers. **Journal of Rheology**, v. 43, n. 2, p. 453-460, 1999.
- WANG, Y.; LI, M.; SHEN, C. Effect of constrained annealing on the microstructures of extrusion cast polylactic acid films. **Materials Letters**, v. 65, n. 23-24, p. 3525-3528, 12// 2011. ISSN 0167-577X.
- WILLIAM D. CALLISTER, J. **Materials science and engineering : an introduction**. 7th. 2007.
- WILLIAMS, C. K. Synthesis of functionalized biodegradable polyesters. **Chemical Society Reviews**, v. 36, n. 10, p. 1573-1580, 2007. ISSN 0306-0012.
- WU, L.; DING, J. Effects of porosity and pore size on in vitro degradation of three-dimensional porous poly(D,L-lactide-co-glycolide) scaffolds for tissue engineering. **J Biomed Mater Res A**, v. 75, n. 4, p. 767-77, Dec 15 2005. ISSN 1549-3296 (Print) 1549-3296 (Linking).

- YASUNIWA, M.; IURA, K.; DAN, Y. Melting behavior of poly(l-lactic acid): Effects of crystallization temperature and time. **Polymer**, v. 48, n. 18, p. 5398-5407, 8/24/ 2007. ISSN 0032-3861.
- YLIKONTIOLA, L. et al. Self-reinforced bioresorbable poly-L/DL-Lactide [SR-P(L/DL)LA] 70/30 miniplates and miniscrews are reliable for fixation of anterior mandibular fractures: A pilot study. **Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology, Oral Radiology, and Endodontology**, v. 97, n. 3, p. 312-317, 2004. ISSN 1079-2104..
- ZHANG, P. et al. In vivo mineralization and osteogenesis of nanocomposite scaffold of poly(lactide-co-glycolide) and hydroxyapatite surface-grafted with poly(L-lactide). **Biomaterials**, v. 30, n. 1, p. 58-70, Jan 2009. ISSN 1878-5905 (Electronic) 0142-9612 (Linking).
- ZHOU, H.; LAWRENCE, J. G.; BHADURI, S. B. Fabrication aspects of PLA-CaP/PLGA-CaP composites for orthopedic applications: A review. **Acta Biomaterialia**, v. 8, n. 6, p. 1999-2016, 7// 2012. ISSN 1742-7061.
- ZINNIEL, R. L. **Surface-treatment method for rapid-manufactured three-dimensional objects**: Google Patents 2014.
- ZONG, X. et al. Structure and morphology changes during in vitro degradation of electrospun poly(glycolide-co-lactide) nanofiber membrane. **Biomacromolecules**, v. 4, n. 2, p. 416-23, Mar-Apr 2003. ISSN 1525-7797 (Print) 1525-7797 (Linking).

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em Ciências dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Ciência dos Materiais.

Prof. Carlos Nelson Elias – D.Sc. do IME – Presidente

Prof. Ricardo Ponde Weber – D.Sc do IME

Prof^a. Daniele Cruz Bastos – D.Sc. da UEZO

Prof^a. Cristina Russi Guimarães Furtado - D.Sc. da UERJ

Prof^a. Maria Elisa Rodrigues Coimbra - D.Sc. da Sociedade Brasileira de Ortodontia

Prof. Daniel Jogaib Fernandes - D.Sc. do IME

Concordo com a apresentação desta proposta de Tese e declaro que as necessidades para a sua execução, conforme consta do texto, será garantido pela Seção de Ensino.

Ricardo Eiji Hamaoka – Maj. QEM
Chefe da SE/4

