



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL



ESCOLA DE ENGENHARIA

ENGENHARIA DE MATERIAIS

ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO *IN VITRO* DE POLÍMEROS A BASE DE
POLI(BUTILENO ADIPATO CO TEREFTALATO) PROCESSADOS POR
IMPRESSÃO 3D E MOLDAGEM POR INJEÇÃO**

Bruno da Costa Oliveira

00194852

Orientador: Prof. Dr. Luís Alberto Loureiro dos Santos

Co-orientador: Prof. Dr. Daniel Weibel

Dezembro, 2017

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família, em especial a meus pais Fernando e Daniela, Gabriel, Priscila, Rose, Carla e Danielle, por todo apoio e amor dados ao longo dessa etapa e de tantas outras.

Ao Prof. Dr. Luís Alberto dos Santos e ao Prof. Dr. Daniel Weibel, pela confiança e orientação.

À Camila Escobar e ao Guilherme Belmonte, por toda ajuda, ensinamentos e apoio, essenciais para a realização do trabalho.

Ao Rodrigo Schabbach, pela ajuda na realização do ensaio de tração das intermináveis amostras.

À Sabrina Porciúncula, que está presente ao longo de toda a minha jornada na UFRGS, muito obrigado por todo carinho, amor e cumplicidade, além da ajuda fundamental na formatação deste trabalho.

Aos colegas do LABIOMAT e do LAFOS pela receptividade e ajuda durante a realização do trabalho.

Aos meus colegas de curso, Lucas M., Rafael, Raul, Affonso, Vítor, Felipe e Lucas D., por toda amizade e companheirismo ao longo desses anos de engenharia.

Ao Thomaz, Fábio, Matheus e Lucas, irmãos que escolhi, por toda a amizade e momentos compartilhados na vida.

RESUMO

O crescente avanço na área de engenharia de tecidos torna necessário o estudo e o desenvolvimento de novos materiais para aplicação como suporte tridimensional para o crescimento do tecido (*scaffold*). Neste contexto, o conhecimento das propriedades mecânicas e da taxa de degradação dos materiais é de suma importância, pois são fatores determinantes na aplicação como *scaffold*. Neste trabalho foi estudado o comportamento do copolímero poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) e sua blenda com o poli(ácido láctico) (PLA) em ensaio de degradação em solução de Ringer. Foram avaliadas as variações nas propriedades mecânicas, perda de massa e alterações na morfologia da superfície de amostras obtidas por impressão 3D e moldagem por injeção ao longo de 60 dias de imersão. As amostras de PBAT, impressas e injetadas, apresentaram elevado alongamento na ruptura e baixo módulo elástico em comparação com a blenda. As peças produzidas por impressão 3D foram mais afetadas pelo período de degradação, apresentando maiores reduções nas propriedades mecânicas. Todas as amostras apresentaram perda de massa de aproximadamente 0,7% ao final dos 60 dias.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura monomérica do PLA.	16
Figura 2: Estrutura do PBAT	17
Figura 3: Influência das etapas de injeção nas características do produto.	20
Figura 4: Esquema de funcionamento de impressora 3D por FDM. São apresentadas as principais componentes do equipamento.	23
Figura 5: Análise de DSC do PBAT, ciclo de aquecimento.	28
Figura 6: Análise de DSC do PBAT, ciclo de resfriamento.....	29
Figura 7: Análise de DSC da blenda PBAT/PLA, ciclo de aquecimento.....	29
Figura 8: Análise de DSC da blenda PBAT/PLA, ciclo de resfriamento.	30
Figura 9: Espectro de FTIR do PBAT (absorbância).	31
Figura 10: Espectro de FTIR da blenda PBAT/PLA.	32
Figura 11: Impressora 3D.....	34
Figura 12: Amostra impressa com o máximo de espessura de borda, base e topo. É possível identificar um vazio no meio da área útil da peça.	35
Figura 13: Peças produzidas nos testes para definição dos parâmetros de impressão.....	36
Figura 14: Difratoograma da amostra PBAT INJ 30.	38
Figura 15: Difratoograma da amostra PBAT INJ 60.	38
Figura 16: Difratoograma da amostra PBAT 3D 30.....	39
Figura 17: Difratoograma da amostra PBAT 3D 60.	39
Figura 18: Difratoograma da amostra BLENDA INJ 40.	39
Figura 19: Difratoograma da amostra BLENDA INJ 70.	40
Figura 20: Amostras de PBAT 3D 30 após ensaio de tração.	41
Figura 21: Amostras de BLENDA INJ 40 após ensaio de tração.....	42
Figura 22: Variação do módulo de elasticidade do PBAT INJ 30 e PBAT 3D 30 em função do tempo de degradação.	44
Figura 23: Variação do módulo de elasticidade de BLENDA INJ 40 em função do tempo de degradação.	44
Figura 24: Variação da tensão máxima em função do tempo de degradação.	45
Figura 25: Variação da tensão máxima em função do tempo de degradação.	46
Figura 26: Variação da tensão máxima em função do tempo de degradação..	46
Figura 27: Alongamento na ruptura em função do tempo de degradação.....	47
Figura 28: Alongamento na ruptura em função do tempo de degradação.....	47
Figura 29: Alongamento na ruptura em função do tempo de degradação.....	47
Figura 30: Gráfico tensão x deformação das amostras PBAT INJ 30 ao longo do período de degradação.	48
Figura 31: Gráfico tensão x deformação das amostras PBAT 3D 30 ao longo do período de degradação.	48
Figura 32: Gráfico tensão x deformação das amostras BLENDA INJ 40 ao longo do período de degradação.....	49
Figura 33: Micrografia das superfícies das amostras de PBAT INJ 30: “a” e “c” sem imersão, “b” e “d” após 60 dias de imersão.	50
Figura 34: Micrografia das superfícies das amostras de PBAT 3D: “a” e “c” sem imersão, “b” e “d” após 60 dias de imersão.....	50

Figura 35: Micrografia das superfícies das amostras de BLEND A INJ 40: “a” e “c” sem imersão, “b” e “d” após 60 dias de imersão. 51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Vantagens, desvantagens e aplicações dos materiais cerâmicos, metais, polímeros e compósitos.	11
Tabela 2: Composição química da solução de Ringer.....	15
Tabela 3: Propriedades mecânicas para os diferentes grades de Ecovio®.....	18
Tabela 4: Temperaturas de transição vítrea, cristalização e fusão do PBAT e blenda PBAT/PLA obtidas por análise de DSC.....	30
Tabela 5: Parâmetros da moldagem por injeção para as amostras de PBAT e PBAT/PLA.	33
Tabela 6: Grupos de amostras a serem produzidos.	33
Tabela 7: Parâmetros de impressão variados.	34
Tabela 8: Parâmetros definidos para o processamento por impressão 3D.	36
Tabela 9: Grupos de amostras obtidos na etapa de processamento.....	37
Tabela 10: Grau de cristalinidade das amostras analisadas por DRX.	38
Tabela 11: Propriedades mecânicas das amostras após ensaio de tração.....	40
Tabela 12: Tensão máxima em função do tempo de degradação.	45
Tabela 13: Alongamento na ruptura em função do tempo de degradação.	46
Tabela 14: Variação de massa das amostras ao longo do tempo de imersão.	49

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	8
2	OBJETIVOS	9
2.1	Objetivo Geral	9
2.2	Objetivos Específicos	9
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	10
3.1	Biomateriais	10
3.2	Engenharia de tecidos.....	12
3.3	Polímeros	13
3.3.1	Degradação de polímeros	14
3.3.2	Polímeros bioabsorvíveis e biorreabsorvíveis	15
3.3.3	Poli(butileno adipato co-tereftalato) – PBAT	16
3.3.4	Blenda PBAT/PLA	17
3.4	Processamento de polímeros.....	18
3.4.1	Moldagem por Injeção	19
3.4.2	Impressão 3D	20
4	Procedimento Experimental	24
4.1	Materiais utilizados.....	24
4.2	Caracterização das matérias-primas.....	24
4.2.1	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	24
4.2.2	Espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) 24	
4.3	Preparo das amostras	24
4.3.1	Moldagem por injeção	25
4.3.2	Produção de fios.....	25
4.3.3	Impressão 3D	25
4.4	Seleção das amostras para ensaio de degradação	26
4.4.1	Difração de raios-X (DRX)	26
4.4.2	Propriedades mecânicas	26
4.5	Ensaio de degradação	27
4.5.1	Variação mássica	27
4.5.2	MEV.....	27
5	Resultados e Discussão.....	28

5.1	Caracterização das matérias-primas	28
5.1.1	DSC	28
5.1.2	FTIR.....	31
5.2	Preparo de amostras.....	32
5.2.1	Moldagem por Injeção	32
5.2.2	Impressão 3D	34
5.3	Seleção das amostras para ensaio de degradação	37
5.3.1	DRX.....	37
5.3.2	Propriedades mecânicas (peças sem imersão).....	40
5.4	Ensaio de degradação	42
5.4.1	Propriedades mecânicas	43
5.4.2	Variação mássica	49
5.4.3	MEV.....	50
6	Conclusões	53
7	Sugestões para trabalhos futuros	54
8	Referências bibliográficas	55

1 INTRODUÇÃO

As pesquisas na área de engenharia de tecidos apresentaram um elevado avanço nos últimos anos, atribuído principalmente ao aumento da expectativa de vida, obtido com o desenvolvimento de antibióticos e quimioterápicos, além da melhora nas condições de higiene e sanitárias.

Como consequência, ocorre um aumento nas pesquisas em materiais com potencial aplicação como *scaffold*, um suporte tridimensional que imita a matriz extracelular e serve de base para a proliferação celular e crescimento do tecido. A prototipagem rápida é um processo de fabricação que permite a produção de estruturas tridimensionais complexas a partir de um modelo virtual de um objeto, o que favorece o controle sobre o formato e arquitetura dos *scaffolds*.

Dentre os polímeros utilizados como *scaffolds*, os poliésteres vêm se destacando devido a suas elevadas taxas de degradação em meio aquoso e boas propriedades mecânicas. O poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) é um copolímero sintético obtido pela policondensação do 1,4-butanodiol, ácido adípico e ácido tereftálico. O PBAT apresenta elevada flexibilidade, com alongamento na ruptura de aproximadamente 700%, porém possui baixo módulo elástico. A fim de aprimorar suas propriedades mecânicas sem comprometer sua degradabilidade, blendas poliméricas podem ser produzidas a partir do PBAT com outros polímeros bioabsorvíveis, como o poli(ácido láctico) (PLA), que apesar de seu comportamento frágil, possui elevado módulo elástico.

Em vista do apresentado, este trabalho visa avaliar e comparar as propriedades mecânicas do PBAT e da blenda PBAT/PLA produzidos por impressão 3D. As amostras obtidas foram comparadas com peças produzidas por moldagem por injeção, por ser uma técnica em que há compactação total da peça e as propriedades mecânicas obtidas representam os valores máximos para o material.

Foram avaliadas as propriedades mecânicas, perda de massa e morfologia da superfície do PBAT puro e da blenda PBAT/PLA ao longo de 60 dias de imersão em solução de Ringer.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- Comparar as propriedades mecânicas do PBAT e da blenda PBAT/PLA obtidos por moldagem por injeção e impressão 3D antes e após degradação *in vitro*;

2.2 Objetivos Específicos

- Estudar a influência da temperatura de processamento no grau de cristalinidade dos polímeros e suas propriedades mecânicas.
- Avaliar as diferenças de propriedades de PBAT e PBAT/PLA processadas por impressão 3D e moldagem por injeção antes e após imersão em solução fisiológica simulada de Ringer.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biomateriais

De acordo com a sua definição mais amplamente utilizada, biomateriais são quaisquer materiais, de origem sintética ou natural, usados em contato com sistemas biológicos com o intuito de tratar, aumentar ou substituir, durante um período de tempo, tecidos, órgãos ou funções do corpo (1). Estes materiais são utilizados rotineiramente em aplicações médicas, tais como distribuição de drogas, implantes dentários e ortopédicos, engenharia de tecidos, dispositivos para terapias e contrastes em diagnóstico por imagens (2).

Os biomateriais são principalmente classificados conforme sua resposta biológica ou química no organismo (3), sendo estas categorias:

- Biotoleráveis: Isolados dos tecidos adjacentes pela formação de uma camada de tecido fibroso envoltório. Quanto maior a espessura da camada, menor é a tolerabilidade do material pelo organismo.
- Bioinertes: O material não libera nenhum tipo de componente, sendo a formação de tecido fibroso praticamente inexistente.
- Bioativos: Ocorrem ligações químicas entre o material implantado e o tecido ósseo, devido a sua alta compatibilidade.
- Bioabsorvíveis: Após certo período de tempo em contato com os tecidos, os materiais são degradados, solubilizados ou fagocitados pelo organismo.

A escolha de um tipo de biomaterial para determinada aplicação depende da análise de uma série de fatores que devem ser seguidos. Neste sentido, o material e seus produtos de degradação devem ser tolerados pelos tecidos envoltórios e não podem causar disfunção no organismo ao longo do tempo, ou seja, ser biocompatível (4). Outro requisito importante é a taxa na qual esse processo de degradação ocorre, que deve ser similar à taxa de formação tecidual, promovendo uma transição gradual (2).

Observando sua evolução ao longo dos anos, é possível agrupar os biomateriais em três gerações. Na primeira, foram desenvolvidos os materiais bioinertes, com mínima resposta tóxica e inércia biológica. O objetivo era a

obtenção de materiais biocompatíveis que pudessem substituir um tecido danificado e prover suporte mecânico, com mínima resposta biológica do paciente. A segunda geração surgiu com um novo conceito: o componente deve ter ação ou reação controlada no meio fisiológico, como os vidros bioativos e a hidroxiapatita, e possuir propriedades mecânicas mais adequadas para a aplicação (1). Já a terceira, e atual, geração, inclui materiais capazes de estimular respostas celulares específicas a nível molecular, é o caso da regeneração *in situ* (liberação controlada de drogas, terapia genética) e engenharia de tecidos. – ciência que desenvolve tecidos artificiais (5).

Atualmente, cinco tipos de materiais são comumente utilizados para aplicações biomédicas: cerâmicos, polímeros, metais, compósitos e biológicos. Na tabela 1 são apresentadas as características e aplicações para cada tipo de material.

Tabela 1: Vantagens, desvantagens e aplicações dos materiais cerâmicos, metais, polímeros e compósitos.

Material	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Cerâmicos	Elevada biocompatibilidade, resistência à corrosão e resistência à compressão	Fragilidade, alta densidade e baixa resistência mecânica	Ossos, dentes, próteses de quadril e joelho
Polímeros	Fácil produção, elasticidade e baixa densidade	Baixa resistência mecânica	Suturas, oftalmologia, cimento, tendão artificial
Metais	Alta resistência ao atrito, impacto e desgaste	Baixa biocompatibilidade, perda das propriedades, alta densidade	Pinos e parafusos (fixação ortopédica), implantes dentários
Compósitos	Boa resistência mecânica e biocompatibilidade	Problemas de fabricação neste tipo de material	Válvulas cardíacas, juntas de joelho

Fonte: Kawachi, 2000.

O processo de aplicação de um biomaterial é longo e demorado. Inicia-se com a identificação da necessidade de um biomaterial para determinada aplicação seguido do desenvolvimento do projeto e síntese do material. Então, são realizados testes quanto à sua composição, estrutura química, propriedades

mecânicas e toxicologia. Após, são enfocados os aspectos regulatórios ligados à pré-aprovação do mercado e acompanhamento a longo prazo (6).

Analisando todas as etapas desse processo, é possível afirmar que o desenvolvimento de biomateriais é multidisciplinar, destacando o papel de químicos, farmacêuticos, engenheiros, biólogos, médicos e dentistas.

3.2 Engenharia de tecidos

Segundo a National Science Foundation (NSF), a engenharia de tecidos consiste na aplicação dos princípios e métodos de engenharia e ciências da vida, fundamentais para a compreensão da relação entre a estrutura/função da normal patologia dos tecidos dos mamíferos e o desenvolvimento de substitutos biológicos para reparar, manter ou melhorar funções (7). É um ramo da engenharia biomédica aplicada à produção de pele artificial, cartilagens e tecidos ósseos. Na prática, ela atua como um instrumento da medicina, fornecendo alternativas mais eficazes aos médicos para o tratamento de doenças graves, cujo transplante ou enxerto sejam as únicas saídas (8).

Um dos segmentos da engenharia de tecidos é a regeneração óssea. Seus objetivos consistem na regeneração do tecido ósseo, seu crescimento sobre um suporte tridimensional, e, inclusive, o desenvolvimento dessa estrutura de suporte para o implante (9). O suporte 3D, conhecido com *scaffold*, pode ser produzido por uma variedade de tipos de materiais (8). Algumas considerações são importantes para a aplicação de determinado *scaffold* em engenharia de tecidos:

- Biocompatibilidade: O suporte deve favorecer a adesão, proliferação e diferenciação celular para garantir o crescimento do tecido ósseo;
- Biodegradabilidade: Uma vez que o objetivo da engenharia de tecidos é permitir que a células do próprio corpo substituam o *scaffold* implantado, o mesmo deve ter uma taxa de degradação compatível com a taxa de formação do novo tecido;
- Propriedades mecânicas: O implante deve ter resistência mecânica compatível com as solicitações do local de aplicação. O *scaffold* deve possuir integridade mecânica durante todo o período de implantação;

- Arquitetura do suporte: O *scaffold* deve possuir poros interconectados e elevada porosidade para permitir a migração e proliferação de vasos sanguíneos, além de promover fixação mecânica entre o implante e o osso (9).

Entre os materiais mais aplicados para a produção do *scaffold*, destacam-se as cerâmicas e os vidros bioativos, polímeros biológicos ou sintéticos e seus compósitos (8). Polímeros sintéticos como o poli(ácido láctico) (PLA), o poli(ácido glicólico) (PGA), copolímeros de PLA e PGA, e a policaprolactona (PCL) oferecem uma alternativa versátil aos polímeros de origem biológica, como o colágeno e o ácido hialurônico (10). Esses materiais podem ser processados por uma vasta gama de técnicas na produção de estruturas tridimensionais, com diferentes graus de porosidade e características de superfície, como por exemplo a impressão 3D (4).

A prototipagem rápida é um processo de fabricação que permite a produção dessas estruturas tridimensionais complexas a partir de um modelo virtual de um objeto, o que favorece o controle sobre o formato e arquitetura dos *scaffolds* (11).

3.3 Polímeros

Os polímeros são utilizados nas mais diversas aplicações biomédicas devido à sua fácil fabricação, flexibilidade, baixa densidade e sua natureza biocompatível, quando comparados a outras classes de materiais (6). Polímeros tradicionais, como náilon, poli(metacrilato de metila) (PMMA) e polietileno são utilizados como biomateriais em diversas aplicações como dispositivos protéticos permanentes, como por exemplo, lentes intra-oculares artificiais, cateteres vasculares, e outros. As pesquisas nessa área continuam e têm como visão principal a otimização, estabilidade e desempenho desses materiais *in vivo* (12).

Diversos critérios devem ser considerados ao selecionar um material polimérico, uma vez que cada polímero pode apresentar propriedades particulares que irão direcioná-lo para uma aplicação específica. Neste sentido, o tipo de cadeia, a disposição das unidades monoméricas, a presença ou não de heteroátomos ou grupos funcionais, a rigidez estrutural, a polaridade da cadeia e a massa molar do polímero resultam em subclasses de compostos que podem

apresentar comportamentos distintos e com potencial de aplicação visando diferentes finalidades (13).

Para a aplicação como *scaffold*, um dos principais critérios que deve ser avaliado no polímero é a sua taxa de degradação no meio fisiológico (6). O fenômeno de degradação em polímeros consiste em qualquer mecanismo, seja químico ou físico, que leve a danos irreversíveis em algum tipo de propriedade do material (14).

3.3.1 Degradação de biomateriais poliméricos

Os polímeros podem ser degradados por diversos mecanismos: termodegradação, fotodegradação, degradação mecânica, hidrólise ou oxidação térmica (15). No caso da hidrólise, a taxa de degradação é influenciada por vários fatores que variam desde a formulação do material (composição química e estrutural) até as condições do meio (16). Um polímero amorfo será mais facilmente degradável que um cristalino, pelo fato de que os segmentos cristalinos reduzem a permeabilidade da água na matriz. Um polímero de baixo peso molecular e/ou de cadeia linear será mais rapidamente degradado que um com alto peso molecular e/ou ramificado (17).

A hidrólise é definida como uma reação biomolecular na qual a água e a ligação instável do grupo funcional estão envolvidas. Sendo assim, além dos fatores estruturais citados acima, o pH do meio pode alterar a taxa de degradação de um dispositivo, uma vez que pode promover a catálise das reações dos ésteres presentes. A velocidade de hidrólise também sofre influência dos grupos funcionais presentes no polímero: polímeros hidrofílicos absorvem uma maior quantidade de água quando comparado aos hidrofóbicos, levando a um aumento na sua velocidade de degradação (18).

Alguns estudos apresentam alternativas para avaliação da degradação *in vitro* de polímeros biodegradáveis (19) (20). As soluções utilizadas para o ensaio podem ser ácidas, básicas, salinas, tampão fosfato-salino ou até mesmo água destilada. Resultados em pesquisas mostram que meios básicos ou fortemente ácidos aceleram o processo de degradação de polímeros (20).

A solução mais comumente empregada nesse tipo de ensaio é o tampão fosfato-salino (PBS), que possui em sua composição cloreto de sódio, fosfato de sódio, cloreto de potássio e fosfato de potássio (21). Tem como finalidade manter

um valor de pH praticamente constante quando adicionada a diferentes meios e sua concentração salina se iguala a do corpo humano.

Outras soluções salinas também são empregadas no ensaio de degradação de polímeros, como a solução de Ringer, composta por cloreto de sódio, cloreto de potássio e cloreto de cálcio di-hidratado, possui pH na faixa de 5,0-7,5 e já foi utilizada no estudo de degradação PLA e PCL (21). A composição da solução é apresentada na tabela 2.

Tabela 2: Composição química da solução de Ringer.

Composição	Concentração (g/L de solução)
NaCl	8,6
KCl	0,3
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,33

Fonte: <http://portal.anvisa.gov.br>

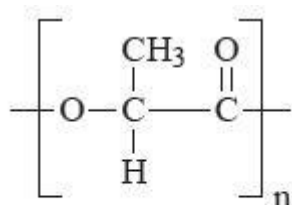
3.3.2 *Polímeros bioabsorvíveis e biorreabsorvíveis*

Os polímeros bioabsorvíveis são materiais poliméricos e dispositivos que podem se dissolver em fluidos corpóreos sem cisão da cadeia macromolecular ou redução da massa molar. Há uma dissolução do material em soluto orgânico, mas não uma clivagem química das cadeias (16). Já a biorreabsorção é um conceito que implica na eliminação total do material e dos subprodutos de degradação (compostos de baixa massa molar) sem efeitos colaterais residuais. Um polímero bioabsorvível pode ser biorreabsorvível se suas macromoléculas são excretadas por rotas metabólicas do organismo. Os materiais poliméricos biorreabsorvíveis são os compostos utilizados preferencialmente em dispositivos temporários. (10).

Diferentemente dos polímeros biodegradáveis, nos quais a degradação resulta da ação de microorganismos de ocorrência natural como bactérias, fungos e algas (22), os polímeros bioabsorvíveis e biorreabsorvíveis tipicamente se degradam por hidrólise, sendo absorvidos em meio fisiológico. Este é, de fato, um dos principais motivos para sua utilização como implante: a concentração de água nos seres humanos é praticamente igual, o que facilita seu uso, pois ele se

degradará da mesma maneira em todos indivíduos. Neste caso de aplicação como implante, as propriedades, pureza e processamento do material devem ser extremamente controladas (16).

Como exemplo de polímero pertencente ao grupo dos biorreabsorvíveis, temos o poli(ácido lático), PLA, um termoplástico de estrutura alifática, biodegradável, biocompatível e que tem bastante importância, também, pelo fato de ser proveniente de recursos renováveis, como a batata, cana-de-açúcar e milho (23). O PLA se apresenta como uma alternativa sustentável em relação aos polímeros convencionais, como o PET, pois apresenta elevado módulo de elasticidade e rigidez, apesar do baixo alongamento na ruptura (24).



PLA

Figura 1: Estrutura monomérica do PLA.

Na área médica, o PLA é utilizado em parafusos, próteses para implantes cirúrgicos, sistemas para liberação controlada de drogas, suturas e suportes para regeneração de tecidos (10). Seu principal mecanismo de degradação é a hidrólise.. Uma característica importante deste processo é o fato de que a bioabsorção do PLA é autocatalítica, ou seja, a velocidade de hidrólise aumenta com o aumento da concentração do produto de reação (ácido lático) (25).

3.3.3 *Poli(butileno adipato co-tereftalato) – PBAT*

O PBAT é um copoliéster alifático-aromático, biodegradável, de estrutura aleatória. Deve sua biodegradabilidade ao grupo adipato de butileno e sua estabilidade e propriedades mecânicas ao grupo tereftalato. Entretanto, devido à sua estrutura aleatória, não apresenta um alto grau de cristalinidade, apresentando um menor módulo e rigidez, quando comparado a seus homopolímeros (26).

O PBAT é proveniente de fontes fósseis, e sua obtenção se dá pela policondensação do 1,4-butanodiol, ácido adípico e ácido tereftálico e é constituído por dois tipos de comonômeros. Suas propriedades mecânicas são similares ao polietileno de baixa densidade (PEBD) e pode ser processado pelos métodos convencionais de produção de polímeros termoplásticos (27).

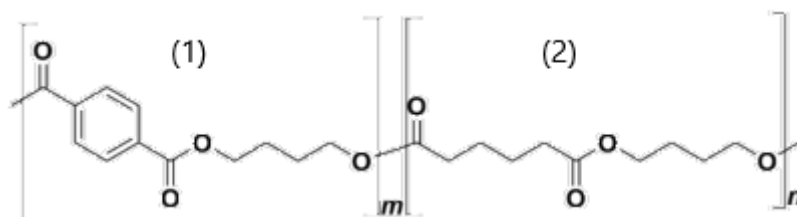


Figura 2: Estrutura do PBAT

O comonômero (1), apresentado na estrutura acima (figura 2), corresponde ao poliéster tereftalato de butileno e consiste no segmento rígido da cadeia, sendo formado pela reação entre o 1,4-butanodiol e dimetiltereftalato. Já o comonômero (2) corresponde ao segmento flexível da cadeia, e é formado pela reação entre o 1,4-butanodiol e o ácido adípico. O PBAT é por fim obtido por uma reação de transesterificação entre os dois poliésteres (28).

O PBAT é mais flexível e apresenta maior alongamento na ruptura (aproximadamente 700%) quando comparado com outros poliésteres biodegradáveis, como o PLA. A combinação destas propriedades torna o PBAT uma excelente alternativa para diminuição da fragilidade do PLA, mantendo sua característica biodegradável, através da produção de blendas poliméricas (27).

3.3.4 *Blenda PBAT/PLA*

As blendas poliméricas são misturas macroscopicamente homogêneas entre dois ou mais polímeros a fim de se obter um produto final cujas propriedades sejam combinações das propriedades individuais de cada polímero (29). Em geral, como no caso PBAT/PLA, as blendas poliméricas são imiscíveis, devido à diferença de tensões superficiais entre os polímeros. As propriedades das blendas estão diretamente ligadas à dispersão das fases e a aderência entre elas, e, por esta razão, é comum o uso de agentes compatibilizantes no seu processamento (27).

O uso do PLA puro na produção de *scaffolds* na engenharia de tecidos já vem sendo amplamente estudado (30). Resultados de ensaios *in vitro* e *in vivo*

demonstram que o polímero apresenta boas propriedades de hidrofiliicidade e adesão e proliferação celular, principalmente quando combinado com cerâmicas bioativas, como a hidroxiapatita e o tricálcio fosfato (30). Por outro lado, as pesquisas sobre a potencial aplicação na medicina do PBAT continuam limitadas. Poucos estudos sobre blendas de PBAT com outros polímeros biocompatíveis foram produzidos na área de engenharia de tecidos (31).

Estudos anteriores sobre a aplicação da blenda PBAT/PLA como *scaffold* revelaram o efeito do PBAT no aumento da flexibilidade PLA, além de uma melhora na sua processabilidade (32). Foi constatada também a influência da temperatura de processamento e tensões de cisalhamento às quais a blenda é submetida na sua miscibilidade (32).

A blenda PBAT/PLA é produzida pela BASF sob o nome comercial Ecovio® e é obtida pelo processo de extrusão entre os dois polímeros. A BASF oferece três *grades* distintos do Ecovio®, e suas principais propriedades mecânicas são apresentadas na tabela 3. Os valores são referentes a ensaios mecânicos com filmes da blenda.

Tabela 3: Propriedades mecânicas para os diferentes *grades* de Ecovio®.

Ecovio® (grade)	Módulo de elasticidade (Mpa)	Resistência à tração (MPs)	Alongamento na ruptura (%)
C2224	520-750	27-35	250-320
C2203	280-840	30-39	330-430
C2332	180-300	15-30	420-480

Fonte: BASF, 2017.

Neste trabalho, será realizado um grande número de análises químicas e mecânicas, sendo necessária a utilização de um grande número de amostras de blenda PBAT/PLA. Por isso, optou-se por utilizar um material não implantável, o Ecovio®, no preparo das amostras.

3.4 Processamento de polímeros

A técnica utilizada para o processamento de um determinado polímero depende, basicamente:

- Do tipo de polímero (termoplástico ou termorrígido);
- Da temperatura de amolecimento (para os termoplásticos);

- Do comportamento reológico – características do escoamento e deformação da matéria;
- Da estabilidade química e térmica do material processado;
- Da geometria e tamanho do produto final.

No caso dos termoplásticos, o polímero é aquecido próximo ou acima da temperatura de fusão, de modo que ele se comporte como um fluido, e é então introduzido em um molde ou matriz para produzir a forma desejada. A maioria das técnicas envolvidas no processamento de polímeros ainda conta com a aplicação de pressão durante a conformação (33).

Dentre as principais técnicas empregadas na produção de polímeros, podemos citar a extrusão, moldagem por injeção, moldagem por termoformação, sopro e, mais recentemente estudada, a impressão 3D (11). A seguir, são apresentados os processamentos utilizados neste trabalho.

3.4.1 Moldagem por Injeção

A moldagem por injeção é um método de conformação versátil, que abrange a produção de moldes simples e complexos. Possui alta produtividade e reprodutibilidade devido à utilização de um modelo padrão. Propriedades como brilho, cristalinidade e resistência mecânica e química das peças podem ser modificadas pela variação dos parâmetros de injeção (34).

A técnica pode ser dividida em três fases: injeção, compressão e recalque. A etapa de injeção, também conhecida como *filling*, é caracterizada pela transferência da massa fundida do polímero para o molde. O início da compressão ocorre quando a frente do fluxo atinge o final da cavidade do molde, necessitando, assim, maiores pressões para que o material continue sua movimentação (33). A etapa de recalque inicia logo após o preenchimento completo da cavidade da peça, com uma pressão menor que a pressão de injeção. O recalque atua compactando o produto e evitando que o material retorne da cavidade do molde (34).

A figura 3 apresenta um modelo genérico das fases de injeção e as mudanças estruturais que ocorrem no polímero em cada uma dessas etapas.

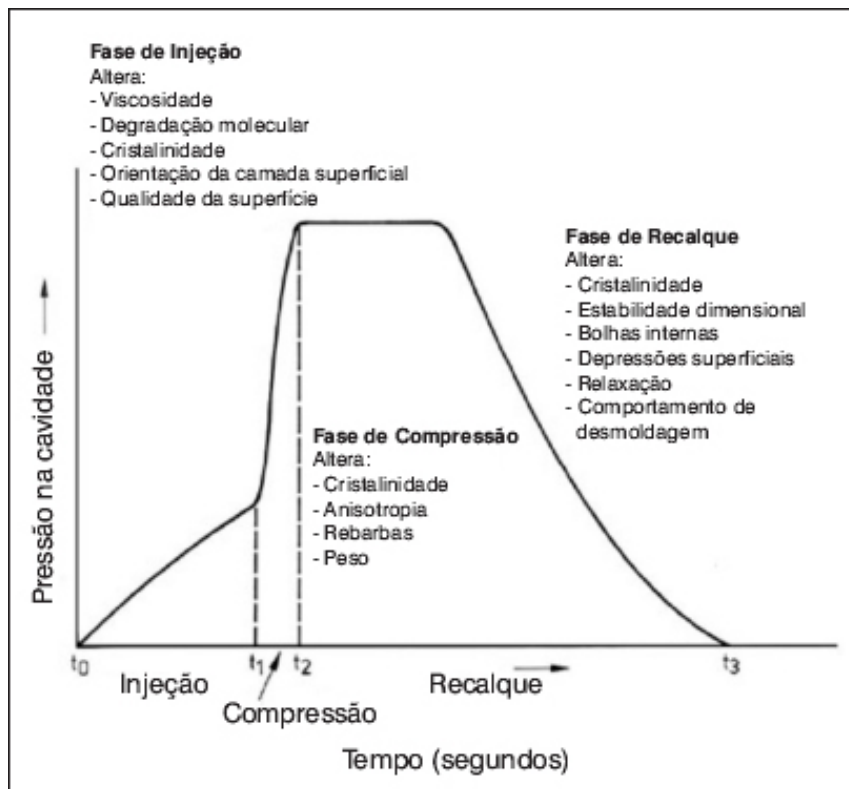


Figura 3: Influência das etapas de injeção nas características do produto.

3.4.2 Impressão 3D

A impressão 3D pode ser definida como um processo de fabricação que utiliza a adição do material em forma de camadas planas sucessivas a partir de um modelo tridimensional. Os modelos para impressões 3D podem ser criados através de um software de modelagem em 3D ou através de uma digitalização em 3 dimensões (35).

Dentre os benefícios da utilização de técnicas de prototipagem rápida para a conformação de materiais, destacam-se a obtenção de peças com formas complexas, a não necessidade de ferramentas especiais para fixação da peça, a redução das etapas de processo para peças únicas e a versatilidade de instalação em ambientes não industriais (36). Por outro lado, possui como desvantagens a limitação da matéria-prima utilizada, o número reduzido de protótipos devido aos custos envolvidos e o acabamento inferior ao obtido por usinagem (37).

Pode-se classificar as técnicas de prototipagem rápida em dois grupos, segundo seus conceitos de produção: processos de retirada de material e

processos de adição de material (35). Na primeira, ferramentas vão retirando excessos de material da matéria-prima até a obtenção do modelo baseado no desenho em 3D. No segundo grupo, encontram-se os processos que se baseiam na adição, camada por camada, da matéria-prima até chegar ao modelo desejado e estão inclusas as técnicas de estereolitografia (SLA), sinterização a laser seletivo (SLS), impressão por jato de tinta (MJT), manufatura de objetos em lâminas (LOM) e modelagem por deposição de material fundido (FDM) (36).

Dentre os processos que se baseiam na retirada de material, podemos destacar a usinagem a altas velocidades. A técnica utiliza equipamentos como a fresadora de Controle Numérico Computacional, com maior velocidade de corte, maiores taxas de remoção de cavaco e redução nas forças de usinagem em comparação às fresadoras comuns. Permite, também, trabalhar com materiais duros e de difícil usinabilidade (35).

Os principais processos de adição de material são citados a seguir:

- Estereolitografia: Produz modelos tridimensionais a partir de polímeros sensíveis à luz, que solidificam quando expostos à radiação ultravioleta. Um raio laser de alta precisão traça camadas em um banho líquido de epóxi ou acrílico, solidificando a região do banho de resina atingida. A plataforma na qual se encontra o banho desce e o raio solidifica uma nova camada.
- Sinterização Seletiva a Laser: Um raio laser é utilizado para fundir materiais pulverulentos, de forma seletiva, em um objeto sólido. A plataforma na qual encontra-se o pó baixa ligeiramente conforme cada camada vai sendo sinterizada pelo laser, até a obtenção da peça final.
- Impressão por Jato de Tinta: Essa técnica consiste na construção do protótipo sobre uma plataforma (*build*), que é alimentada pela matéria-prima, presente em outra plataforma (*feed*). Uma fina camada de pó é empurrada da plataforma *feed* para a *build*, onde um cabeçote de impressão à jato imprime um agente ligante, que funde e aglomera o pó nas áreas selecionadas. A plataforma *build* é ligeiramente abaixada, empurra-se mais uma camada de material sobre esta plataforma e o processo é repetido (35).

A seleção entre as técnicas de impressão 3D para determinada aplicação depende fortemente do material a ser utilizado para a fabricação do objeto. No caso de polímeros termoplásticos, é comumente empregada a moldagem por deposição de material fundido (fused deposition modeling, FDM), processo de manufatura por adição de material (11).

A FDM utiliza polímeros na forma de fios, com diâmetros geralmente variando entre 1,75 e 3,0 mm. O fio é forçado através de duas roldanas até a zona do bico, onde o material é aquecido a uma temperatura acima de sua temperatura de fusão e é então depositado sobre uma plataforma por um cabeçote de extrusão (36). A deposição do fio é feita de maneira a replicar o modelo virtual previamente desenvolvido. Após cada camada depositada, a plataforma baixa um nível e o processo é repetido (em alguns casos, o cabeçote de deposição do fio sobe ao invés da plataforma descer). A qualidade final do objeto depende da deposição precisa de finas camadas do fio extrudado (11).

Os principais parâmetros controlados nesta técnica são a velocidade do cabeçote, temperatura do bico (fusão do material) e temperatura da bandeja sobre a qual o material é depositado, e direção de deposição do filamento. A qualidade final do objeto depende da deposição precisa de finas camadas do fio extrudado (11). Na figura 4, é apresentado o esquema de funcionamento de uma impressora 3D por FDM.

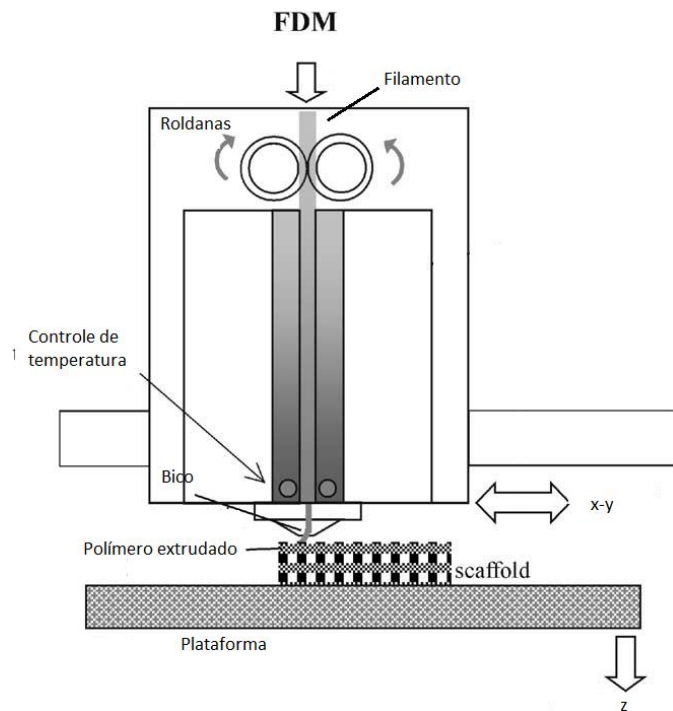
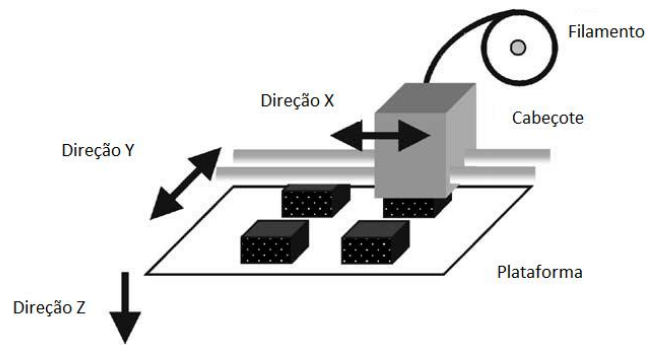


Figura 4: Esquema de funcionamento de impressora 3D por FDM. São apresentadas as principais componentes do equipamento.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiais utilizados

PBAT puro em grânulos – Ecoflex® F Blend C1200 (BASF), blenda polimérica com 55% em massa de PBAT e 45% de PLA – Ecovio® F-Blend C2224. O PLA puro não foi utilizado uma vez que o fornecedor não o comercializa e o uso de outro fornecedor não permitiria comparações. O cloreto de sódio (Sigma-Aldrich), cloreto de potássio (Vetec) e o cloreto de cálcio di-hidratado (Vetec) foram utilizados para o preparo da solução de *Ringer*.

4.2 Caracterização das matérias-primas

4.2.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A técnica foi utilizada para obter informações térmicas da amostra, como temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de transição vítrea (T_g). As amostras, na forma de grânulos, foram analisadas em um equipamento da marca TA Instruments, modelo Q2000. A faixa de temperatura avaliada foi de -80 à 200°C , em ciclos de aquecimento e resfriamento, a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.2.2 Espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Com o objetivo de verificar os grupos funcionais presentes na estrutura química das amostras, foi utilizado um equipamento da marca Bruker, modelo Alpha, equipado com um cristal ATR-diamante. Foram obtidos espectros com resolução de 4 cm^{-1} , 64 varreduras e faixa de número de onda de 4000 a 500 cm^{-1} .

4.3 Preparo das amostras

Foram preparados dois tipos de corpos de prova: um corpo retangular para as análises de DRX e MEV ($10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 2,5\text{ mm}$) e corpo de prova padrão para os ensaios de tração, segundo a ISO 527, utilizando o PBAT puro e a blenda por impressão 3D e moldagem por injeção.

As temperaturas de processamento foram determinadas pela análise de DSC do PBAT e da blenda. A temperatura do cilindro de injeção, equivalente à

temperatura do bico na impressora, deve ser definida acima da temperatura de fusão de cada polímero. Com intuito de avaliar o efeito de diferentes temperaturas de molde e bandeja na cristalinidade e, por consequência, na resistência mecânica e taxa de degradação, foram estabelecidas duas temperaturas para análise.

4.3.1 Moldagem por injeção

As peças processadas por este método foram produzidas em injetora Haake MiniJet II. Os parâmetros de injeção foram definidos com base nos resultados da análise de DSC (T_m e T_c) e por testes em diferentes pressões de injeção e recalque. Foram produzidas amostras de PBAT com 4 diferentes pressões: 200, 150, 100 e 50 bar e pressão de recalque de 70% da pressão de injeção. Os tempos de injeção e recalque foram fixados em 10 s e 5 s, respectivamente.

4.3.2 Produção de fios

O primeiro passo para o preparo das amostras por impressão 3D dos polímeros foi a produção de seus fios. Os grânulos foram mantidos em estufa à 60°C durante 12 h para remoção de umidade. Tanto o PBAT quanto a blenda foram processados no estado fundido, utilizando uma extrusora dupla rosca co-rotatória Haake H-25, modelo Rheomix PTW 16/25, L/D 25 e matriz com L/D 3. A rotação da extrusora foi mantida em 27,4 RPM e o perfil de temperatura da zona de alimentação para a matriz foi de 130, 140, 150, 155, 160 e 140°C. O controle do diâmetro do fio extrudado foi o fator de maior importância, pois o mesmo deveria ser de aproximadamente 1,75 mm (limitação do bico da impressora).

4.3.3 Impressão 3D

As amostras foram produzidas em impressora 3D da marca Cliever, modelo CI1 Black Edition, a partir de modelos virtuais produzidos no software SolidWork. Foram realizados testes variando a velocidade, densidade, altura entre camadas e espessura de topo, base e parede até a obtenção das condições que permitissem a produção das peças.

4.4 Seleção das amostras para ensaio de degradação

Os grupos de amostras obtidos tiveram suas propriedades mecânicas avaliadas por ensaio de tração e sua estrutura cristalina avaliada por difração de raios X. As análises foram realizadas com o intuito de selecionar quais amostras seriam avaliadas em ensaio de degradação.

4.4.1 Difração de raios-X (DRX)

O ensaio foi realizado para verificar a influência das diferentes temperaturas de processamento na cristalinidade das amostras. Foi utilizado um difratômetro de R-X Panalytical X'Pert Pro MDP. A faixa de varredura das análises foi de 1 a 40° (2 θ), radiação de K α do Cu ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e corrente 40 mA, ângulo de passo de 0,05° s⁻¹ e tempo por ponto = 2s., à temperatura ambiente.

A cristalinidade das amostras foi calculada pela relação das áreas entre a área cristalina (picos) e do halo amorfo, seguindo a equação:

$$C (\%) = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100$$

Onde:

C(%): grau de cristalinidade

A_c: Área cristalina

A_a: Área amorfa

4.4.2 Propriedades mecânicas

Foram realizados ensaios de resistência à tração em máquina universal de ensaios mecânicos da marca Instron, modelo 3369, com célula de carga de 2 kN e taxas de 1 (PBAT/PLA) e 100 mm/min (PBAT), à temperatura ambiente. Para todas as amostras, foram obtidos valores de resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade. Os valores reportados representam médias de cinco corpos de prova para cada amostra estudada.

4.5 Ensaio de degradação

Os grupos selecionados foram submetidos a ensaio de degradação *in vitro* em solução de Ringer pelos períodos de 7, 15, 30 e 60 dias de imersão. A solução foi mantida na temperatura de 37°C em estufa e foi trocada a cada 10 dias. Para cada período, foram avaliadas novamente as propriedades mecânicas de cada amostra, além da variação de sua massa. As amostras também tiveram suas superfícies analisadas morfologicamente. Todos os corpos de prova para ensaio de tração sofreram um pequeno furo na sua extremidade para que pudessem ser suspensas por um fio de náilon enquanto imersas.

4.5.1 Variação mássica

As amostras foram pesadas antes e após cada período de imersão. As peças foram deixadas por 24 horas à temperatura ambiente antes da realização da medição. Foi utilizada a balança UMark 1000, classe II.

O cálculo da variação da massa das amostras foi realizado seguindo a equação:

$$\text{Variação mássica (\%)} = \frac{(m_f - m_i)}{m_i} \times 100$$

4.5.2 MEV

As superfícies das amostras foram analisadas antes e após o período máximo de imersão na solução de Ringer (0 e 60 dias). Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6060, com tensão de 15kV. As amostras foram previamente recobertas com ouro.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das matérias-primas

5.1.1 DSC

As propriedades térmicas do PBAT puro e da blenda PBAT/PLA foram investigadas por análise de DSC. A identificação das temperaturas de transformação orientou a seleção dos parâmetros de temperatura utilizadas na etapa de moldagem por injeção e impressão 3D (Figuras 5 a 8).

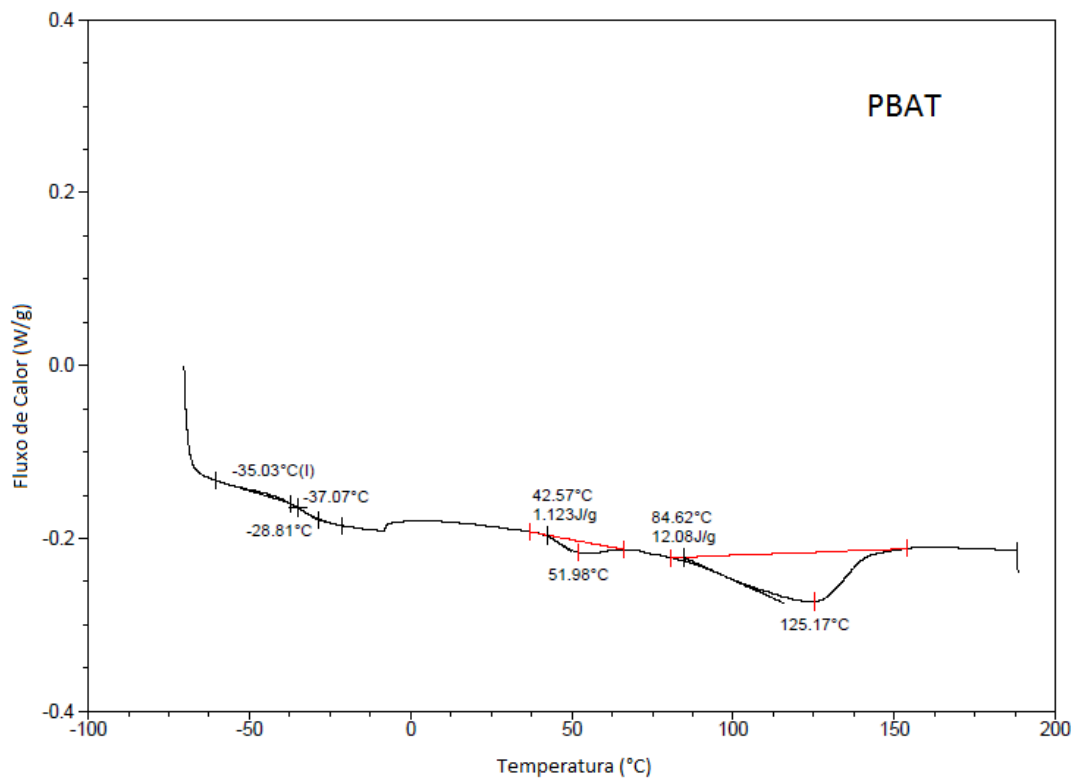


Figura 5: Análise de DSC do PBAT, ciclo de aquecimento.

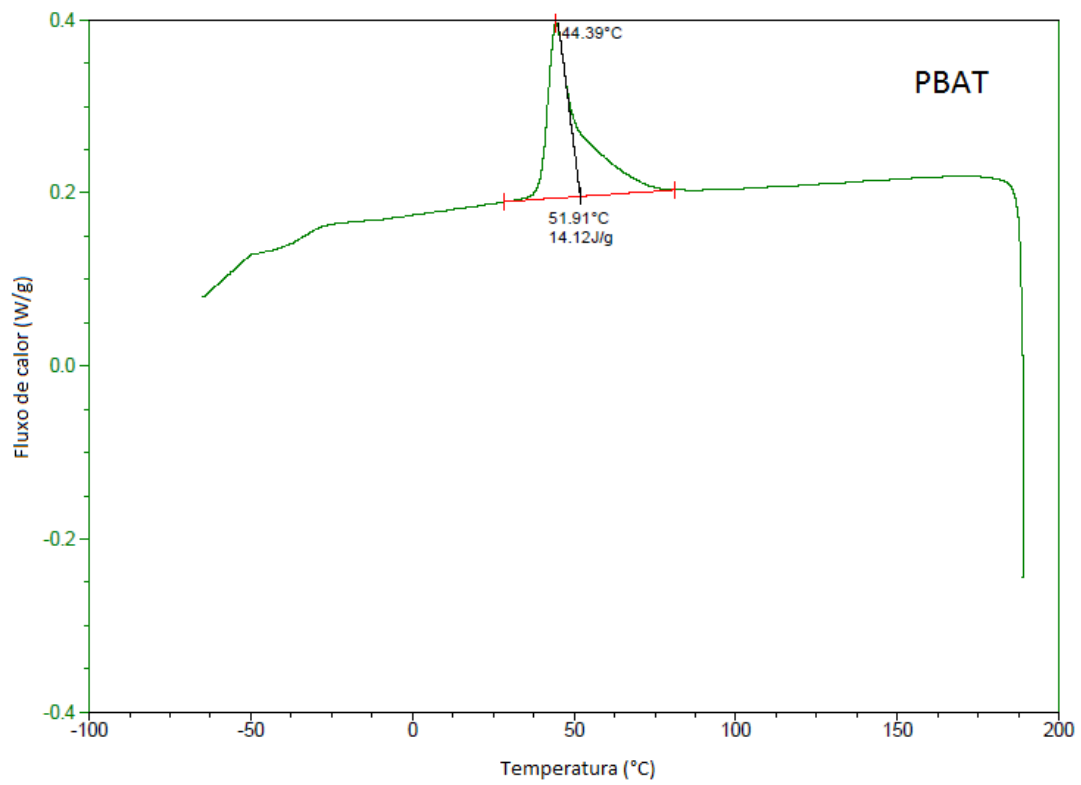


Figura 6: Análise de DSC do PBAT, ciclo de resfriamento.

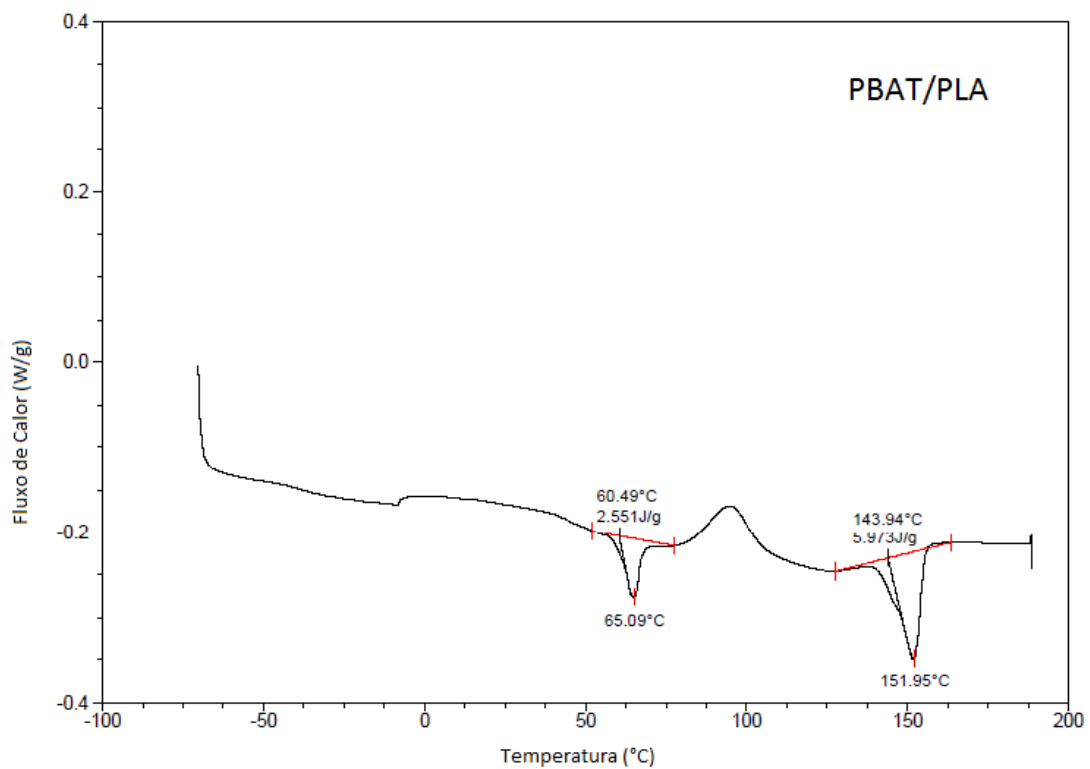


Figura 7: Análise de DSC da blenda PBAT/PLA, ciclo de aquecimento.

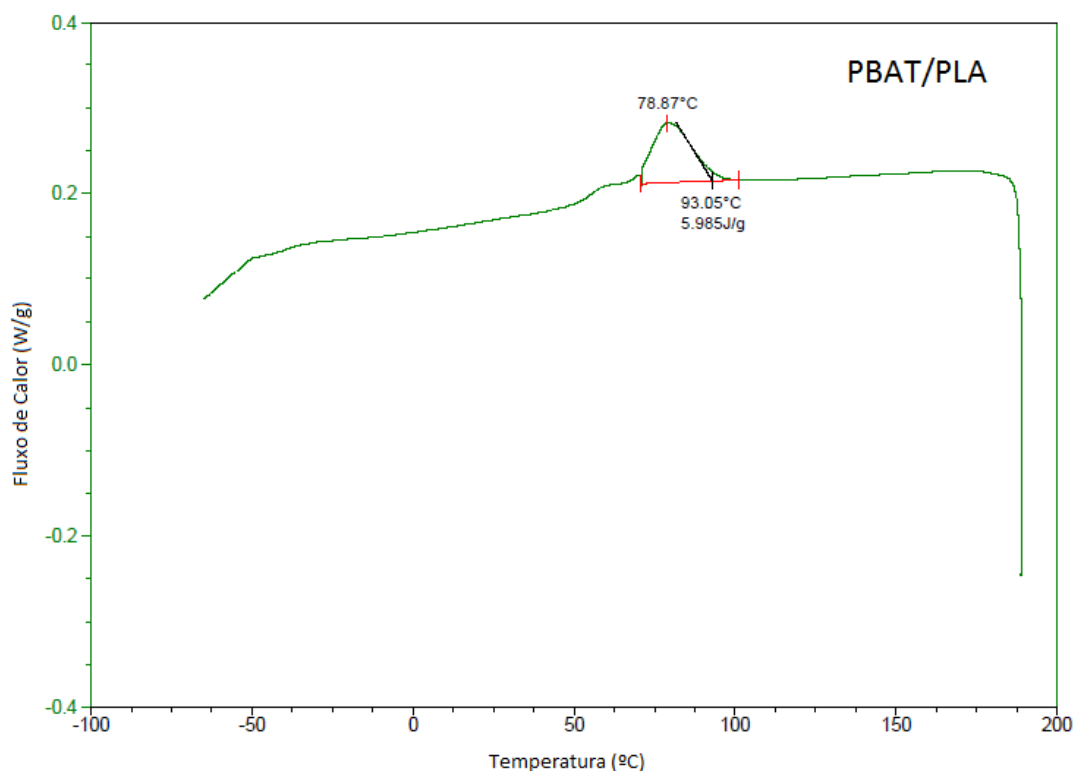


Figura 8: Análise de DSC da blenda PBAT/PLA, ciclo de resfriamento.

Foram feitos dois ciclos de aquecimento, sendo o primeiro para remover o histórico térmico das amostras e para observar o valor da Tg mais claramente, sendo os gráficos apresentados obtidos do segundo ciclo. A seguir, são apresentados os valores de Tm, Tc e Tg dos materiais (Tabela 4). A Tm e a Tc foram tomadas como os valores dos seus respectivos picos. Não foram realizadas análises com o PLA puro, porém os valores de Tm e Tg encontrados na literatura foram de 164°C e 58°C, respectivamente (23).

Tabela 4: Temperaturas de transição vítrea, cristalização e fusão do PBAT e blenda PBAT/PLA obtidas por análise de DSC.

Material	Tg(°C)	Tc(°C)	Tm(°C)
PBAT	-35,03	51,92	125,17
PBAT/PLA	60,49	78,87	151,95

Com base nos dados, pode-se observar que a blenda apresenta valor de Tm intermediário entre o PBAT e o PLA (23) e o pico relativo à Tg do PBAT não aparece nas suas curvas. Ambos fatores indicam que a blenda é miscível, e que foi utilizado um agente compatibilizante durante seu processamento (27). O valor

referente à Tg se encontra acima da temperatura ambiente, isso faz com que a blenda apresente comportamento frágil nessa temperatura (38).

Um estudo anterior realizado com o PBAT puro encontrou valores para temperatura de fusão de 126°C, muito similar ao encontrado neste trabalho (27). Além disso, um segundo pico endotérmico foi encontrado em 60,4°C e foi atribuído à fusão da fase cristalina do comonômero butileno-adipato. Na figura 5 da análise de DSC do PBAT um segundo pico endotérmico também foi observado, na temperatura de 51,98°C, atribuído ao mesmo evento.

5.1.2 FTIR

O espectro de infravermelho do PBAT é apresentado a seguir (figura 9). É possível observar um estiramento em 3000 cm⁻¹ referente à ligação C-H das frações aromáticas e alifáticas.. O pico característico da carbonila, C=O, do grupo éster, apresenta-se em 1710 cm⁻¹ e é a banda mais intensa presente, enquanto em 1270 cm⁻¹ pode-se observar o estiramento vibracional C-O. A banda apresentada em 728 cm⁻¹ corresponde às vibrações do grupo CH₂ (39).

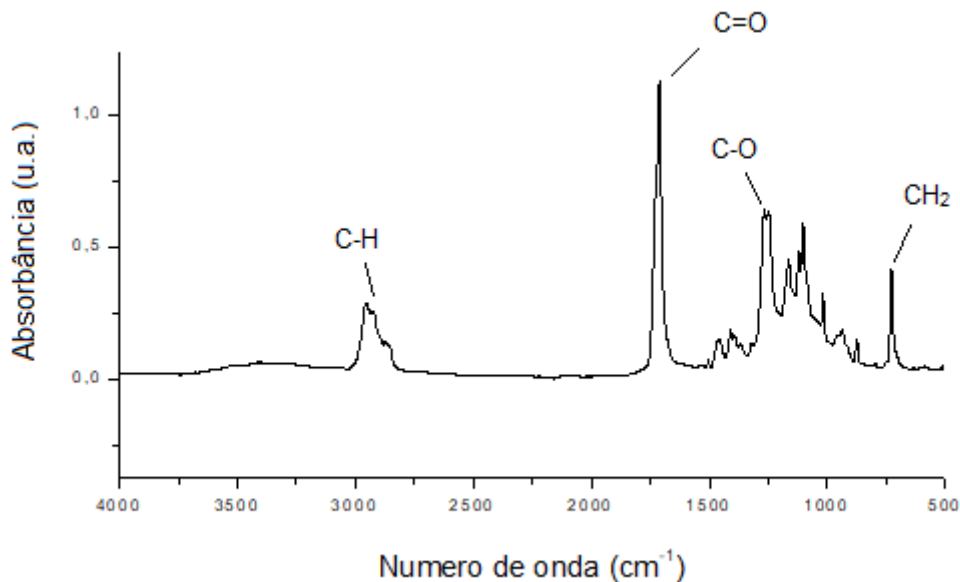


Figura 9: Espectro de FTIR do PBAT (absorbância).

No espectro da blenda PBAT/PLA (figura 10), observa-se o pico em 1718 cm⁻¹ referente à ligação C=O e o pico da ligação C-O em 1271 cm⁻¹ relativa ao PBAT. Também é possível observar o pico em 1750 cm⁻¹ referente ao grupo

carbonila do PLA. O átomo de hidrogênio alfa e o grupo C=O nas moléculas de PLA elevam a frequência de vibração de alongamento da carbonila em 1750 cm^{-1} . O pico referente ao grupo CH_3 , também pertencente ao PLA, pode ser observado em 1457 cm^{-1} (26).

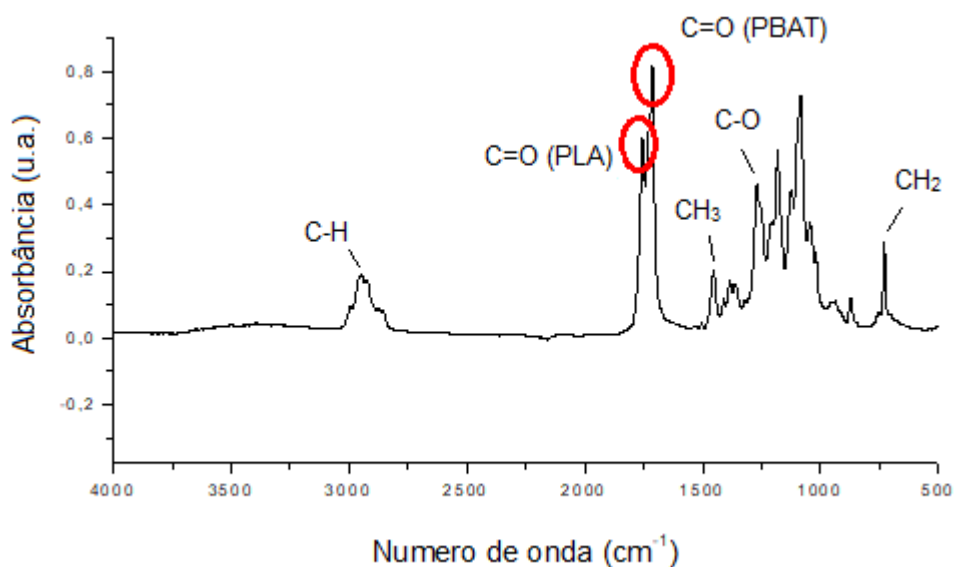


Figura 10: Espectro de FTIR da blenda PBAT/PLA.

5.2 Preparo de amostras

As temperaturas de processamento foram determinadas pela análise de DSC do PBAT e da blenda. A temperatura do cilindro de injeção, equivalente à temperatura do bico na impressora, foi estabelecida em 150°C para as amostras de PBAT e 190°C para a blenda. Com intuito de avaliar o efeito de diferentes temperaturas de molde e bandeja na cristalinidade e, por consequência, na resistência mecânica e taxa de degradação, foram estabelecidas duas temperaturas para análise para cada material: 60 e 30°C para o PBAT e 70 e 40°C para a blenda.

5.2.1 Moldagem por Injeção

Tendo definido os parâmetros de temperatura, foram realizados testes com PBAT para definição das pressões utilizadas, tanto de injeção quanto de recalque. Os testes foram realizados com $P_{\text{injeção}}$ de 200, 150, 100 e 50 bar, com P_{recalque} sempre igual a 70% da $P_{\text{injeção}}$. As peças processadas com $P_{\text{injeção}}$ de 100 bar apresentaram maior opacidade, o que indica uma maior cristalinidade. Os valores de pressão de injeção e recalque adotados neste teste foram aplicados

tanto para a produção das amostras de PBAT quanto da blenda. A Tabela 5 apresenta os parâmetros definidos para o processamento das amostras por injeção.

Tabela 5: Parâmetros da moldagem por injeção para as amostras de PBAT e PBAT/PLA.

Parâmetro	PBAT	PBAT/PLA
Temperatura do cilindro (°C)	150	190
Temperatura do molde (°C)	30 e 60	40 e 70
Pressão de injeção (bar)	100	100
Tempo de Injeção (s)	10	10
Pressão de recalque (bar)	70	70
Tempo de recalque (s)	5	5

As peças produzidas com temperatura de molde de 70°C apresentaram maior dificuldade no processamento. Uma vez que as peças passariam por um ensaio de degradação em solução salina, um meio brando de degradação, não foi possível a utilização de agentes desmoldantes, que poderia interferir no ensaio. A alta temperatura de molde e ausência de desmoldante levaram a algumas falhas nas superfícies da maioria das peças.

Foram produzidos cinco corpos de prova para ensaio de tração, além de uma amostra para análise de DRX, de cada grupo de amostras: PBAT INJ 30, PBAT INJ 60, BLENDA INJ 40 e BLENDA INJ 70. Os números indicados representam as temperaturas de molde, conforme apresentado na tabela 6.

Tabela 6: Grupos de amostras a serem produzidos.

Amostra	Material	Processamento	T _{molde ou bandeja} (°C)
PBAT INJ 30	PBAT	Moldagem por injeção	30
PBAT INJ 60	PBAT	Moldagem por injeção	60
PBAT 3D 30	PBAT	Impressão 3D	30
PBAT 3D 60	PBAT	Impressão 3D	60
BLENDA INJ 40	PBAT/PLA	Moldagem por injeção	40
BLENDA INJ 70	PBAT/PLA	Moldagem por injeção	70
BLENDA 3D 40	PBAT/PLA	Impressão 3D	40
BLENDA 3D 70	PBAT/PLA	Impressão 3D	70

5.2.2 Impressão 3D

Diferente da injeção, a técnica de impressão 3D apresenta uma gama muito maior de parâmetros de processamento que podem ser variados. Dentre os mais importantes (além das temperaturas do bico e da bandeja), podemos citar a altura entre as camadas do fio depositado, a espessura de borda, base e topo, a velocidade de impressão e a densidade final da peça.

Tabela 7: Parâmetros de impressão variados.

Parâmetro	Varição
Densidade	30 -100 (%)
Temperatura do bico	150-190°C
Temperatura da bandeja	30-70°C
Altura entre camadas	1,0 – 3,0 (mm)
Espessura da parede	0-10 (camadas)
Espessura de topo	0-10 (camadas)
Espessura da base	0-10 (camadas)

Os testes para definição dos parâmetros foram realizados com o fio de PBAT puro. As temperaturas de processamento foram as mesmas utilizadas na injeção. A figura 11 apresenta o equipamento utilizado para a impressão das amostras.



Figura 11: Impressora 3D.

Os primeiros testes realizados envolveram variações na densidade da peça. Porém, devido ao fato de que a comparação será feita com peças injetadas, conformadas com o auxílio de pressão, a densidade definida para impressão foi a máxima possível. Nos testes feitos com baixas densidades, as peças apresentaram vazios, que influenciariam diretamente em sua resistência mecânica e taxa de degradação (figura 12).



Figura 12: Amostra impressa com o máximo de espessura de borda, base e topo. É possível identificar um vazio no meio da área útil da peça.

A altura entre camadas também foi variada. Peças com uma maior altura entre camadas apresentaram uma maior quantidade de defeitos ao longo da peça, como vazios e discontinuidades. Uma vez que não há compactação no processo, ficou definido o menor valor de espessura entre camadas para aproximar ao máximo de uma peça conformada por injeção.

Abaixo, são apresentados alguns dos testes realizados. Da esquerda para a direita: teste com densidade de 30%; sem espessura de base, topo e parede;

altura entre camadas máxima; altura entre camadas mínima e duas camadas de espessura de base, topo e parede; e teste com quatro camadas de espessura nas bordas.



Figura 13: Peças produzidas nos testes para definição dos parâmetros de impressão.

Nos testes feitos sem espessura de topo, base ou parede, as peças apresentaram vazios em suas superfícies. Estes vazios podem atuar como concentradores de tensão e levar à fratura das peças com uma tensão muito menor em relação às amostras que possuem essas camadas. A velocidade foi definida no equilíbrio entre agilidade do processo e qualidade do fio depositado.

Os parâmetros definidos para produção das amostras por impressão 3D são apresentados na tabela 8.

Tabela 8: Parâmetros definidos para o processamento por impressão 3D.

Parâmetro	PBAT	PBAT/PLA
Densidade (%)	100	100
Temperatura do bico (°C)	150	190
Temperatura da bandeja (°C)	30 e 60	40 e 70
Altura entre camadas (mm)	1,0	1,0
Espessura da parede (camadas)	2	2
Espessura de topo (camadas)	2	2
Espessura da base (camadas)	2	2

Na tentativa de impressão da blenda PBAT/PLA, foi identificada uma excessiva fragilidade dos fios. Os fios são puxados para a zona de fusão do bico por duas roldanas, que exercem uma força de compressão. Ao serem comprimidos pelas roldanas, os fios prontamente colapsavam, evidenciando uma baixa tenacidade e, por isso, amostras impressas da blenda não foram produzidas. Uma alternativa para viabilizar a impressão da blenda seria a utilização de uma composição com menor teor de PLA, pois este confere elevada fragilidade ao material.

Foram, então, produzidos dois grupos de amostras por impressão 3D: PBAT 3D 30 e PBAT 3D 60. De maneira equivalente aos grupos obtidos por injeção, apenas um grupo de amostras foi ensaiado em solução de Ringer.

A tabela 9 apresenta os grupos de amostra obtidos nesta etapa do trabalho. As peças de cada grupo foram submetidas a ensaios mecânicos e análise de DRX.

Tabela 9: Grupos de amostras obtidos na etapa de processamento.

Amostra	T_{cilindro ou bico} (°C)	T_{molde ou bandeja} (°C)
PBAT INJ 30	150	30
PBAT INJ 60	150	60
PBAT 3D 30	150	30
PBAT 3D 60	150	60
BLENDA INJ 40	190	40
BLENDA INJ 70	190	70

5.3 Seleção das amostras para ensaio de degradação

5.3.1 DRX

A difração de raios-X é uma técnica que utiliza o espalhamento coerente da radiação X por estruturas ordenadas (cristal), permitindo realizar estudos estruturais em materiais, determinando sua estrutura cristalina e seu percentual de cristalinidade (39). O grau de cristalinidade de cada amostra foi calculado e seu dados são apresentados na tabela 10. Os cálculos levaram em conta as áreas das regiões cristalinas e amorfas dos difratogramas de cada amostra, que são apresentados nas figuras 14 a 19.

Tabela 10: Grau de cristalinidade das amostras analisadas por DRX.

Amostra	Grau de cristalinidade (%)
PBAT INJ 30	46
PBAT INJ 60	50
PBAT 3D 30	43
PBAT 3D 60	45
BLENDA INJ 40	30
BLENDA INJ 70	40

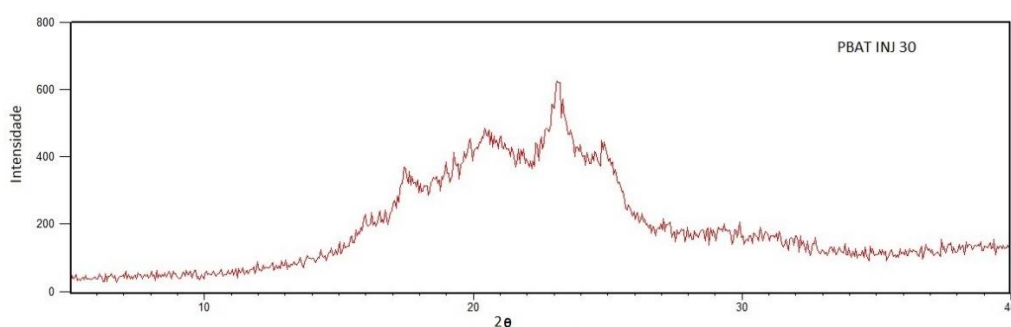


Figura 14: Difratograma da amostra PBAT INJ 30.

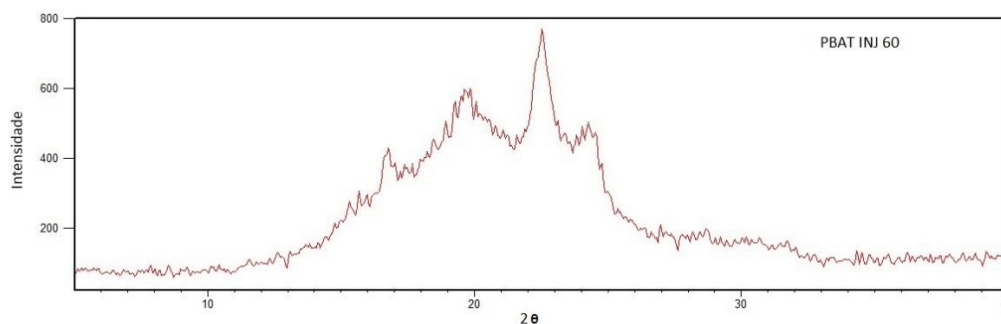


Figura 15: Difratograma da amostra PBAT INJ 60.

Os difratogramas de PBAT, tanto por moldagem por injeção quanto impressão 3D, apresentam características de uma estrutura semicristalina, com 5 picos definidos em 16,2°, 17,4°, 20,4°, 23,0° e 24,8° (39). Na comparação entre as amostras de PBAT injetadas, é possível notar uma maior intensidade dos picos na peça com temperatura de molde 60°C. A amostra de PBAT INJ 60 apresentou maior grau de cristalinidade e isso ocorre, pois, esta temperatura está mais próxima à T_c do PBAT, favorecendo a formação dos cristalitos na estrutura do polímero.

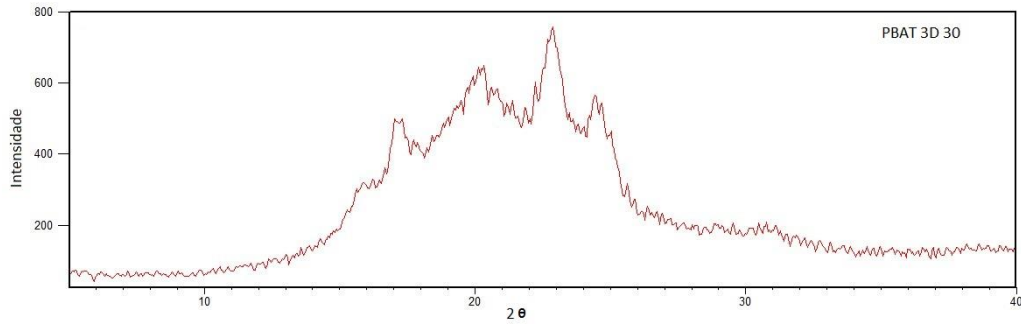


Figura 16: Difratograma da amostra PBAT 3D 30.

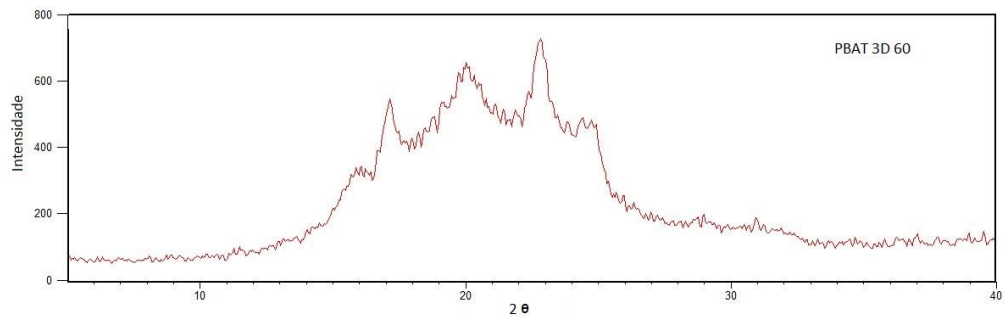


Figura 17: Difratograma da amostra PBAT 3D 60.

Entre as amostras de PBAT produzidas por impressão 3D não é possível avaliar grande diferença na intensidade do difratograma pela variação da temperatura da bandeja. As amostras PBAT 3D 30 e PBAT 3D 60 apresentaram 43 e 45% de cristalinidade, respectivamente, valores inferiores aos obtidos nas amostras injetadas. A pequena diferença entre as amostras impressas é explicada pelo fato de que a peça é produzida exposta à temperatura ambiente. Independente se a bandeja foi programada para 60 ou 30°C, a troca de calor com o ambiente é a mesma.

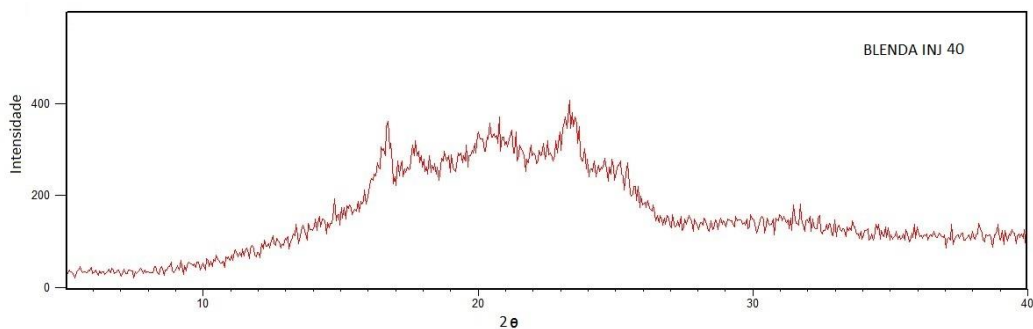


Figura 18: Difratograma da amostra BLEND A INJ 40.

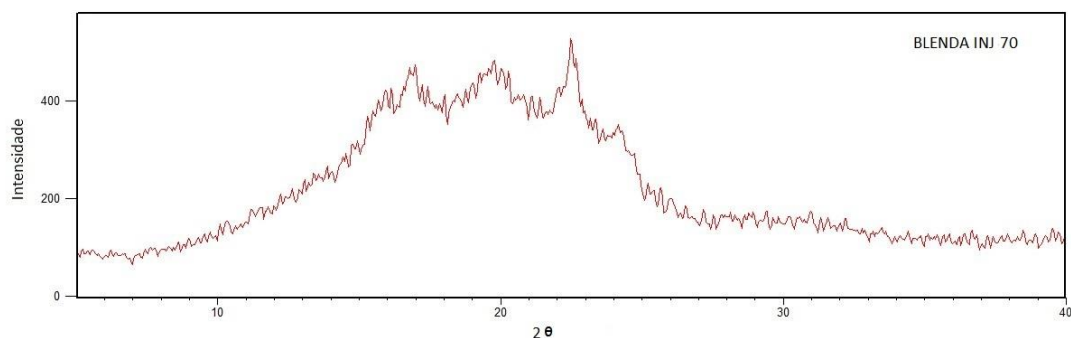


Figura 19: Difratograma da amostra BLENDA INJ 70.

Observa-se para o PBAT/PLA quatro picos em 17,7°, 20,6°, 23,5° e 25,3°. Esses picos são característicos da fase cristalina do PBAT na blenda PBAT/PLA (40) e se apresentam com menor intensidade, em relação ao PBAT puro. Estes resultados indicam que o PLA se encontra amorfo na blenda, levando a uma diminuição na cristalinidade (41).

A blenda processada com temperatura de molde 70°C apresentou uma maior intensidade nos seus picos característicos quando comparada com a amostra de 40°C. Com isso, todas as amostras processadas próximas à sua temperatura de cristalização, tanto por impressão 3D quanto por injeção, apresentaram um maior grau de cristalinidade devido a maior formação de regiões cristalinas durante o resfriamento destas peças.

5.3.2 Propriedades mecânicas (peças sem imersão)

As amostras tiveram, por fim, suas propriedades mecânicas avaliadas e seus dados apresentados na tabela 11.

Tabela 11: Propriedades mecânicas das amostras após ensaio de tração.

Amostra	Módulo de elasticidade (Mpa)	Tensão máxima (Mpa)	Alongamento na ruptura (%)
PBAT INJ 30	52,57 ± 4,82	14,43 ± 0,53	704,2 ± 56,81
PBAT INJ 60	52,52 ± 2,30	13,87 ± 0,61	753 ± 89,38
PBAT 3D 30	37,25 ± 0,64	13,51 ± 0,32	930 ± 62,28
PBAT 3D 60	42,59 ± 3,20	12,1 ± 0,69	814,25 ± 52,18
BLENDA INJ 40	568,92 ± 55,2	12,28 ± 1,24	2,75 ± 0,37
BLENDA INJ 70	451,83 ± 53,87	10,32 ± 1,27	2,73 ± 0,49

. Entre as amostras de PBAT moldadas por injeção, não houve influência da temperatura do molde no módulo de elasticidade. As variações apresentadas na tensão máxima suportada e alongamento na ruptura foram pequenas e, considerando o desvio padrão, podem ser consideradas não significativas.

Na impressão 3D do PBAT, podemos verificar que as peças produzidas com temperatura de bandeja 30°C apresentaram um maior valor de alongamento na ruptura em relação às peças de 60°C. A tensão máxima observada foi maior nas amostras de PBAT 3D 30 e o módulo elástico foi maior nas peças de PBAT 3D 60. Em comparação com as peças moldadas por injeção, as amostras impressas apresentaram menor módulo elástico e tensão máxima, contudo, o alongamento na faixa de 800-900% obtidos foram superiores aos obtidos por injeção. Na moldagem por injeção há a compactação total da peça, com auxílio de pressão, diferentemente da impressão 3D, onde a deposição camada por camada leva a uma peça com um grande número de vazios.

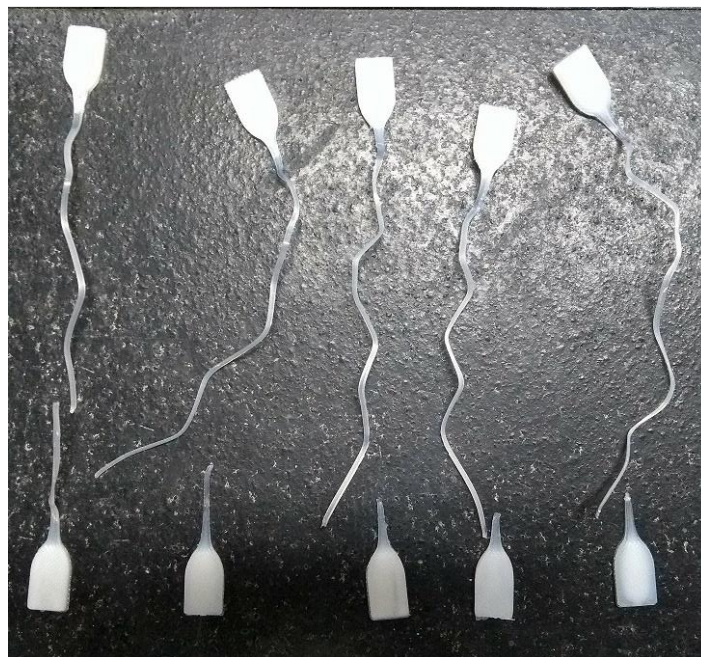


Figura 20: Amostras de PBAT 3D 30 após ensaio de tração.

As amostras de blenda PBAT/PLA injetadas não apresentaram influência da temperatura de molde no alongamento na ruptura. A blenda apresentou comportamento frágil, porém elevado módulo de elasticidade, quando comparadas com as amostras de PBAT puro. As blendas injetadas com temperatura de molde 40°C apresentaram maiores valores de módulo elástico e

tensão máxima em relação às amostras de 70°C. Parte disso pode ser atribuído às falhas nas superfícies das amostradas de BLENDA INJ 70, devido ao processamento. Devido à alta temperatura do molde, as peças grudavam nas paredes do molde, dificultando sua remoção sem causar danos. Na figura 21, são apresentados os corpos de prova de BLENDA INJ 40 após a realização do ensaio de tração.



Figura 21: Amostras de BLENDA INJ 40 após ensaio de tração.

Por fim, foram selecionados os grupos PBAT INJ 30, PBAT 3D 30 e BLENDA INJ 40 para o ensaio de degradação em solução de Ringer. Uma vez que as análises de DRX e os resultados de resistência mecânica não estabeleceram um padrão entre si para a seleção, foram escolhidos os grupos com maior fração amorfa em suas estruturas. Este critério foi adotado pois a degradação por hidrólise dos polímeros estudados ocorre inicialmente pelo ataque do segmento amorfo da estrutura (20). Deste modo, as amostras com menor grau de cristalinidade tendem a apresentar os efeitos da degradação mais rapidamente e com maior intensidade nos períodos iniciais do ensaio (21).

5.4 Ensaio de degradação

Os grupos selecionados na etapa anterior foram submetidos a ensaio de degradação em solução de Ringer a 37°C pelos períodos de 7, 15, 30 e 60 dias. Os resultados dos ensaios de tração, avaliação da perda de massa e as micrografias das superfícies ao longo destes períodos são apresentados a seguir.

5.4.1 Propriedades mecânicas

O módulo de elasticidade é um parâmetro mecânico que fornece informações sobre a rigidez do material sólido e sofre grande influência da composição química, microestrutura e defeitos do material (27). A tabela 9 e as figuras 22 e 23 apresentam o módulo de elasticidade de cada amostra ensaiada em função do tempo de imersão.

As amostras de PBAT puro, tanto impressas quanto injetadas, apresentaram um aumento do módulo de elasticidade ao longo do período de imersão. Essa variação evidencia a ocorrência de degradação hidrolítica (20). O processo de degradação do polímero se inicia preferencialmente pelo ataque da região amorfa, tornando-o mais cristalino e, por consequência, elevando seu módulo elástico (20). Entre os períodos de 30 e 60 dias, as amostras de PBAT INJ 30 apresentaram uma diminuição no módulo, enquanto as peças impressas seguiram tendo seu valor aumentado.

No caso da BLEND A INJ 40 o comportamento foi variando ao longo do período de imersão. Ao final dos 60 dias, o módulo de elasticidade apresentado foi cerca de 10% menor do que o inicial.

Tabela 9: Variação do módulo elástico em função do tempo de degradação.

Amostra	Módulo de elasticidade (Mpa)				
	0 dias	7 dias	15 dias	30 dias	60 dias
PBAT INJ 30	52,57 ± 4,82	55,16 ± 3,10	60,57 ± 5,73	62,78 ± 3,38	61,48 ± 3,02
PBAT 3D 30	37,25 ± 0,64	43,82 ± 2,26	47,54 ± 2,21	53,54 ± 5,03	57,37 ± 3,64
BLEND A INJ 40	568,92 ± 55,2	581,38 ± 63,14	553,31 ± 43,7	591,98 ± 59,7	513,53 ± 79,8

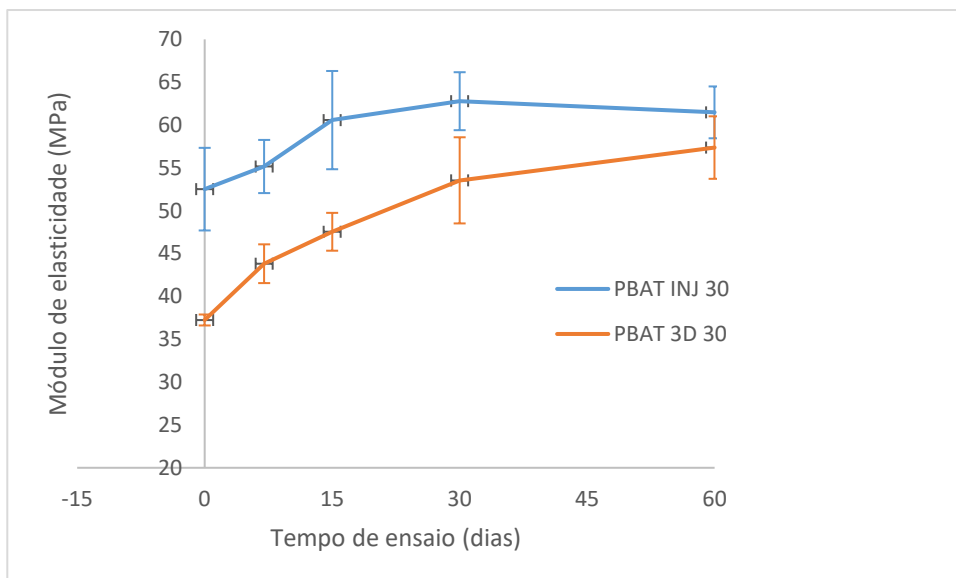


Figura 22: Variação do módulo de elasticidade do PBAT INJ 30 e PBAT 3D 30 em função do tempo de degradação.

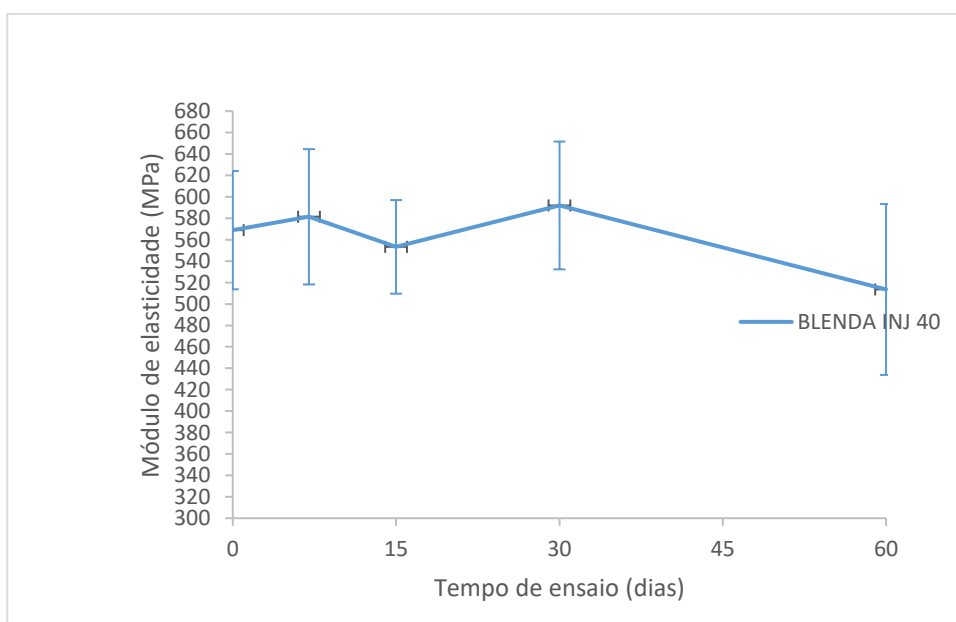


Figura 23: Variação do módulo de elasticidade de BLEND A INJ 40 em função do tempo de degradação.

Todos os grupos de amostras apresentaram um decréscimo na tensão máxima suportada após os 60 dias de imersão, conforme é mostrado na tabela 12 e graficamente na figura 24. Para as amostras de blenda, que possuíam caráter frágil, esta tensão foi observada na sua ruptura, na transição dos regimes elástico e plástico, em todo o período de imersão. A variação de tensão máxima

observada foi menor em relação às amostras de PBAT puro após 60 dias de imersão.

A tensão de ruptura das amostras de PBAT INJ 30 e PBAT 3D 30, que inicialmente correspondia à tensão máxima de tração, apresentou um decréscimo ao longo do período de degradação. Ao final dos 60 dias, a ruptura passou a ocorrer em uma tensão mais baixa que a tensão de escoamento, porém ainda no regime plástico. Isso se dá pelo fato de que a degradação se inicia pelo segmento amorfo da cadeia, influenciando diretamente tanto na tensão de ruptura quanto no seu alongamento (21).

Tabela 12: Tensão máxima em função do tempo de degradação.

Amostra	Tensão máxima (Mpa)				
	0 dias	7 dias	15 dias	30 dias	60 dias
PBAT INJ 30	14,43 ± 0,53	12,56 ± 1,51	12,53 ± 0,39	11,64 ± 0,64	10,20 ± 0,65
PBAT 3D 30	13,51 ± 0,32	11,58 ± 1,02	10,36 ± 0,38	10,00 ± 0,53	9,05 ± 0,10
BLENDA INJ 40	12,28 ± 1,24	11,33 ± 1,69	10,11 ± 0,55	10,46 ± 1,93	9,72 ± 1,64

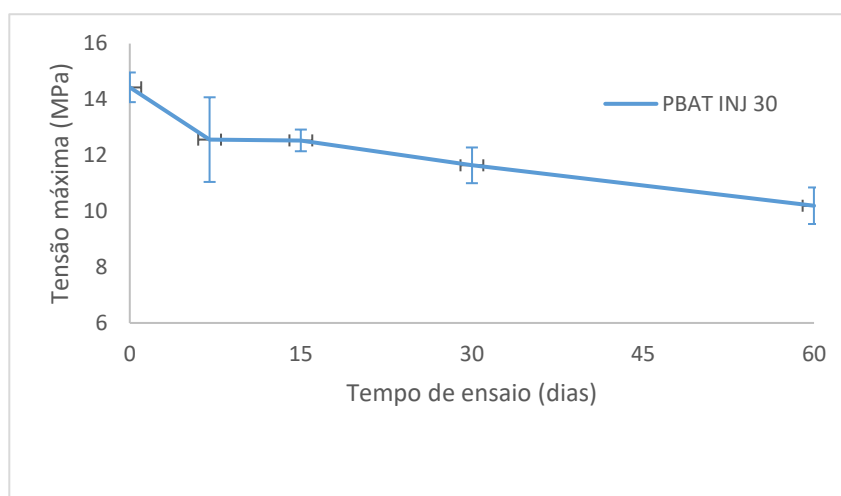


Figura 24: Variação da tensão máxima em função do tempo de degradação.

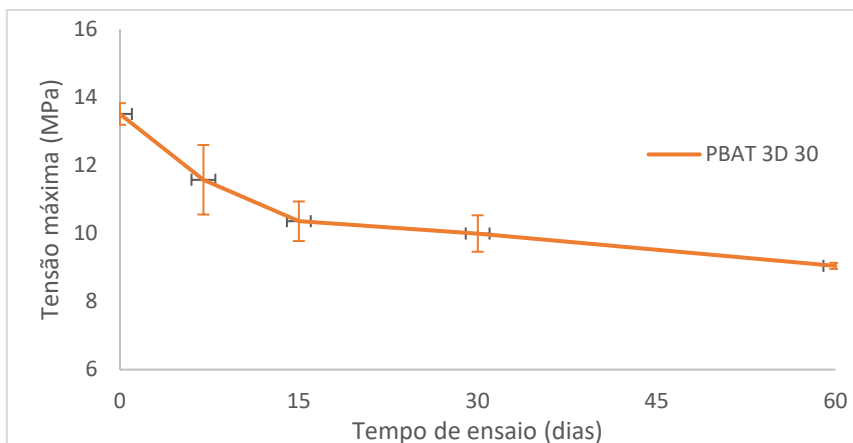


Figura 25: Variação da tensão máxima em função do tempo de degradação

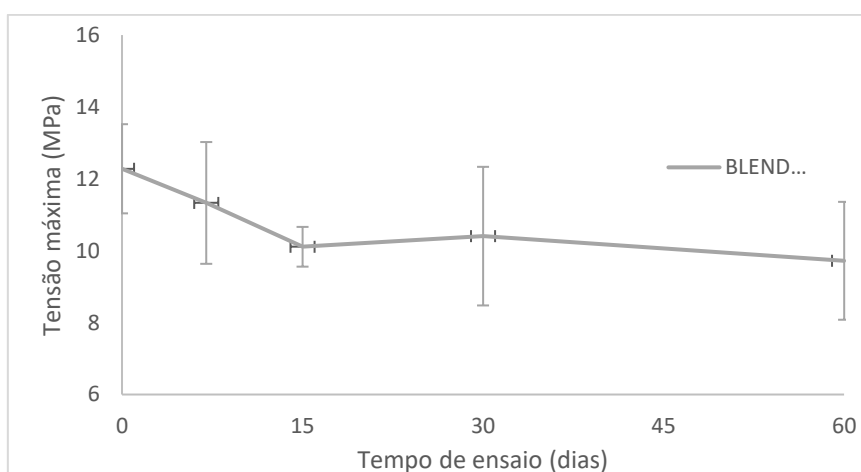


Figura 26: Variação da tensão máxima em função do tempo de degradação.

O alongamento na ruptura foi o parâmetro mais afetado pela degradação nas amostras de PBAT 3D 30, reduzindo de cerca de 900% para 400% ao final dos 60 dias de imersão. Já as peças de PBAT INJ 30 apresentaram uma redução de cerca de 700% para 500% no mesmo período. As amostras de BLENDA INJ 40 não apresentaram uma variação constante no alongamento na ruptura durante o período ensaiado. Os valores medidos de alongamento na ruptura ao longo do período de imersão são apresentados na tabela 13 e na figura 25.

Tabela 13: Alongamento na ruptura em função do tempo de degradação.

Amostra	Alongamento na ruptura (%)				
	0 dias	7 dias	15 dias	30 dias	60 dias
PBAT INJ 30	704,2 ± 56,8	626,2 ± 184,7	574,4 ± 86,64	584,2 ± 112,7	514,8 ± 22,5
PBAT 3D 30	930 ± 62,3	717 ± 81,6	581,8 ± 85,7	557,3 ± 103,9	376,3 ± 171
BLENDA INJ 40	2,75 ± 0,37	2,92 ± 0,18	3,21 ± 0,42	2,73 ± 0,73	3,30 ± 0,81

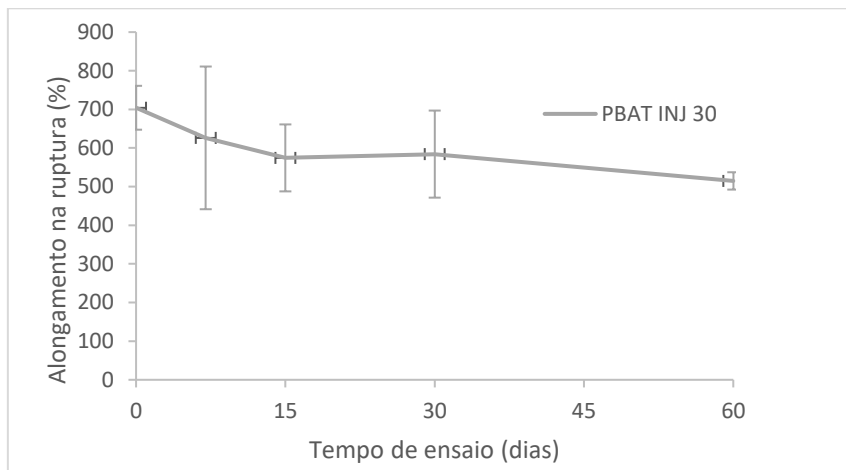


Figura 27: Alongamento na ruptura em função do tempo de degradação.

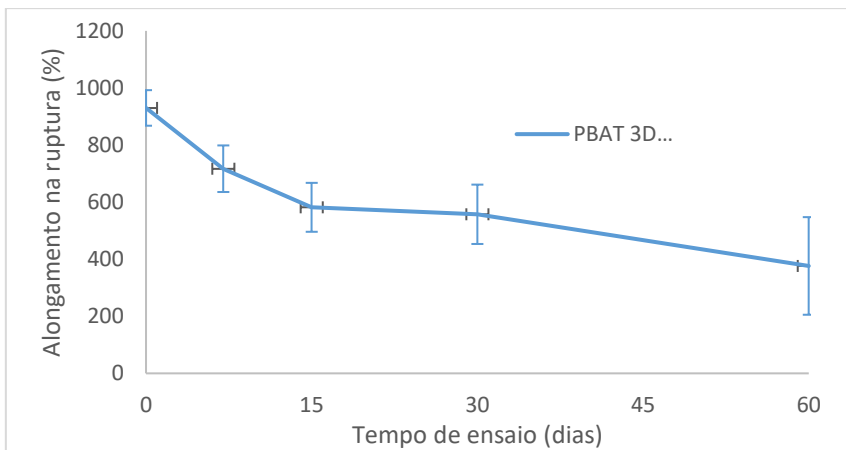


Figura 28: Alongamento na ruptura em função do tempo de degradação.

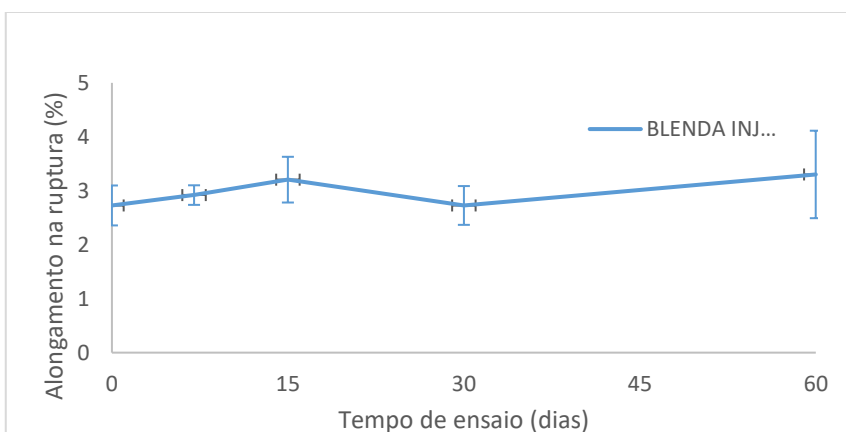


Figura 29: Alongamento na ruptura em função do tempo de degradação.

Os gráficos de tensão x deformação das amostras ensaiadas em teste de tração são apresentados nas figuras 26, 27 e 28.

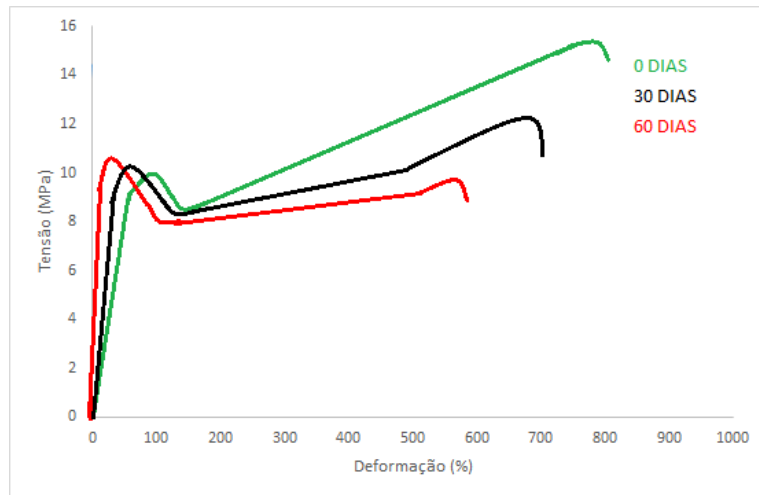


Figura 30: Gráfico tensão x deformação das amostras PBAT INJ 30 ao longo do período de degradação.

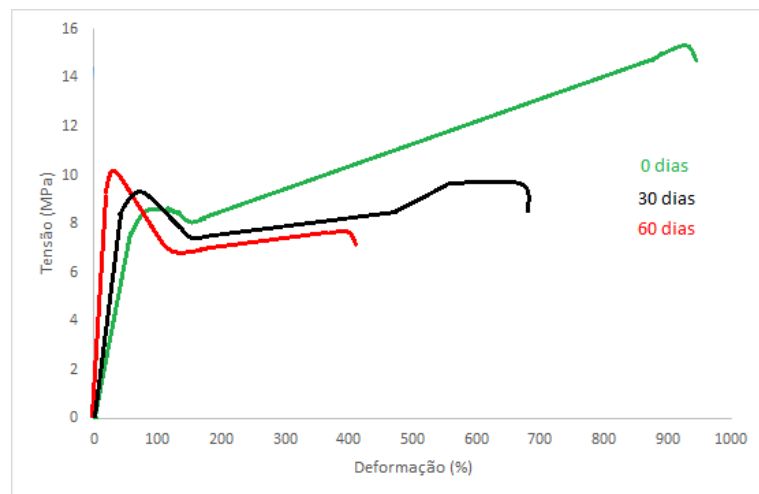


Figura 31: Gráfico tensão x deformação das amostras PBAT 3D 30 ao longo do período de degradação.

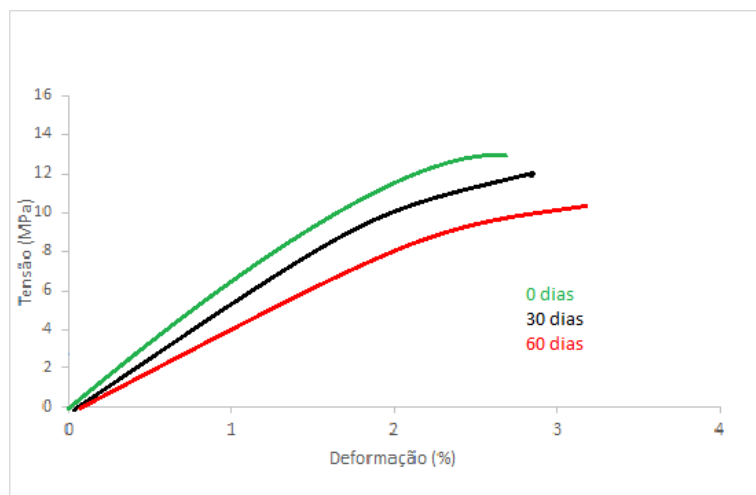


Figura 32: Gráfico tensão x deformação das amostras BLEND A INJ 40 ao longo do período de degradação.

Fica evidenciado que as amostras de PBAT 3D 30 tiveram suas propriedades mecânicas mais afetadas pelo tempo de degradação, dada as grandes variações no seu alongamento na ruptura e tensão máxima ao final dos 60 dias de ensaio. As amostras de BLEND A INJ 40 apresentaram caráter frágil e tiveram uma redução da tensão máxima de tração com o período de imersão.

5.4.2 Variação mássica

A tabela 14 mostra a variação na massa de cada grupo de amostra ao longo dos períodos de imersão.

Tabela 14: Variação de massa das amostras ao longo do tempo de imersão.

Amostra	7 dias	15 dias	30 dias	60 dias
PBAT INJ 30	-0,013%	-0,488%	-0,678%	-0,702%
PBAT 3D 30	+0,061%	-0,371%	-0,331%	-0,621%
BLEND A INJ 40	-0,013%	-0,476%	-0,312%	-0,747%

Ao final dos 60 dias, foi observada perda de massa em todas as amostras. Nos primeiros 7 dias de ensaio, as peças de PBAT 3D 30 apresentaram um aumento de 0,061%, que pode ser atribuído à uma maior absorção de água em relação aos outros grupos. A absorção de água é o primeiro fenômeno que ocorre quando um poliéster é imerso em um meio aquoso e será maior quanto maior for a área superficial e fração amorfa do material (42). A perda de massa final foi de 0,621% para o grupo. As peças PBAT INJ 30 e BLEND A INJ 40

apresentaram perda de massa ao longo de todo o período de imersão de 0,702 e 0,747%, respectivamente.

5.4.3 MEV

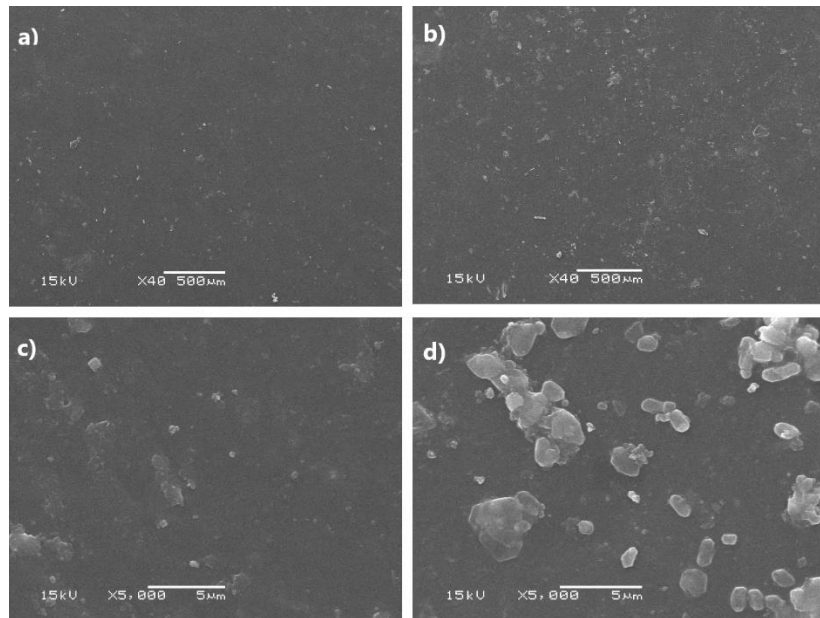


Figura 33: Micrografia das superfícies das amostras de PBAT INJ 30: “a” e “c” sem imersão, “b” e “d” após 60 dias de imersão.

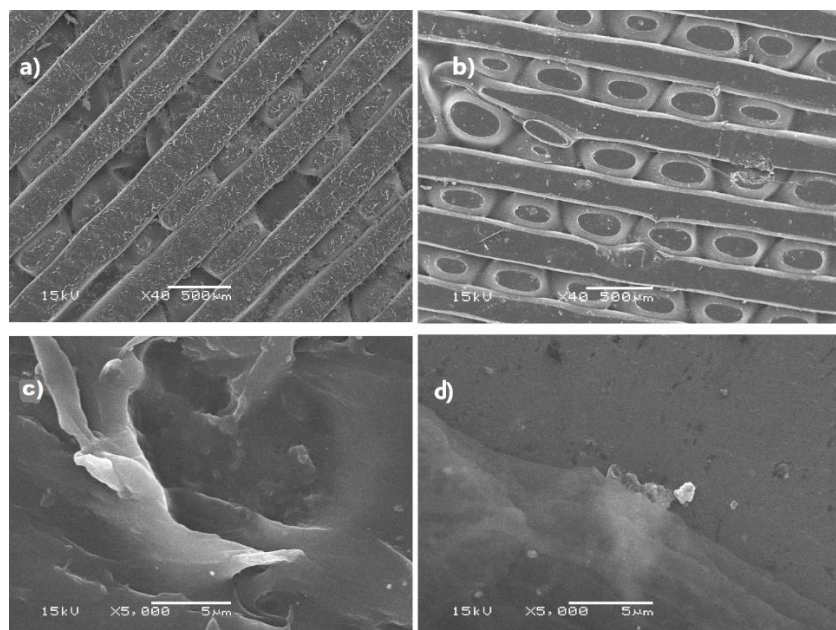


Figura 34: Micrografia das superfícies das amostras de PBAT 3D: “a” e “c” sem imersão, “b” e “d” após 60 dias de imersão.

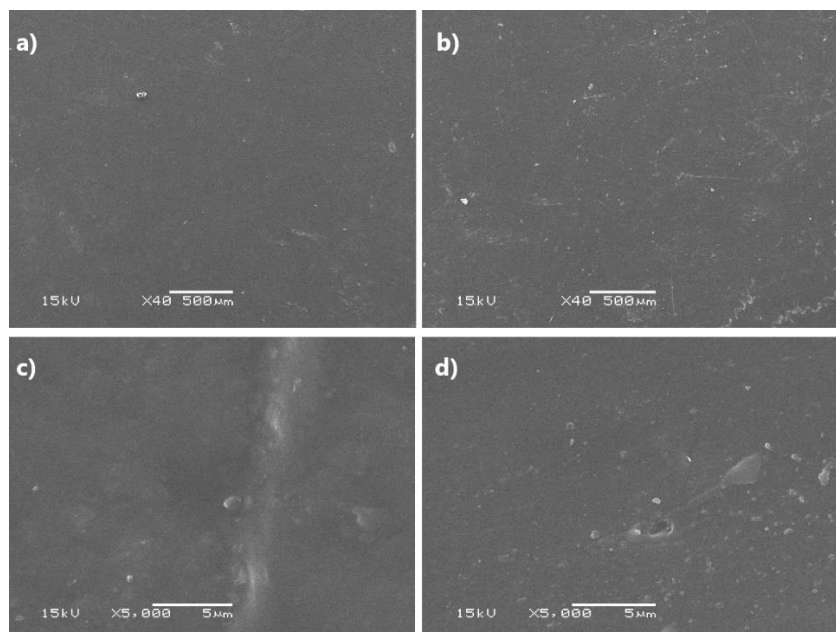


Figura 35: Micrografia das superfícies das amostras de BLENDA INJ 40: “a” e “c” sem imersão, “b” e “d” após 60 dias de imersão.

Analisando as imagens, não é possível evidenciar qualquer alteração na morfologia das superfícies das amostras de PBAT INJ 30, PBAT 3D 30 e BLENDA INJ 40 ao longo do período de imersão causada pela degradação. Na amostra de PBAT produzida por impressão 3D, é possível visualizar as linhas do fio polimérico depositadas sobre a bandeja.

Estudos anteriores apresentaram a influência da morfologia cristalina na erosão da superfície e taxa de hidrólise de biomateriais poliméricos (19). Além do grau de cristalinidade, o tamanho e a forma dos cristais também importam bastante. A estrutura cristalina mais refinada faz com que a água não consiga penetrar com facilidade no cristal e a degradação aconteça mais facilmente na superfície. O refino da estrutura é obtido por resfriamento controlado e manutenção na temperatura de cristalização do polímero (19). No caso das amostras de PBAT e blenda estudadas neste trabalho, o resfriamento foi rápido até uma temperatura bem abaixo da T_c , levando a uma estrutura com elevada fração amorfa e pouco refinada que permite uma maior absorção de água para o seu interior.

Em relação às micrografias da BLENDA INJ 40, a amostra apresentou superfície homogênea, sem presença de uma segunda fase dispersa de PBAT

ou PLA, indicando a utilização de agente compatibilizante na extrusão da blenda (27), como já observado na discussão da análise de DSC.

Apesar de não ser confirmada pelas imagens das superfícies, o processo de degradação em solução de Ringer é comprovado pela redução nas propriedades mecânicas e perda de massa ao longo do período de imersão.

6 CONCLUSÕES

Os efeitos da degradação na resistência mecânica foram o aumento no módulo elástico e diminuição da tensão e alongamento na ruptura das peças de PBAT ao longo do período de imersão.

As peças de PBAT por impressão 3D foram mais afetadas pela degradação, apresentando o maior decréscimo nas propriedades mecânicas dos grupos avaliados. Seu alongamento na ruptura reduziu de 900% para 400% ao final dos 60 dias de imersão.

Todas amostras apresentaram uma redução de massa de aproximadamente 0,7% após os 60 dias de imersão em solução de Ringer.

As peças de PBAT produzidas por impressão 3D apresentaram menor módulo elástico e maior alongamento na ruptura (aproximadamente 900%). Já a blenda PBAT/PLA apresentou elevados valores de módulo de elasticidade, porém baixo alongamento na ruptura com comportamento frágil.

Foi possível a obtenção dos fios de PBAT para aplicação como matéria-prima para impressão 3D por FDM. Os fios de PBAT/PLA, apesar de serem extrudados com êxito no diâmetro definido, apresentaram excessiva fragilidade, não permitindo a impressão de peças da blenda.

Ficou evidenciada a influência da temperatura do molde de injeção e da bandeja, no caso da impressão 3D, na cristalinidade e propriedades mecânicas das amostras. As peças processadas em temperaturas mais baixas apresentaram maior fração amorfa.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo da blenda PBAT/PLA com diferentes concentrações de cada polímero e avaliação do seu efeito nas propriedades mecânicas e degradação in vitro.
- Variação nos parâmetros de extrusão dos fios de PBAT/PLA, afim de evitar a fragilidade que impossibilita sua utilização na impressão 3D.
- Emprego de diferentes soluções, como NaOH em diferentes concentrações e PBS, no estudo da degradação dos biopolímeros.
- Estudo de outros polímeros ou cerâmicas biodegradáveis capazes de aumentar o módulo elástico sem perda significativa na flexibilidade do PBAT através de formação de blendas ou compósitos.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1. Hench, L. L. - Biomaterials, 19, p.1419 (1998).**
- 2. Maia, M. et al. Reconstrução da estrutura facial por biomateriais: revisão da literatura. Revista Brasileira de cirurgia plástica, 2010.**
- 3. HENCH, L. ET AL., J. Introduction to bioceramics. Singapore : Word Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, p. 1-15, 1993.**
- 4. Oliveira, L.S.A.F. et al. Biomateriais com aplicação na regeneração óssea – método de análise e perspectivas futuras. Revista de ciências médicas e biológicas, 2010.**
- 5. HENCH, L. e POLAK, J. Third generation biomedical materials.**
- 6. Moraes, A.M. Biomateriais: tipos, aplicações e mercado. Quím. Nova vol.38 no.7 São Paulo Aug. 2015.**
- 7. "A Proposal to the National Science Foundation for An Engineering Research Center at UCSD, CENTER FOR THE ENGINEERING OF LIVING TISSUES", UCSD #865023, courtesy of Y.C. Fung, August 23, 2001.**
- 8. O'Brien, J. F. Biomaterials & scaffolds for tissue engineering, Volume 14, Issue 3, March 2011, Pages 88-95.**
- 9. Stevens, M.M. Biomaterials for bone tissue engineering, Materials Today, Volume 11, Issue 5, 2008, pp. 18-25.**
- 10. Stratton, S., Shelke, N.B. Bioactive polymeric scaffolds for tissue engineering, Bioactive Materials, Volume 1, Issue 2, 2016, pp. 93-108.**
- 11. Hutmacher, D.W. Fused deposition modeling of novel scaffold architectures for tissue. Biomaterials 23 (2002) 1169–1185.**
- 12. Rodrigues, L.B. Aplicações de biomateriais em ortopedia. Estudos Tecnológicos em Engenharia, vol. 9, n. 2, p. 63-76, jul/dez 2013.**
- 13. Ratner, B. D.; Hoffman, A. S.; Schoen, F. J.; Lemons, J. E., eds.; Academic Press: Oxford, 2013, cap. I.2.2. Polymers: Basic Principles**
- 14. De Paoli, M.A. Degradação e Estabilização de Polímeros. Ed. Artliber Publishers, São Paulo,.**
- 15. Lucas, N., [et al.]- Polymer biodegradation: mechanisms and estimation techniques. Chemosphere. ISSN 0045-6535. Vol. 73, n.º 4 (2008), p.429-42.**
- 16. Chu, Chih-Chang- Biodegradable Polymeric Biomaterials: An Updated Overview. In Bronzino, Ed. Joseph D.- The Biomedical Engineering Handbook. 2nd edition CRC Press LLC, 2000. Vol. I volume.**

17. LIU, SHU Q.- Biomaterial Aspects of Bioregenerative Engineering. In WILEY-INTERSCIENCE- BIOREGENERATIVE ENGINEERING: PRINCIPLES AND APPLICATIONS. Hoboken, New Jersey: JOHN WILEY & SONS, INC., 2007. ISBN 978-0-471-70907-7.
18. Göpferich, A. Mechanisms of polymer degradation and erosion. *Biomaterials*. ISSN 0142-9612. Vol. 17, n.º 2 (1996), p.103-114.
19. Fachine, G.J.M. Polímeros biodegradáveis: tipos, mecanismos, normas e mercado mundial. São Paulo, Editora Mackenzie, 2013. *AcadeMack collection vol. 23*, 55-60.
20. Gorrasi, G. e Pantani, R. Hydrolysis and biodegradation of poly(lactide acid). *Adv Polym Sci* 279: 119-152.
21. Migliaresi, C. A study on the in vitro degradation of poly(lactic acid). *J Biomater Sci Polym Ed.* 1994 e 5(6):591-606.
22. G. F. Brito. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.6.2 (2011) 127-139.
23. GARLOTTA, D. A literature review of poly(lactic acid). *Journal Polymers Environment*, v.9,.
24. GUPTA, B., REVAGADE, N. e HILBORN, J. Poly(lactic acid) fiber: an overview. *Progress in*.
25. Jahno, V. D. Síntese e caracterização do poli(L-ácido láctico) para uso como biomaterial. *Disseração para obtenção do título de mestre em engenharia de materiais, UFRGS*, 2005.
26. Rhim, Jong-Whan. Preparation of poly(lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend films using a solvent casting method and their food packaging. *LWT - Food Science and Technology* 68 (2016) 454e461.
27. Arruda, L.C. Efeito do extensor de cadeia na morfologia, propriedades reológicas e mecânicas de filme tubulr de blendas de poli(ácido láctico) PLA com poli(butileno-adipato-co-tereftalato) PBAT. *Tese de doutorado, Universidade Federal de Sergipe*, 2015.
28. Jiang, L., Wolcott, M. P., & Zhang, J. (2006). Study of biodegradable polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. *Biomacromolecules*, 7, 199e207.
29. Paul, D. R., Robeson, L. M. *Polymer nanotechnology: Nanocomposites*, *Polymer*, 49, 3187-3204, 2008.
30. H. S. Fan et al., "Compare of Electrospinning PLA and PLA/ β -TCP Scaffold in Vitro", *Materials Science Forum*, Vols. 475-479, pp. 2379-2382, 2005.
31. Gümüşderelioğlu, M. Poly(butylene adipate-co-terephthalate) scaffolds: processing, structural characteristics and cellular responses.

Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, volume 27, 1841 - 1859, 2016.

32. M. Nofar, A. Maani, H. Sojoudi, M. C. Heuzey, e P. J. Carreau. Interfacial and rheological properties of PLA/PBAT and PLA/PBSA blends and their morphological stability under shear flow. Journal of Rheology 59, 317 (2015).

33. Magalhães, P.I.G. A validação de processo como garantia de conformidade dos produtos na indústria de dispositivos médicos. Juiz de Fora, 2010.

34. Redivo, M.A.P. Estudo da viabilidade de painéis externos automotivos em termoplásticos. São Paulo, 2005.

35. Gorni, A.A. Introdução à prototipagem rápida e seus processos. Revista Plástico Industrial, p. 230-239, 2001.

36. Modeen, T., Pasquire, C., Soar, R. Ubiquitous customization - utilizing rapid manufacturing in the production of design and architecture. In: Khosrowshahi, F (Ed.), 21st Annual ARCOM Conference, 2005, SOAS, University of London.

37. Bertol, S.L. Contribuição ao estudo da prototipagem rápida, digitalização tridimensional e seleção de materiais no design de implantes personalizados. Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais, UFRGS, 2008.

38. Falcone, D. M. B. Influência da incorporação de Poli(ácido Láctico) - PLA, de pó de madeira e outros aditivos no comportamento físico-mecânico do Poli(hidroxibutirato) – PHB. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal.

39. Zehetmeyer, G. Influence of melt processing on biodegradable nisin-PBAT films intended for active food packaging applications. Journal of Applied Polymer Science, v. 133,p. 1-10, 2015.

40. Chivrac, F., Kadlecova, Z., Pollet, E., Avérous, L. Aromatic copolyester-based nano-biocomposites: elaboration, structural characterization and properties. Journal Polymer Environment, 14, 393–401, 2006.

41. Carrasco, F., Pagésb, P., Gámez-Pérez, J., Santana, O. O., Maspoch, M. L. Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. Polymer Degradation and Stability, 95 (2), 116-125, 2010.

42. A.C. Vieira et al., "Degradation and Viscoelastic Properties of PLA-PCL, PGA-PCL, PDO and PGA Fibres ", Materials Science Forum, Vols. 636-637, pp. 825-832, 2010.

43. Göpferich, Achim- Mechanisms of polymer degradation and erosion. Biomaterials. ISSN 0142-9612. Vol. 17, n.º 2 (1996), p.103-114.

44. Kawachi, E. Y. **Biocerâmicas: Tendências e Perspectivas de uma Área Interdisciplinar**. *Quim. Nova* 2000, 23(4), 518-522.
45. Lasprilla, A. J. R. **Synthesis and Characterization of Poly (Lactic Acid) for Use in Biomedical Field**. *Chemical Engineering Transactions*. 24. 985. 10.3303/CET1124165. 2011.