



AVALIAÇÃO DA PRINTABILIDADE DE ESTRUTURAS TRELIÇADAS COMPOSTAS POR POLI(ÁCIDO LÁTICO) E ÓXIDO DE GRAFENO

Isabella N. Pinto^{1*}, Felipe S. Medeiros², Fábio C. Nunes³, Tatiana K. S. Souza¹, Glaura G. Silva², Ricardo G. de Souza⁴, João P. F. Santos¹

*1 - Departamento de Engenharia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG). Avenida Amazonas, 5253, Nova Suíça, Belo Horizonte, CEP 30421-169, MG
isabellanayara@hotmail.com*

2 – Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno, Universidade Federal de Minas Gerais (CTNANO UFMG), Belo Horizonte, MG

3 – Departamento de Engenharia de Biosistemas, Universidade de São Paulo (USP/FZEA), Pirassununga, SP

4 - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG

RESUMO

Neste trabalho, estruturas treliçadas foram impressas a partir da técnica de modelagem por deposição de fundido (FDM). O objetivo foi desenvolver estruturas com boa printabilidade para potencial aplicação na engenharia de tecidos. Filamentos de PLA com a incorporação de óxido de grafeno (GO) liofilizado e GO funcionalizado com aminas foram produzidos por extrusão e empregados na impressão das estruturas treliçadas, a fim de comparar a reologia, printabilidade, propriedades mecânicas e térmicas das amostras obtidas. Os resultados indicaram que a incorporação de GO liofilizado e GO funcionalizado com aminas não alterou significativamente as propriedades térmicas do PLA puro, mantendo sua estabilidade térmica. Os testes mecânicos de compressão indicaram que as estruturas compostas pelos nanocompósitos PLA/GO apresentaram resistência à compressão inferior, cerca de 6,4 MPa, quando comparadas as estruturas de PLA puro. Para análise reológica, foram avaliadas duas condições de impressão, com variação da temperatura e velocidade de processamento das amostras. Os resultados do ensaio de reometria de placas paralelas em regime permanente indicaram que as amostras impressas em PLA reforçado com GO liofilizado apresentaram menor viscosidade à baixas taxas de cisalhamento quando comparadas às obtidas a partir do filamento PLA/GO funcionalizado com amina, as quais apresentaram viscosidade aproximada ao PLA puro, o que indica graus mais altos de interação entre os componentes da mistura.

Palavras-chave: *estruturas treliçadas, impressão 3D, PLA, óxido de grafeno, printabilidade*

INTRODUÇÃO

Em projetos de estruturas para aplicação na engenharia de tecidos é necessário considerar a arquitetura da estrutura, devido aos estímulos mecânicos que serão submetidas no corpo humano⁽¹⁾. Estudos recentes demonstraram que a estrutura treliçada tem apresentado capacidade superior na absorção de energia e alto desempenho mecânico. A possibilidade mais recente para a fabricação desse modelo deve-se ao avanço da impressão 3D, que proporciona

rapidez na obtenção dessa estrutura através do auxílio de *softwares* de desenho assistido por computador (CAD)⁽²⁾.

Dentre as técnicas de impressão 3D, a mais comum é a modelagem por deposição de fundido (FDM), que possui abordagem simplificada e dispositivos de baixo custo. No entanto, esse método apresenta desvantagens como anisotropia, falta de adesão entre as camadas, dificuldade em definir os parâmetros de processamento, propriedades mecânicas inferiores, baixa qualidade de acabamento superficial, dentre outras. Portanto, a otimização de parâmetros de processamento, relacionados à compreensão do comportamento reológico do material durante o processo, pode ser uma ferramenta capaz de minimizar ou eliminar defeitos das peças impressas, reduzir desperdícios e tempo de processo, melhorar as propriedades mecânicas e a precisão dimensional das peças fabricadas^(3,4-7). Relacionada a impressão FDM, surge o conceito de printabilidade, que é associado a processabilidade e qualidade das peças impressas, com a obtenção de componentes com baixo grau de imperfeições⁽⁷⁾.

Polímeros termoplásticos como o poli (ácido lático) (PLA), entregues na forma de filamentos, são empregados no processo FDM. O PLA é um polímero biodegradável e biocompatível totalmente derivado de recursos naturais e amplamente utilizado em aplicações biomédicas^(8,9). Possui boa processabilidade na impressão 3D e eficácia farmacológica. Porém, alguns estudos retratam algumas desvantagens do PLA como baixa afinidade celular e baixa hidrofiliçidade, características importantes para aplicação na engenharia de tecidos⁽⁹⁾. O óxido de grafeno(GO) vem sendo empregado para aprimorar atributos do PLA como biomaterial. Pesquisas indicaram o aumento da hidrofiliçidade, estabilidade térmica e adesão celular em *scaffolds*^(9,10).

Neste contexto, propõe-se a fabricação dos filamentos em PLA e PLA com óxido de grafeno obtido de duas formas diferentes, a análise reológica dos materiais no processo de impressão 3D e caracterização dos filamentos e estruturas treliçadas para potencial aplicação na engenharia de tecidos. Com o objetivo de minimizar defeitos do processo FDM e produzir biomateriais com qualidade e que atendam às suas funções com efetividade.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Poli(ácido lático) (PLA) em *pellets* na cor transparente, produzidos pela *Nature Works* e fornecidos pela empresa 3DLAB Indústria LTDA, com densidade de 1,24g/cm³ (ASTM D792). Óxido de grafeno (GO) liofilizado e GO funcionalizado com amina fornecidos pelo Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno (CTNano/UFGM). Diclorometano (CH₂Cl₂; CAS 75-09-2) da empresa CRQ Produtos Químicos e acetona (C₃H₆O; CAS 67-64-1) da empresa Êxodo Científica.

Preparação dos filamentos

Os *pellets* de PLA foram secos à temperatura de 60°C durante 14 horas. Após secagem, a solução foi preparada segundo Belaid *et al.*⁽¹⁰⁾, com a proporção de 10ml para 10%(p/v) de PLA, utilizando o diclorometano como solvente. A solução foi colocada sob agitação magnética constante até a dissolução completa do PLA. O GO foi disperso em acetona com a proporção de 1mg por ml, sendo a mistura colocada em ultrassom de ponta até a dispersão total do GO. Dessa forma, a solução de GO foi adicionada ao PLA e permaneceu sob agitação magnética até encontrar-se homogênea. Essa solução foi seca em estufa a 60°C durante 12 horas e o filme

obtido após a secagem foi cortado em pedaços. A fabricação dos filamentos foi realizada em extrusora dupla rosca, da empresa AX Plásticos e o diâmetro do filamento foi mantido a $1,75 \pm 0,05\text{mm}$ para utilização na impressora Z Morph. Nessa parte foram usados os grãos do compósito PLA/óxido de grafeno para alimentação da extrusora com temperatura a 190°C e rotação das roscas a 100 RPM. Foi utilizada a proporção de 0,1% de óxido de grafeno na composição dos filamentos fabricados, sendo eles designados como PLA/GO_{lio}, PLA/GO_{amin} e PLA para os filamentos do material puro.

Impressão das estruturas treliçadas

O desenho tridimensional da estrutura treliçada foi projetado utilizando o software *SolidWorks*, com célula unitária da estrutura segundo o modelo proposto por Shui *et al.*⁽¹⁾, conforme apresentado na figura 1. A porosidade projetada foi 70% para potencial aplicação na engenharia de tecido ósseo⁽¹¹⁾ e dimensões de 13x13x13mm. Os arquivos projetados em CAD foram convertidos em formato STL através do software Ultimaker Cura 4.8.0 para o reconhecimento pelo *software* Voxelizer da impressora modelo Z Morph. O *software* citado ainda foi responsável por controlar os parâmetros do processo de impressão.



Figura 1: projeto da estrutura treliçada desenvolvida em CAD.

As condições de impressão selecionadas para impressão das amostras seguiram a partir de testes na impressora com variação na temperatura e velocidade de impressão. As amostras foram impressas com os parâmetros apresentados na tabela 1, para comparação da reologia do material.

Tabela 1: Temperatura e velocidade de impressão utilizadas para impressão das amostras

Filamentos	Temperatura	Velocidade	Temperatura da mesa	Diâmetro do bocal
PLA, PLA/GO _{lio} , PLA/GO _{amin}	200°C	30mm/s	60°C	0,4mm
PLA, PLA/GO _{lio} , PLA/GO _{amin}	210°C	40mm/s	60°C	0,4mm

Caracterizações

A análise térmica dos filamentos foi caracterizada através de calorimetria exploratória diferencial (DSC), em equipamento da Perkin Elmer, sob atmosfera de nitrogênio. As condições de ensaio seguiram a partir de dois ciclos de aquecimento e um de resfriamento, utilizando atmosfera de N₂ com fluxo de 20ml/min. Durante o primeiro ciclo de aquecimento, as amostras foram aquecidas de 30°C a 250°C numa taxa de 10°C/min para que a história térmica dos corpos de prova fosse eliminada. Em sequência, a etapa de resfriamento foi conduzida a uma taxa de 10°C/min, até 0°C. O segundo ciclo de aquecimento foi compreendido de 0°C até 250°C a uma taxa de 10°C/min. O grau de cristalinidade foi calculado a partir da Equação (A):

$$XC(\%) = \Delta H_f / (\Delta H_{f100} \times 100) \quad (A)$$

Onde $XC(\%)$ é o percentual de cristalinidade, ΔH_f a entalpia de fusão da amostra, ΔH_{f100} a entalpia de fusão do PLA 100%. A entalpia de fusão do PLA 100% cristalino (ΔH_{f100}) é $93\text{J/g}^{(12)}$. Os resultados das curvas de DSC determinaram ainda a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c), e calor envolvido nas transformações (ΔH) dos materiais.

As propriedades reológicas foram determinadas com a utilização do reômetro da TA Instruments modelo AR-G2, com geometria de placas paralelas de 25mm de diâmetro e gap de 1mm e temperatura de 200°C . Medições em regime permanente foram realizadas com a viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento, compreendida entre $0,01$ e 100s^{-1} .

As propriedades mecânicas das estruturas treliçadas impressas foram avaliadas por meio do teste de compressão, realizado na máquina de ensaios universal da marca INSTRON, modelo AG-X, com célula de carga de 10kN e sistema de controle e obtenção de dados através do software Trapezium X, com os testes realizados de acordo com a norma ASTM-D1621-16, à velocidade de 1mm/min.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise térmica dos filamentos

Os efeitos da adição do GO na cristalinidade, T_g , T_m e T_c do PLA foram avaliados por DSC e a Figura 2 apresenta a curva de DSC para os compósitos e material puro.

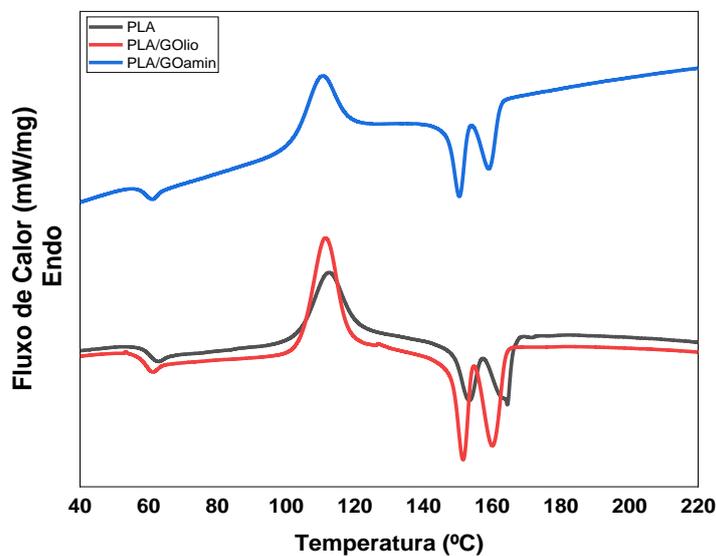


Figura 2: Curva de DSC do PLA e compósitos.

Resultados como entalpia de fusão são apresentados na Tabela 2, juntamente com o cálculo da cristalinidade. Através da equação (1) calculou-se o grau de cristalinidade dos materiais no segundo ciclo de aquecimento, demonstrado na Tabela 2. A T_g encontrada para o PLA foi de $60,1^\circ\text{C}$, para o PLA/GO_{lio} foi $58,5^\circ\text{C}$ e por fim para o PLA/GO_{amin} $59,9^\circ\text{C}$. A adição de GO ao PLA não alterou significativamente a T_g , T_m , T_c e cristalinidade do material, o que indica que o GO nessas proporções não influenciou nas propriedades térmicas do PLA. De acordo com a

Figura 2, todas amostras apresentaram dois picos de fusão devido a fusão gradual do polímero⁽¹²⁾.

Tabela 2: Dados resumidos do ensaio de DSC

Composições	Tg (°C)	Tm(°C)	Tc(°C)	ΔH	Xc(%)
PLA	60,1	153,3 – 164,4	112,4	24,1	25,9
PLA/GO _{lio} (0,1%)	58,5	151,6 – 160,2	111,4	26,7	28,7
PLA/GO _{Amin} (0,1%)	59,9	151,1 – 159,8	111,1	22,5	24,2

Análise reológica em regime permanente

As análises reológicas realizadas em reômetro de placas paralelas no regime permanente de cisalhamento apresentaram as curvas de viscosidade x taxa de cisalhamento nas figuras a seguir. Duas condições de impressão foram analisadas, a primeira com temperatura de impressão à 200°C e velocidade de impressão à 30mm/s e a segunda em 210°C e 40mm/s.

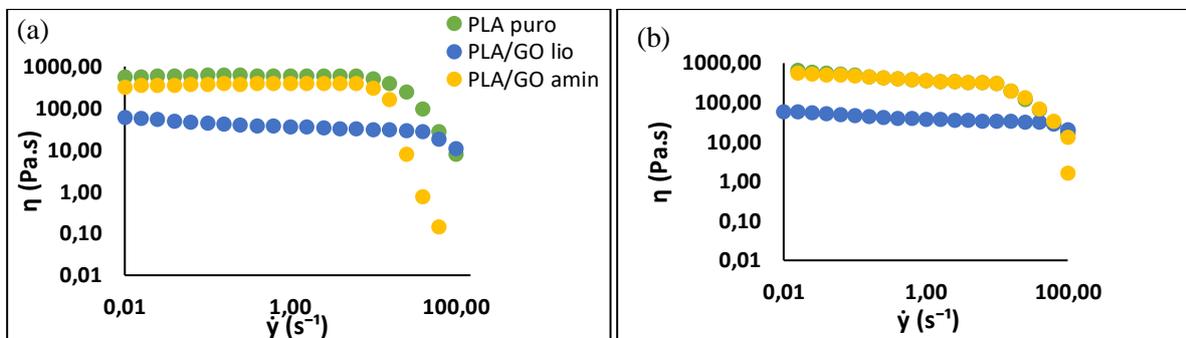


Figura 3 - Gráfico viscosidade x taxa de cisalhamento: (a) temperatura de impressão à 200°C e velocidade de 30mm/s e (b) temperatura de impressão à 210°C e velocidade de 40mm/s.

A partir da Figura 3(a) e 3(b) é possível observar que os materiais apresentaram platô newtoniano à baixas taxas de cisalhamento e em seguida apresentaram uma queda característica do comportamento de fluídos pseudoplásticos⁽⁷⁾.

A partir da Figura 3 (a) foi possível determinar a viscosidade à taxa de cisalhamento 0 (η_0) igual 544 Pa.s para o PLA. O compósito PLA/GO_{amin} apresentou η_0 igual a 320 Pa.s e o PLA/GO_{lio} 59 Pa.s. Para a segunda condição de impressão analisada e demonstrada na Figura 3(b), o PLA apresentou η_0 igual a 633,3 Pa.s, o PLA/GO_{amin} em 542,9 Pa.s e PLA/GO_{lio} com η_0 igual a 57,9 Pa.s. Vale a pena notar que a presença de PLA/GO_{amin} apresentou viscosidade, em baixas taxas de cisalhamento, mais próxima ao PLA puro.

Do ponto de vista reológico, η_0 está relacionado com o grau de interações e emaranhados macromoleculares no estado fundido, ou seja, η_0 representa maiores graus de interação entre os componentes do material⁽⁷⁾. O que é possível associar que o PLA/GO_{amin} apresentou graus maiores de interação quando comparado ao PLA/GO_{lio}.

Análise mecânica

As análises mecânicas, realizadas através do ensaio de compressão explicitam as características mecânicas das treliças impressas via FDM, a partir da fabricação do compósito e conformação

dos mesmos na forma de filamento. A resistência à compressão é apresentada na Tabela 3 juntamente com o desvio padrão.

Tabela 3: Resistência a compressão média das estruturas treliçadas para cada material

Composições	Resistência a compressão média (MPa)	Desvio Padrão
PLA	19,6	0,1
PLA/GO _{lio} (0,1%)	13,2	0,5
PLA/GO _{Amin} (0,1%)	13,5	1,9

Nota-se que a resistência a compressão média para as treliças de PLA foi 6,4MPa menor para os compósitos. O óxido de grafeno é considerado um aditivo capaz de melhorar as propriedades dos compósitos poliméricos. O fato da queda em resistência mecânica pode ter ocorrido pela agregação do GO, ocasionado pela má dispersão na matriz polimérica⁽¹⁴⁾.

Outro motivo é que os parâmetros de impressão influenciam diretamente nas propriedades mecânicas das peças impressas⁽¹³⁾. Os compósitos foram impressos com a mesma temperatura e velocidade do PLA, porém após o teste reológico, verificou-se a redução de viscosidade para os compósitos, principalmente para o PLA/GO_{lio}.

CONCLUSÕES

Estruturas treliçadas para potencial aplicação na engenharia de tecidos foram projetadas e caracterizadas de forma mecânica, térmica e reológica, afim de melhorar a printabilidade e reduzir defeitos durante o processo de impressão 3D. O compósito com GO foi preparado para melhorar os atributos da estrutura como biomaterial. Os resultados demonstraram que a incorporação de GO não influenciou nas propriedades térmicas do PLA. A análise reológica indicou a melhor interação do PLA/GO_{amin} e redução da viscosidade para o PLA/GO_{lio}. Houve uma redução na resistência a compressão das treliças impressas a partir do compósito, que pode ter sido causada pela má dispersão do GO na matriz polimérica ou ainda por definição inadequada dos parâmetros de impressão.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece a CAPES pelo apoio financeiro e ao CTNANO pela disponibilização dos seus equipamentos e recursos.

REFERÊNCIAS

1. SHUI, H. *et al.* Effect of mechanical stimulation on the degradation of poly(lactic acid) scaffolds with different designed structures. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 96, n. April, p. 324–333, 2019.
2. SONG, J. *et al.* Octet-truss cellular materials for improved mechanical properties and specific energy absorption. *Materials and Design*, v. 173, p. 107773, 2019.
3. WANG, C. *et al.* 3D printing of bone tissue engineering scaffolds. *Bioactive Materials*, v. 5, n. 1, p. 82–91, 2020.
4. STANSBURY, J. W.; IDACAVAGE, M. J. 3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities. *Dental Materials*, v. 32, n. 1, p. 54–64, 2016.

5. MOHAMED, O. A.; MASOOD, S. H.; BHOWMIK, J. L. Optimization of fused deposition modeling process parameters: a review of current research and future prospects. *Advances in Manufacturing*, v. 3, n. 1, p. 42–53, 2015.
6. NGO, T. D. *et al.* Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites Part B: Engineering*, v. 143, p. 172–196, 2018.
7. SILVA, P. A. P. *et al.* 3D printability of highly ductile poly(ethylene glycol-co-cyclohexane-1,4-dimethanol terephthalate)-EMAA blends. *Polymer Engineering and Science*, 2021.
8. SAVIOLI LOPES, M.; JARDINI, A. L.; MACIEL FILHO, R. Poly (lactic acid) production for tissue engineering applications. *Procedia Engineering*, v. 42, p. 1402–1413, 2012.
9. LIU, S. *et al.* Preparation and characterization of aspirin-loaded polylactic acid/graphene oxide biomimetic nanofibrous scaffolds. *Polymer*, v. 211, n. September, p. 123093, 2020.
10. BELAID, H. *et al.* Development of new biocompatible 3D printed graphene oxide-based scaffolds. *Materials Science and Engineering C*, v. 110, n. December 2019, p. 110595, 2020.
11. LOH, Q. L.; CHOONG, C. Three-dimensional scaffolds for tissue engineering applications: Role of porosity and pore size. *Tissue Engineering - Part B: Reviews*, v. 19, n. 6, p. 485–502, 2013.
12. PANDELE, A. M. *et al.* Synthesis and characterization of PLA-micro-structured hydroxyapatite composite films. *Materials*, v. 13, n. 2, p. 1–13, 2020.
13. CAMARGO, J. C. *et al.* Mechanical properties of PLA-graphene filament for FDM 3D printing. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, v. 103, n. 5–8, p. 2423–2443, 2019.
14. AMMAR, A. *et al.* Influence of graphene oxide on mechanical, morphological, barrier, and electrical properties of polymer membranes. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 9, n. 2, p. 274–286, 2016.

EVALUATION OF THE PRINTABILITY OF STRUCTURES COMPOSED OF POLY(LACTIC ACID) AND GRAPHENE OXIDE

ABSTRACT

In this work lattice structures were printed using the fused deposition modeling (FDM) technique. The objective was to develop structures with good printability for potential application in tissue engineering. PLA filaments with the incorporation of lyophilized graphene oxide (GO) and amine-functionalized GO were produced by extrusion and used in the printing of lattice structures, in order to compare the rheology, printability, mechanical and thermal properties of the samples obtained. The results indicated that the incorporation of lyophilized GO and amine-functionalized GO did not significantly alter the thermal properties of pure PLA, maintaining its thermal stability. The mechanical compression tests indicated that the structures composed by the PLA/GO nanocomposites presented lower compressive strength, about 6.4 MPa, when compared to the pure PLA structures. For rheological analysis, two printing conditions were evaluated, with temperature variation and sample processing speed. The results of the steady-state parallel plate rheometry test indicated that samples printed on PLA reinforced with lyophilized GO showed lower viscosity at low shear rates when compared to those obtained from amine-functionalized GO filament, which showed viscosity approximate to pure PLA, which indicates higher degrees of interaction between the components of the mixture.

Keywords: *lattice structures, 3D printing, PLA, graphene oxide, printability.*