

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CARACTERIZAÇÃO E VIABILIDADE DE IMPRESSÃO 3D  
PARA NANOCOMPÓSITOS DE PLA/TPU/SEP**

**Tiago Thomaz Migliati Zanon**

**SÃO CARLOS – SP**  
**2022**

# **CARACTERIZAÇÃO E VIABILIDADE DE IMPRESSÃO 3D PARA NANOCOMPÓSITOS DE PLA/TPU/SEP**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Juliano Marini

São Carlos – SP  
2022



## ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

**NOME:** Tiago Thomaz Migliati Zanon

**RA:** 746046

**TÍTULO:** Caracterização e viabilidade de impressão 3D para nanocompósitos de PLA/TPU/SEP

**ORIENTADOR(A):** Prof. Dr. Juliano Marini

**CO-ORIENTADOR(A):**

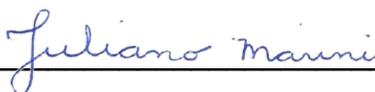
**DATA/HORÁRIO:** 14/09/2022, 14h

### BANCA – NOTAS:

|                                    | Monografia | Defesa |
|------------------------------------|------------|--------|
| Prof. Dr. Juliano Marini           | 9,0        | 10,0   |
| Profa. Dra. Lidiane Cristina Costa | 9,0        | 10,0   |
| <b>Média</b>                       | 9,0        | 10,0   |

### BANCA – ASSINATURAS:

Prof. Dr. Juliano Marini

  
\_\_\_\_\_

Profa. Dra. Lidiane Cristina Costa

  
\_\_\_\_\_

## **DEDICATÓRIA**

Dedico esse trabalho à minha família, aos meus amigos e aos meus professores.

## AGRADECIMENTO

Gostaria de agradecer às seguintes pessoas e instituições pela relevante contribuição nesse projeto.

Ao Prof. Dr. Juliano Marini, que foi fundamental para a conceptualização, desenvolvimento do projeto, pela oportunidade e pelos ensinamentos durante os trabalhos realizados;

À Profa. Dr. Lidiane Costa, por disponibilizar o CCDM para a realização das análises e por aceitar o convite em compor a banca examinadora;

Ao CCDM por disponibilizar a infraestrutura e equipamentos para realização das análises;

Ao corpo técnico do CCDM pelo auxílio na preparação das amostras;

Ao Departamento de Engenharia de Materiais por disponibilizar a infraestrutura e equipamentos para realização das análises;

Ao corpo técnico do Departamento de Engenharia de Materiais pela grande contribuição na preparação das amostras;

Ao técnico Osvaldo de Souza Jr., pelo auxílio durante a etapa de moagem;

Ao mestrando Eduardo Tavares pelo auxílio na operação da impressora 3D;

À minha família e amigos por todo o suporte durante o decorrer do trabalho;

À Deus por me guiar durante todo o processo.

## RESUMO

Nos últimos anos vem sendo observado um aumento significativo no uso de técnicas de manufatura aditiva (*Additive Manufacturing*, AM) para a conformação de dispositivos para área biomédica. Uma vez que o processamento do *scaffold* é extremamente delicado, em função de sua estrutura e geometria, a impressão 3D se apresenta como um dos métodos mais promissores na confecção dos mesmos. Com o intuito de aperfeiçoar as propriedades de impressão relacionadas à blenda de poli(ácido láctico) (PLA) e poliuretano termoplástico (TPU), que são dois polímeros imiscíveis, visando futuras aplicações biomédicas (*scaffolds*), optou-se por avaliar a inclusão de sepiolita (SEP) em diferentes protocolos de mistura. Quatro nanocompósitos (PLA/TPU/SEP) de mesma composição e diferentes métodos de incorporação foram produzidos e avaliados em comparação com as propriedades dos materiais puros (PLA e TPU) e da blenda (PLA/TPU). Durante o desenvolvimento dos nanocompósitos de PLA/TPU/SEP realizou-se uma investigação a respeito das características de processamento (reometria de torque), propriedades térmicas (DSC e TGA), reológicas (regime oscilatório) e sua correlação com as características necessárias para a impressão de *scaffolds*. Das análises realizadas pode-se observar que presença da SEP melhorou as propriedades térmicas e reológicas, se comparado a blenda PLA/TPU, e, por consequência, impactou positivamente na impressão dos *scaffolds*, qualitativa e quantitativamente. Por outro lado, os diferentes protocolos de mistura não apresentaram resultados expressivos, uma vez que nenhum individualmente se sobressaiu dentre os demais, e, portanto, sem apresentar uma significativa melhora de propriedades que justificassem uma preferência em futuras utilizações.

**Palavras-chave:** Poli(ácido láctico); Poliuretano Termoplástico; Sepiolita; Manufatura Aditiva; Scaffolds.

## ABSTRACT

In recent years, a significant increase in the use of additive manufacturing techniques (AM) has been observed for the conformation of devices to the biomedical area. Since scaffold processing is extremely delicate, as a consequence of its structure and geometry, 3D printing presents itself as one of the most promising methods for making them. To improve the printing properties related to the blend of poly(lactic acid) (PLA) and thermoplastic polyurethane (TPU), which are immiscible polymers, aiming at future biomedical applications (scaffolds), it was decided to test the sepiolite (SEP) inclusion in different dispersion protocols. Four nanocomposites (PLA/TPU/SEP) of the same composition, but with different mixing protocols were produced and evaluated according to the properties of the pure materials (PLA and TPU) and the blend (PLA/TPU). During the development of the PLA/TPU/SEP nanocomposites, an investigation was carried out regarding the processing characteristics (torque rheometry), the thermal properties (DSC and TGA), the rheological properties (oscillatory regime), and their correlation with the necessary characteristics for the scaffold printing. From the analyzes carried out, it can be observed that the presence of SEP improved the thermal and rheological properties, compared to the PLA/TPU blend, and, consequently, had a positive impact on the scaffolds printing, qualitatively and quantitatively. On the other hand, the different mixing protocols did not present significant results, since none individually stood out among the others, and, therefore, without presenting significant properties improvement that would justify its preference in future uses.

**Keywords:** Poly(lactic acid); Thermoplastic Polyurethane; Sepiolite; Additive Manufacturing; Scaffolds.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 – Estrutura química do PLA.  | 03 |
| Figura 2 – Estrutura da sepiolita [31, 32].   | 07 |
| Figura 3: Exemplos de <i>scaffolds</i> possíveis por impressão 3D baseada em extrusão. a) Traçado simples; b) Cúbico; c) Helicoidal; d) Circular. | 09 |
| Figura 4 – (a) Esquema da técnica de FFF [52]; (b) Extrusor de seringa [54].  | 10 |
| Figura 5 – Vista superior do <i>scaffold</i> obtida através do software RepetierHost.   | 15 |
| Figura 6 – Vista frontal do <i>scaffold</i> obtida através do software RepetierHost.  | 15 |
| Figura 7 – Gráfico de torque (N.m) vs tempo (min) para PLA, TPU, PLA/TPU e os nanocompósitos de PLA/TPU/SEP.                                      | 17 |
| Figura 8 – Curvas de DSC referentes ao ciclo de resfriamento para as amostras.  | 19 |
| Figura 9 – Curvas de DSC referentes ao segundo ciclo de aquecimento para as amostras.   | 19 |
| Figura 10 – Curvas de variação de massa (%) vs Temperatura (°C) para as amostras.   | 22 |
| Figura 11 – Curvas de derivada da variação de massa (%) vs Temperatura (°C) para as amostras.   | 22 |
| Figura 12 – Curvas de variação de massa (%) e derivada da variação de massa (%) vs Temperatura (°C) para a amostra de Sepiolita.                  | 23 |
| Figura 13 – Curvas de modulo de armazenamento ( $G'$ ) vs frequência angular ( $\omega$ ) para as amostras.                                       | 24 |
| Figura 14 – Curvas de modulo de perda ( $G''$ ) vs frequência angular ( $\omega$ ) para as amostras.  | 25 |
| Figura 15 – Curvas de viscosidade ( $\eta$ ) vs frequência angular ( $\omega$ ) para as amostras.   | 25 |
| Figura 16 – Vista superior dos <i>scaffolds</i> .   | 28 |
| Figura 17 – Vista superior dos <i>scaffolds</i> utilizados para as medições.  | 29 |
| Figura 18 – Vista frontal dos <i>scaffolds</i> utilizados para as medições.   | 30 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1 – Descrição das amostras produzidas e analisadas.  | 12 |
| Tabela 2 – Valores de torque a 5 e 10 minutos, em (N.m), para PLA, TPU, PLA/TPU e os nanocompósitos de PLA/TPU/SEP.                               | 17 |
| Tabela 3 – Valores de $T_g$ , $T_m$ , $T_{cc}$ , $\Delta H_m$ , $\Delta H_{cc}$ e $X_c$ referentes ao ciclos de segundo aquecimento das amostras. | 18 |
| Tabela 4 – Valores obtidos através das análises de TGA para as amostras.  | 21 |
| Tabela 5 – Medidas referentes à altura dos <i>scaffolds</i> impressos.  | 30 |
| Tabela 6 – Medidas referentes ao diâmetro dos <i>scaffolds</i> impressos.   | 31 |

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

PLA – Poli(ácido láctico)  
TPU – Poliuretano termoplástico  
SEP – Sepiolita  
DSC – Calorimetria exploratória diferencial  
TGA – Termogravimetria  
G' – Módulo de armazenamento  
G'' – Módulo de perda  
T<sub>g</sub> – Temperatura de transição vítrea  
T<sub>m</sub> – Temperatura de fusão  
T<sub>cc</sub> – Temperatura de cristalização a frio  
X<sub>c</sub> – Porcentagem de cristalinidade  
 $\Delta H_m$  – Entalpia de fusão  
 $\Delta H_{cc}$  – Entalpia de cristalização a frio  
 $\Delta H_m^0$  – Entalpia de fusão de equilíbrio  
M – Fração Mássica

## SUMÁRIO

|  |    |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO  | 01 |
| 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA   | 03 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS   | 11 |
| 3.1. MATERIAIS   | 11 |
| 3.2. MÉTODOS   | 11 |
| 3.2.1. Obtenção dos nanocompósitos de PLA/TPU/SEP                  | 11 |
| 3.2.2. Caracterização dos nanocompósitos                           | 12 |
| 3.2.3 Impressão dos padrões  | 13 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO  | 16 |
| 4.1. OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE PLA/TPU/SEP                    | 16 |
| 4.2. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA  | 18 |
| 4.2.1. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)                 | 18 |
| 4.2.2. Termogravimetria (TGA)                                      | 21 |
| 4.3. CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA NO REGIME OSCILATÓRIO                | 24 |
| 4.4. MANUFATURA ADITIVA  | 27 |
| 4.4.1. Avaliação da qualidade de impressão                         | 27 |
| 4.4.2. Avaliação da estabilidade dimensional dos padrões impressos | 30 |
| 5. CONCLUSÕES  | 32 |
| REFERÊNCIAS  | 34 |

## 1. INTRODUÇÃO

Nos dias de hoje, em função de diversos problemas que resultam do envelhecimento da população, como degeneração e deformidades, a aplicação de engenharia de tecidos tem crescido [1–3]. Dentre as técnicas existentes com o intuito de realizar o reparo de tecidos ósseos, que variam de acordo com o local da lesão, destacam-se a utilização de métodos como gesso, enfaixe para imobilização, procedimentos cirúrgicos para fixação de fragmentos com placas e parafusos, e a enxertia óssea [4], que vem ganhando mais espaço recentemente em função do avanço da tecnologia. Nesse contexto, é importante ressaltar a enxertia com a utilização de arcabouços (*scaffolds*) artificiais para reparação do tecido ósseo. Os *scaffolds*, de maneira geral, contribuem para o desenvolvimento ósseo vascularizado atuando como modelos temporários para a regeneração óssea [5].

Para a confecção de *scaffolds* que apresentem tanto propriedades mecânicas satisfatórias como comportamento não prejudicial ao corpo humano e degradação controlada, busca-se a utilização de compósitos feitos a partir de polímeros com a inclusão de cargas cerâmicas [6]. No presente trabalho, optou-se pela utilização do PLA como base para a composição dos nanocompósitos, uma vez que esse polímero apresenta como suas principais características a conformabilidade e capacidade de bioabsorção. Todavia, quando comparado a outras classes de polímeros o PLA apresenta um comportamento térmico, de impacto e de permeação inferiores, além de seu comportamento frágil ser sua maior desvantagem em termos de comportamento mecânico. Com o intuito de tenacificar o comportamento do PLA, optou-se pela introdução de um segundo polímero, o TPU, pois é um excelente candidato para atuar como agente tenacificante em blendas com PLA, por apresentar uma combinação de alta elasticidade e tenacidade com biocompatibilidade e biodegradabilidade [7]. Porém, como blendas de PLA/TPU são, de maneira geral, imiscíveis, torna-se interessante o estudo da inclusão de agentes compatibilizantes com o intuito de aperfeiçoar o comportamento mecânico da blenda.

Atualmente, uma nova abordagem tem atraído interesse: a compatibilização pela adição de nanopartículas (NPs). Utilizadas como modificadores de materiais poliméricos por muitos anos, as nanopartículas vem sendo utilizadas especialmente visando uma melhora de desempenho nas propriedades mecânicas, de barreira, térmicas e de flamabilidade e a obtenção de uma boa dispersão da NP na matriz polimérica vem se mostrando um fator chave para a obtenção de performances otimizadas [8]. Nesse contexto, a sepiolita surge como uma ótima opção para a tentativa de ganho de propriedades visando aplicações biomédicas, devido a sua toxicidade nula, morfologia, alta área específica, alta capacidade de absorção, proporcionar ganho de propriedades reológicas e capacidade de trocas de íons [9].

Sendo assim, neste trabalho pretendeu-se desenvolver e caracterizar nanocompósitos de PLA/TPU/SEP para a conformação de artigos ou *scaffolds* através de manufatura aditiva. Fatores como a presença da SEP e seus diferentes protocolos de dispersão ao longo do processamento foram analisados por meio de propriedades térmicas, reológicas e qualidade de impressão.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nos últimos anos, o interesse por polímeros biodegradáveis e obtidos de fontes renováveis naturais (*biobased*) vem aumentando, devido a políticas de desenvolvimento sustentável e pela redução da disponibilidade de combustíveis fósseis. Dentro deste contexto, destaca-se o uso do poli(ácido láctico), PLA, um polímero biodegradável, biocompatível e obtido de fontes renováveis [10].

Polilactatos são poliésteres alifáticos obtidos a partir da polimerização do ácido láctico (ácido 2-hidroxiopropanóico), que pode ser encontrado na forma de dois isômeros óticos: o L-ácido láctico e o D-ácido láctico [11]. Os ácidos lácticos são obtidos geralmente através da fermentação bacteriana do amido de milho e a síntese do PLA envolve a condensação do ácido láctico em lactídeo (dímero cíclico do ácido láctico), seguida de sua polimerização por abertura de anel para produzir polímeros de alto peso molecular [12]. Dependendo do tipo de bactéria utilizada no processo de fermentação será obtido o L-ácido láctico, o D-ácido láctico ou uma mistura desses dois tipos de estereoisômeros. A estrutura química do PLA é apresentada na Figura 1.

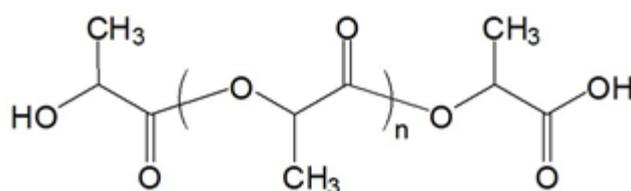


Figura 1 – Estrutura química do PLA.

As propriedades do PLA são diretamente dependentes de sua estrutura molecular que, por sua vez, é ditada pela combinação de isômeros óticos utilizada em seu processo de polimerização. Altos teores de L,L-lactídeo levam à formação de polímeros cristalinos, enquanto que polímeros obtidos a partir de altos teores de D,D-lactídeo são mais amorfos. A temperatura de fusão do PLA varia entre 130 e 180°C e sua transparência e compostabilidade fazem com que seja um dos polímeros biodegradáveis mais cotados para aplicações em embalagens e produtos descartáveis [13]. Devido a sua biocompatibilidade [14], é também muito utilizado em aplicações médicas de suturas, implantes e fixações ósseas (como placas de parafusos ortopédicos). No entanto, é susceptível à hidrólise e apresenta um custo elevado quando comparado aos termoplásticos convencionais. Embora apresente módulo elástico e resistência a tração comparáveis aos dos polímeros derivados do petróleo, seus comportamentos térmico, de impacto e de permeação são inferiores; seu comportamento

frágil, comparável ao do poliestireno, é sua maior desvantagem em termos de comportamento mecânico. Várias alternativas vêm sendo utilizadas para alterar o comportamento mecânico do PLA, tornando-o menos frágil [15]. Dentre elas, destaca-se a mistura com outros polímeros, obtendo blendas poliméricas tenacificadas.

Blendas poliméricas são sistemas poliméricos originários da mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros, sem que haja um elevado grau de reações químicas entre eles. Para ser considerado uma blenda, os compostos devem ter concentração acima de 2% em massa do segundo componente. Dentre os métodos principais de obtenção de blendas poliméricas, destaca-se a mistura mecânica, onde os polímeros são misturados no estado fundido ou amolecido, envolvendo aquecimento e alto cisalhamento, sendo este o principal método industrial de produção [16, 17].

Uma blenda polimérica pode ser miscível ou imiscível. A miscibilidade entre os componentes corresponde ao nível de mistura molecular entre os dois polímeros ou fases constituintes do sistema; assim, em uma blenda miscível, os componentes se misturam intimamente, não havendo qualquer segregação de fases [16, 17]. Nas blendas imiscíveis, são observadas duas ou mais fases. Uma outra classificação, mais tecnológica, pode ser aplicada às blendas poliméricas. Uma blenda é dita compatível quando as propriedades desejadas são atingidas, independentemente da interação termodinâmica. Dessa forma, mesmo um sistema imiscível pode ser considerado compatível [16, 17].

A tenacificação tem como principal objetivo aumentar a capacidade de um polímero em se deformar quando submetido a solicitações mecânicas, principalmente sob impacto. Existem várias alternativas para tenacificar plásticos, como o uso de plastificantes, reforços fibrosos ou incorporação de elastômeros ou elastômeros termoplásticos (TPEs) à matriz polimérica frágil. O grande desafio na produção de materiais tenacificados por elastômeros não é somente a melhora na resistência à fratura, mas também a aquisição desta propriedade com a mínima perda de outras (resistência à tração, módulo de elasticidade, viscosidade, transparência) a custos razoáveis. Nas misturas de termoplásticos com elastômeros, quando se aplica uma tensão, as partículas elastoméricas dispersas concentram ou absorvem essa tensão, provocando uma alteração do estado de tensão da fase matricial e uma intensa deformação plástica, melhorando assim a resistência ao impacto do material [18, 19].

Alguns estudos mostram que a obtenção de blendas de PLA com polietileno [20] e borrachas sintéticas [21] é uma forma efetiva de tenacificar essa matriz polimérica, porém geram redução de sua biodegradabilidade e biocompatibilidade. Poliuretanos termoplásticos (TPUs) são excelentes candidatos para atuar como agentes tenacificantes em blendas com PLA uma vez que apresentam uma combinação de alta elasticidade e tenacidade com biocompatibilidade e biodegradabilidade [7]. TPUs são copolímeros em bloco contendo segmentos rígidos (*hard segments*, HS) e segmentos flexíveis (*soft segments*, SS),

separados em microfases ou domínios [22]. Os SS são formados por domínios amorfos constituídos geralmente por polióis de cadeias longas enquanto que os HS são compostos principalmente pelo conjunto diisocianato/extensor de cadeia. O TPU também é um material de escolha para várias aplicações biomédicas devido a sua flexibilidade, biocompatibilidade, bio-estabilidade e isolamento elétrico [23].

Blendas de PLA/TPU são, de maneira geral, imiscíveis e para otimizar seus comportamentos mecânicos, a adição de agentes compatibilizantes se torna necessária e algumas estratégias vem sendo empregadas para melhorar a adesão entre as fases [24]. Quando um compatibilizante é adicionado em uma blenda polimérica imiscível, ele atua de duas maneiras principais: (1) reduzindo a tensão interfacial, promovendo a quebra das partículas poliméricas durante o processamento (cominuição) e (2) auxiliando na prevenção da coalescência das partículas, estabilizando a blenda (supressão da coalescência) [8]. As principais rotas encontradas na literatura para a compatibilização de blendas poliméricas são a adição de copolímeros em blocos ou enxertados, adição de polímeros reativos, adição de copolímeros multifuncionais como modificadores de impacto, adição de um co-solvente, por interação iônica e por irradiação -  $\gamma$  ou feixe de elétrons (combinado ou não com um co-agente) [8].

Entretanto, mais recentemente, uma nova abordagem tem atraído interesse: a compatibilização pela adição de nanopartículas (NPs). Nanopartículas vem sendo utilizadas como modificadores de materiais poliméricos por muitos anos, especialmente para o aumento de suas propriedades mecânicas, de barreira, térmicas e de inflamabilidade e a obtenção de uma boa dispersão da NP na matriz polimérica vem se mostrando um fator chave para se obter performances otimizadas [8]. Segundo Utracki [25], NPs podem atuar como agentes compatibilizantes se elas assegurarem uma adesão interfacial forte entre dois polímeros imiscíveis. A adsorção dos componentes poliméricos na superfície das partículas altera o estado termodinâmico das blendas e o ganho de energia para estabilização é particularmente eficiente quando a fase inorgânica apresenta uma alta área superficial por unidade de massa [8]. O efeito da inclusão de partículas no comportamento de fase dos constituintes poliméricos vem sendo estudado desde a década de 1990. Nesterov e Lipatov [26] demonstraram que a miscibilidade é determinada por forças entálpicas e que a adição de uma partícula pode levar à melhoria da compatibilidade do sistema, sendo que essa compatibilidade é dependente do teor de partícula presente (quanto maior, melhor o efeito compatibilizante).

Além de parâmetros termodinâmicos e de molhabilidade, a compatibilização de blendas pela inclusão de NPs é dependente de parâmetros dinâmicos de processo [8]. Para atuar como agente compatibilizante, a NP deve estar localizada de preferência na região interfacial; a localização final de uma partícula em uma blenda polimérica pode ser alterada pela sequência de mistura dos componentes, uma vez que a difusividade de partículas em uma

matriz polimérica plastificada viscosa é baixa e o equilíbrio termodinâmico pode nunca ser alcançado mesmo após um tempo de mistura considerável. A cinética de transferência de partículas a partir de uma fase menos compatível para outra mais compatível pode ser controlada e utilizada para permitir a migração da partícula, que passará através da interface durante o processamento. Alguns trabalhos claramente demonstraram a importância da reologia (principalmente da razão de viscosidade) dos polímeros na determinação da morfologia final (microrreologia). A fase com menor viscosidade permite uma migração de partículas mais facilitada, desde que a afinidade entre o polímero e a partícula seja adequada [8]. Além disso, em sistemas onde todos os componentes são adicionados ao mesmo tempo durante o processamento, a localização inicial das partículas ocorre na fase de menor temperatura de fusão; sua migração ou não para a outra fase dependerá da viscosidade e da afinidade química entre os componentes [8]. Portanto, a localização da partícula pode ser controlada através de sequências adequadas de incorporação dos constituintes, em condições conhecidas de processamento (tempo, temperatura, cisalhamento), caracterizando um processo de dispersão seletiva.

Gubbels et al. [27] foram os primeiros autores a reportar o efeito compatibilizante de NPs em blendas poliméricas: negro de fumo localizado na interface entre PE/PS atuaram minimizando a energia interfacial da blenda e auxiliando na prevenção da coalescência, que se mostrou dependente do teor de negro de fumo adicionado (efeito ótimo na inclusão de 5% em massa). De uma maneira geral, a compatibilização da blenda leva a uma redução no tamanho da fase dispersa e em um estreitamento na sua distribuição de tamanhos. Para blendas contendo NPs a redução do tamanho da fase dispersa é um processo complexo, onde fatores como condições locais de fluxo (taxas de cisalhamento, tempo de residência, temperatura) modificam parâmetros como razão de viscosidade, características elásticas e tensão interfacial [8]. Segundo Fenouillot et al. [28], as mudanças de morfologia em nanocompósitos de blendas poliméricas ocorrem devido a (i) redução da energia interfacial, (ii) inibição da coalescência pela presença de uma barreira sólida ao redor da fase dispersa, (iii) alteração da razão de viscosidade devido à presença das NPs em uma das fases, (iv) criação de uma rede física de partículas (quando a percolação é alcançada) que inibe o fluxo da matriz ou da fase dispersa e (v) interações de adsorção das macromoléculas na superfície das partículas sólidas.

O deslocamento de NPs em blendas poliméricas fundidas e sua localização na blenda final influencia o efeito de compatibilização especialmente por se relacionar com a redução do tamanho da fase dispersa. O tipo, geometria, tamanho e química superficial das NPs influenciam no efeito de compatibilização obtido e, conseqüentemente, determinam o desempenho mecânico do composto [8].

A sepiolita (SEP) é um argilomineral, com fórmula química

$\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  e estruturalmente formada por blocos e túneis alternados, que crescem na direção fibrilar (eixo ortogonal ao plano basal) [29]. Sua estrutura é apresentada na Figura 2. Cada bloco estrutural é composto de duas camadas tetraédricas de sílica e uma camada central octaédrica contendo magnésio [30]. Microcristais de sepiolita podem ter áreas específicas “externas” de até  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  e áreas específicas “internas”, devido a canais e poros, de até  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ , podendo absorver até 2,5 vezes a sua massa em água [31].

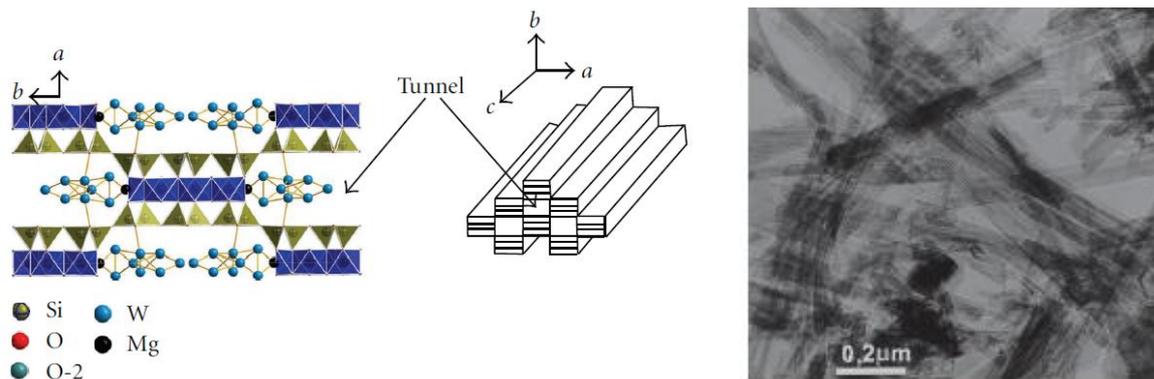


Figura 2 – Estrutura da sepiolita [31, 32].

O uso da sepiolita em aplicações biomédicas e farmacêuticas vem sendo reportada, principalmente devido a sua toxicidade nula, morfologia, alta área específica, alta capacidade de absorção, propriedades reológicas e capacidade de trocas de íons [9]. Destacam-se na literatura a produção de nanocompósitos poliméricos com inclusão de sepiolita para o desenvolvimento de dispositivos com liberação controlada de fármacos [33 – 35] e também para suportes (*scaffolds*) para crescimento celular [36, 37]. A inserção de fármacos é facilitada devido sua estruturação em forma de túneis e química superficial e se alcançado um estado de dispersão e distribuição otimizado em uma matriz polimérica, a taxa de liberação de substâncias ativas tende a ser mais homogênea. São reportados o desenvolvimento de dispositivos para liberação controlada de antibióticos como a tetraciclina (em bionanocompósitos de quitosa/sepiolita) [33] e a cefazolina (em bionanocompósitos de quitosa/poli(álcool vinílico)/sepiolita) [34], por exemplo. Já a inclusão de sepiolita em poli(álcool vinílico) [36] e polivinil butiral [37] demonstrou alterar a porosidade e propriedades mecânicas dos *scaffolds* produzidos.

A influência da incorporação de sepiolita no comportamento de cristalização [38], retardância a chama [39], propriedades térmicas e mecânicas [40, 41], comportamento reológico [42] e de biodegradação em solo [43] em nanocompósitos de PLA também vem sendo estudada. Wu et al. [38] mostraram que a presença de SEP pode alterar

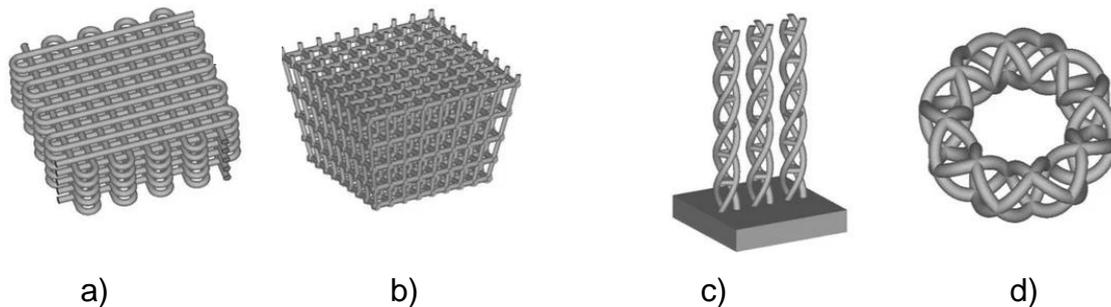
consideravelmente a cinética de cristalização do PLA, obtendo-se maior grau de cristalinidade, densidade de nucleação e maior rapidez de crescimento esferulítico. Fukushima et al. [40] obtiveram bionanocompósitos de PLA/SEP via mistura no estado fundido, com boa dispersão da nanopartícula na matriz, o que resultou em melhorias no desempenho mecânico do bionanocompósito em relação a matriz pura de PLA. Os autores ressaltam ainda a potencialidade da SEP, uma vez que não foi necessária a inclusão de agentes compatibilizantes ou mesmo de tratamento superficial da sepiolita para se alcançar o estado de dispersão adequado. Sabzi et al. [42] mostraram que a inclusão de SEP levou a um aumento na viscosidade do fundido do PLA em baixas taxas de cisalhamento, além de um comportamento mais pseudoplástico, não se verificando, portanto, alterações significativas de processabilidade em taxas de cisalhamento típicas do processamento de polímeros por mistura no estado fundido.

Alguns estudos indicam que a SEP também pode ser bem dispersa em matrizes poliuretânicas, alterando o seu comportamento mecânico (aumento na tensão e alongação de ruptura) [44], agindo como agente nucleante dos segmentos flexíveis [45] ou até mesmo melhorando suas características de retardância a chamas e supressão de fumaça [46]. Porém, nenhum dos estudos reportados utiliza métodos de dispersão no estado fundido. Seu uso como agente compatibilizante já foi reportado na literatura, para blends de polietilenoglicol e polivinilpirrolidona (PEG/PVP) [47], polietileno de baixa densidade e amido termoplástico (PEBL/TPS) [48], fluoreto de polivinilideno e poliestireno (PVDF/PS) [49] e poli(ácido láctico) e polipropileno (PLA/PP) [50], por exemplo.

Visando a obtenção de dispositivos voltados para aplicações biomédicas, as técnicas de manufatura aditiva (Additive Manufacturing, AM) vem sendo empregadas com maior frequência, uma vez que permitem a obtenção de peças tridimensionais (3D) sem que haja a necessidade de criação de ferramentas específicas para isso [51].

Uma vez que o processamento do *scaffold* é extremamente delicado, como citado anteriormente, a impressão 3D se apresenta como um dos métodos mais promissores na confecção dos mesmos. Visando a obtenção de dispositivos voltados para aplicações biomédicas, as técnicas de manufatura aditiva (*Additive Manufacturing*, AM) vem sendo empregadas com maior frequência, uma vez que permitem a obtenção de peças tridimensionais (3D) sem que haja a necessidade de criação de ferramentas específicas para isso [51]. Tal técnica apresenta a vantagem de possibilitar a produção de objetos tridimensionais através da deposição camada por camada de materiais para a obtenção de produtos de diversas geometrias e complexidades [52]. Sendo assim, dentre as aplicações mais utilizadas relacionadas a indústria biomédica, pode-se destacar próteses abióticas com as dimensões precisas do paciente e próteses bióticas utilizando biopolímeros para uma maior integração com o corpo humano. A exemplo disso pode-se citar as próteses para

regeneração óssea, onde existe a possibilidade de confeccionar materiais porosos para melhor adesão e crescimento celular [52]. A Figura 3 mostra algumas diferentes arquiteturas possíveis de *scaffolds* processados por impressão 3D baseada em extrusão.



*Figura 3: Exemplos de scaffolds possíveis por impressão 3D baseada em extrusão. a) Traçado simples; b) Cúbico; c) Helicoidal; d) Circular.*

Em relação as técnicas de manufatura aditiva, a mais indicada visando a obtenção de *scaffolds* 3D é a impressão 3D baseada em extrusão, uma vez que tal técnica é muito precisa, relativamente acessível, além de possibilitar o alcance da arquitetura e porosidade ideais dos corpos de prova. Nesse contexto, vale destacar dois métodos de impressão 3D baseada em extrusão, que são a Fabricação por Filamentos Fundidos (Fused Filament Fabrication - FFF) [53] e impressão 3D baseada em extrusão que utiliza extrusor de seringa. Em ambos os casos a peça é inicialmente projetada através de softwares CAD, que transmite as dimensões com a impressora 3D, onde ocorre a extrusão. A extrusão nesse processo se dá através de um bico que se movimenta nos eixos X e Y, que é responsável por depositar as camadas do material, e uma movimentação em relação ao eixo Z que pode ser realizada tanto pelo bico como pela mesa onde o material é impresso, como pode ser observado na Figura 4 [52]. Quanto ao método de impressão 3D com a utilização do extrusor de seringa, o material no formato de pellets ou pó é inserido dentro de um cilindro, onde é aquecido até sua plastificação e pressionado por meio de um êmbolo, a uma taxa controlada. Nota-se, que para este último método não se faz necessário a fabricação de filamentos [54], o que pode ser fundamental para o processamento de materiais em menores quantidades ou até mesmo para a economia de tempo. De maneira geral, as técnicas de impressão baseadas em extrusão apresentam vantagens e desvantagens em relação as outras técnicas. A não utilização de solventes é uma vantagem uma vez que a utilização de agentes de cura ou solventes pode possibilitar a presença de substâncias tóxicas ao organismo. Outra vantagem é metodologia relativamente simples e intuitiva, sua acessibilidade representa uma fácil curva de aprendizado para operá-la e o custo relativamente baixo. Todavia, existem também desvantagens ligadas a tal processo, por exemplo, a qualidade final limitada, as propriedades

mecânicas inferiores, uma vez que as camadas estão parcialmente integradas, além do longo tempo de processamento requerido para a obtenção de uma boa qualidade final para a peça. Por fim, a resolução depende do diâmetro do bico de extrusão, variando minimamente em torno de 100 - 200  $\mu\text{m}$  [53], as quais estão dentro dos parâmetros necessários (entre 40 e 800  $\mu\text{m}$ ) para a produção dos poros dos *scaffolds* [52,53].

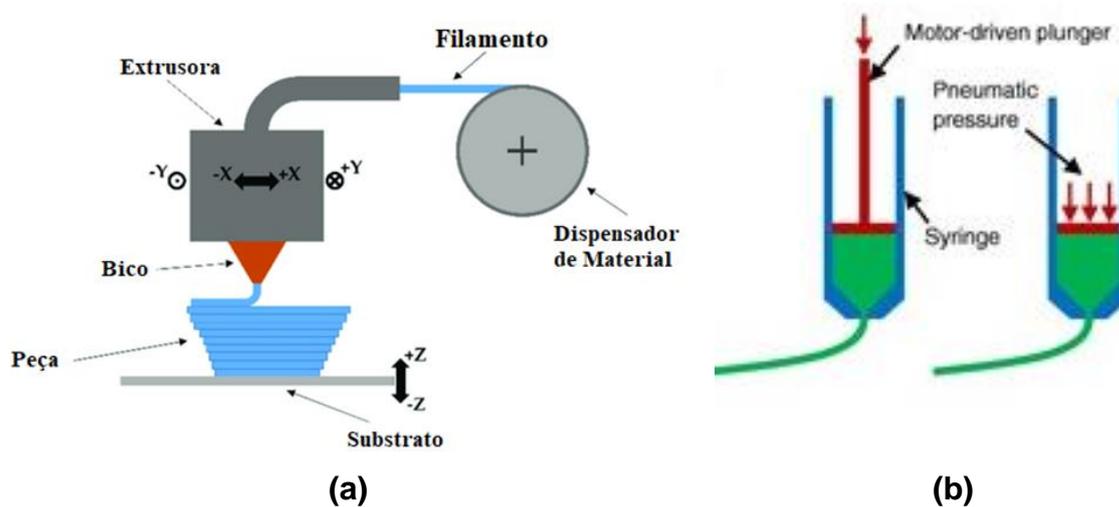


Figura 4 – (a) Esquema da técnica de FFF [52]; (b) Extrusor de seringa [54].

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Materiais

Para o desenvolvimento desse projeto de pesquisa foram utilizados os seguintes materiais:

- ✓ Poli(ácido láctico), PLA: Ingeo Biopolymer 4043 D, produzido pela NatureWorks. Segundo o fabricante, esta resina é utilizada para produção de monofilamentos para impressão 3D, apresentando densidade de 1,24 g/cm<sup>3</sup> (ASTM D792), índice de fluidez de 6 g/10min (210°C/2,16 kg), faixa de fusão entre 145 e 160°C e temperatura de transição vítrea entre 55 e 60°C;
- ✓ Poliuretano termoplástico, TPU: Thermollan MXB01 natural, produzido pela Scandiflex do Brasil. Segundo o fabricante, a síntese dessa resina é baseada na reação de um poliól poliéster (ácido adípico) com 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI), utilizando monoetileno glicol (MEG) como extensor de cadeia;
- ✓ Sepiolita, SEP: produto de especificação #70253, fornecido pela Sigma-Aldrich/Merck.

#### 3.2. Métodos

##### 3.2.1. Obtenção dos nanocompósitos de PLA/TPU/SEP

###### *Obtenção dos nanocompósitos de PLA/TPU/SEP*

As blendas poliméricas de PLA/TPU (75/25 m/m) compatibilizadas com SEP (nanocompósitos) foram obtidas através de mistura no estado fundido, utilizando-se um reômetro de torque HAAKE, modelo Rheomix 600p, rotores do tipo *roller*, em condições constantes de temperatura (180°C), rotação (100 rpm) e tempo de mistura (10 min). O teor de SEP incorporado foi fixado em 5 pcr. Foram avaliadas diferentes sequências de mistura, visando a obtenção de uma dispersão seletiva da SEP na blenda de PLA/TPU. Na Tabela 1 são descritas as composições que foram produzidas. Durante o processo de mistura foram monitoradas as variações do torque em função do tempo.

Tabela 1 – Descrição das amostras produzidas e analisadas.

| Composição | Descrição                   |
|------------|-----------------------------|
| 01         | TPU                         |
| 02         | PLA                         |
| 03         | Blenda PLA/TPU              |
| 04         | Nanocompósito (TPU+SEP)PLA  |
| 05         | Nanocompósito (PLA+SEP)TPU  |
| 06         | Nanocompósito (PLA/TPU)SEP  |
| 07         | Nanocompósito (PLA+TPU+SEP) |

Amostras de TPU puro (01), PLA puro (02), concentrados de PLA e TPU com SEP, produzidos como pré-mistura, e da blenda PLA/TPU (03) foram produzidas como controle e serviram de parâmetros de comparação. As sequencias de mistura analisadas levaram em consideração inclusão da SEP em uma das fases e posterior diluição na outra (04 e 05), a obtenção da blenda PLA/TPU e posterior adição da SEP (06) e a mistura de todos os componentes ao mesmo tempo (07)

#### *Moagem dos nanocompósitos de PLA/TPU/SEP*

Uma vez que as amostras obtidas por reometria de torque não eram compatíveis com a alimentação da impressora 3D, optou-se por moer todas as amostras em um moinho criogênico da marca Micron Powder Systems, modelo CF BANTAM. Com isso, as amostras provenientes da reometria de torque assumiram a forma de pó de modo a possibilitar a utilização da impressora 3D, que permite a alimentação através de pellets ou pó.

### **3.2.2. Caracterização dos nanocompósitos**

#### *Caracterização reológica*

Os materiais puros (PLA e TPU), a blenda (PLA/TPU) e os nanocompósitos de PLA/TPU/SEP tiveram seus comportamentos viscoelásticos analisados através de ensaios reológicos em regime dinâmico. Os módulos de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) foram avaliados em função da frequência angular de oscilação ( $\omega$ , entre 0,01 e 100 rad/s) em um reômetro de tensão controlada ARG2, da TA Instruments, utilizando-se geometria de placas paralelas, com diâmetro de placas de 25 mm, distância entre placas de 1 mm, na temperatura de 180°C. Todos os ensaios dinâmicos serão realizados aplicando-se uma amplitude de

deformação dentro do regime viscoelástico linear.

### *Caracterização térmica*

A influência da SEP no comportamento térmico dos nanocompósitos foi avaliada por calorimetria exploratória diferencial (DSC), utilizando-se um equipamento da TA Instruments, modelo Q2000, com nitrogênio como gás de arraste, em fluxo constante de 50 ml/min. A seguinte programação experimental foi utilizada: 1) aquecimento a 10°C/min, de 30°C até 200°C; 2) isoterma de 5 min, a 200°C, para eliminação do histórico térmico das amostras; 3) resfriamento a 10°C/min, de 200°C a -80°C; 4) aquecimento a 10°C/min, de -80°C até 200°C. Os graus de cristalinidade da matriz de PLA dos nanocompósitos foram determinados por meio da equação (1):

$$X_c = \frac{(\Delta H_m) - (\Delta H_{cc})}{(\Delta H_m^0) * (M)} \times 100 \quad (1)$$

onde o valor da entalpia de fusão de equilíbrio ( $\Delta H_m^0$ ) para o PLA é de 93 J/g, e a fração mássica (M) de PLA nas amostras é de 71,43%. Vale ressaltar que o TPU apresentou cristalinidade muito baixa e, portanto, sua contribuição foi considerada insignificante.

Além disso, a estabilidade térmica do PLA, TPU, SEP e nanocompósitos foi avaliada através de ensaios de análise termogravimétrica (TGA), realizados em um equipamento TGA Q500 (TA Instruments), a uma taxa de 20°C/min, a partir de 30°C até 750°C, em atmosfera de N<sub>2</sub>.

### **3.2.3. Impressão dos padrões (corpos de prova)**

A impressora 3D que foi utilizada neste trabalho é a 3DBS, da 3D Biotechnology Solutions, modelo Genesis II, com extrusora de seringa, uma mesa estática, que pode ser aquecida, e gabinete aberto.

Além disso, dois softwares foram utilizados durante a etapa da manufatura aditiva. O primeiro software foi o PrusaSlicer, onde o corpo de prova foi fatiado em 10 camadas de 300 µm de altura, espaço entre filamentos de 400 µm (tamanho de poros), largura de filamento de 400 µm e rotação de 90° entre camadas alternadas. Posteriormente, tais camadas foram compiladas em movimentos, no formato G-code, que são responsáveis por guiar a seringa metálica quanto a sua movimentação durante o processo de impressão. Enquanto o segundo software foi o Repetier-Host que somou ao compilado de movimentos obtidos anteriormente informações como a temperatura da cama, a temperatura de fusão do material na seringa

metálica e a taxa de alimentação, além de realizar a comunicação entre o computador e a impressora 3D durante a confecção dos corpos de prova para todas as amostras.

Quanto a geometria escolhida para os *scaffolds*, 10 camadas sobrepostas foram posicionadas perpendicularmente umas às outras de modo a formar um cilindro de altura 3mm e diâmetro de 8mm. Cada uma das camadas é composta por linhas que se somadas totalizam 785 linhas que a seringa metálica percorre depositando o material até a formação do corpo de prova. Vale ressaltar que anteriormente a confecção de cada corpo de prova, duas camadas de “saia”, sendo uma sobre a outra, foram adicionadas ao redor de onde a peça foi posicionada com o intuito de estabilizar o fluxo antes da impressão dos *scaffolds*.

Todas as amostras passaram pelo processo de impressão respeitando os mesmos parâmetros, com exceção à amostra de TPU puro. Nesse contexto, as amostras de PLA, PLA/TPU e dos nanocompósitos de PLA/TPU/SEP utilizaram como parâmetros fixos a temperatura da cama em 30°C, a temperatura de fusão na seringa metálica em 180°C e a taxa de alimentação 12 mm/seg em corridas que duraram aproximadamente três minutos. Para as amostras de TPU, se fez necessário um aumento na temperatura de fusão na seringa metálica, que passou de 180°C para 190°C, enquanto os outros parâmetros permaneceram inalterados.

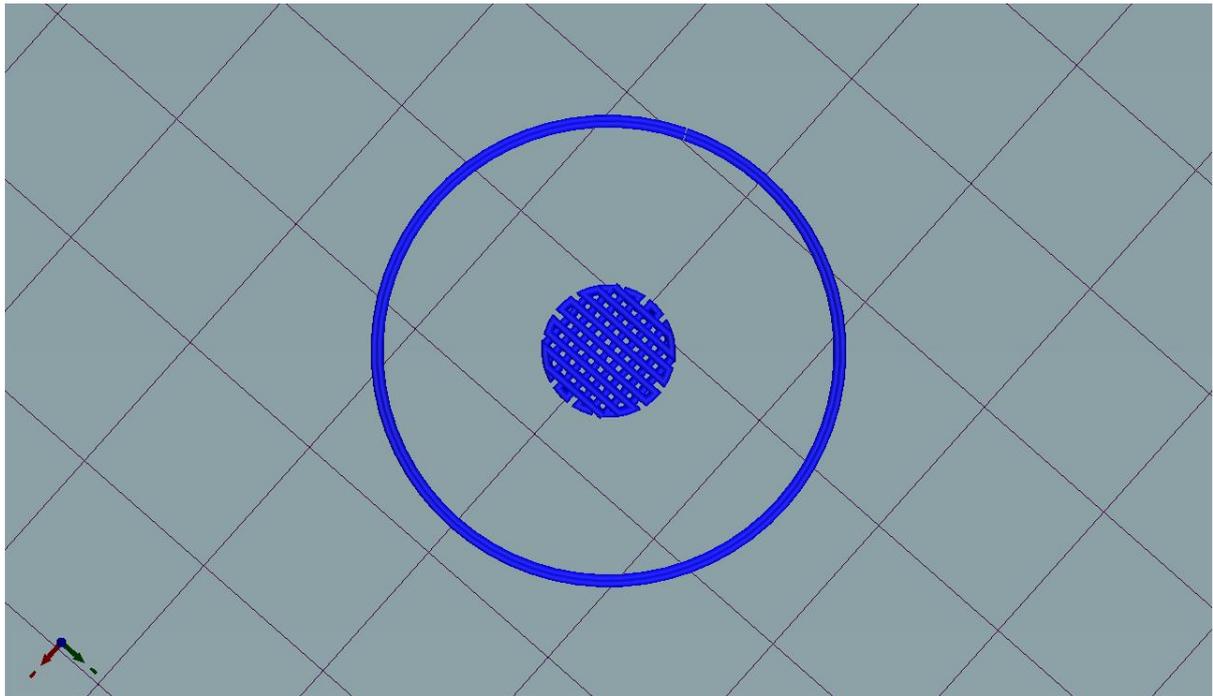
#### *Avaliação da qualidade de impressão e estabilidade dimensional dos padrões impressos*

Como parâmetro qualitativo de qualidade de impressão, fotos foram adicionadas na discussão com o intuito de ilustrar as diferenças visuais na qualidade de impressão obtidas com a presença da SEP e à medida que seu protocolo de inclusão foi alterado.

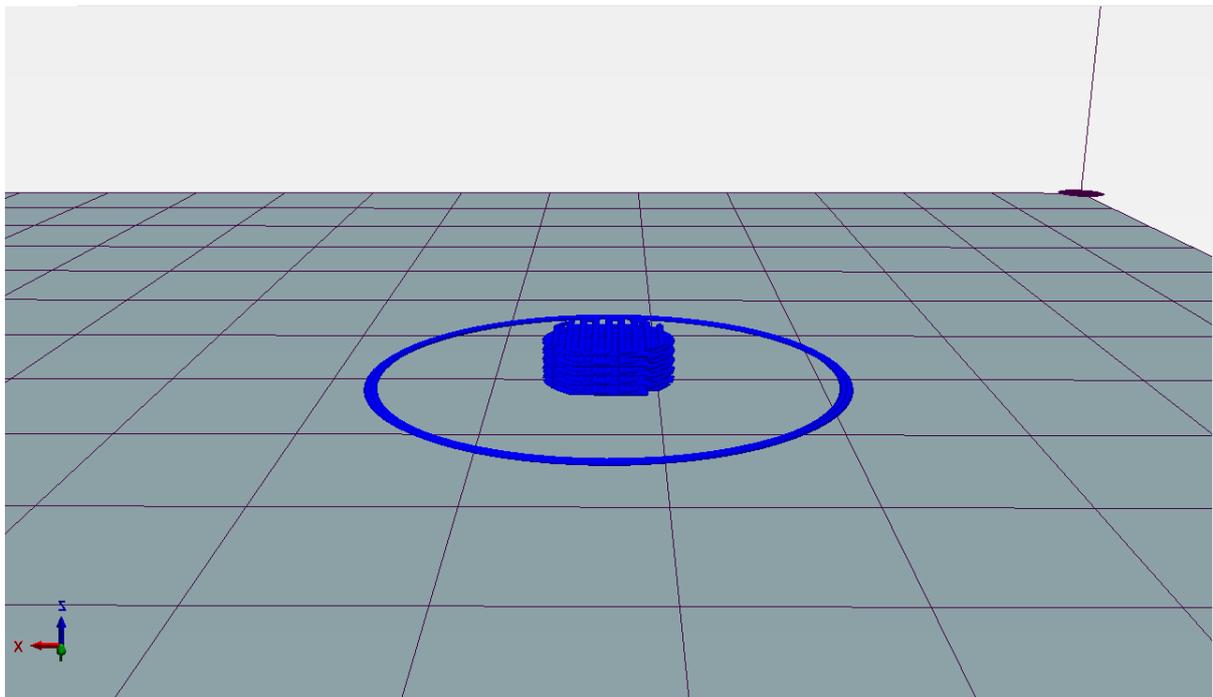
#### *Análise dimensional*

Como parâmetro quantitativo da impressão optou-se por analisar a estabilidade dimensional, através de medidas de características geométricas dos *scaffolds* impressos.

As seguintes dimensões foram avaliadas por meio da utilização de um paquímetro digital da marca TESA modelo 00530090, de acordo com as Figura 5 (diâmetro externo do corpo de prova) e Figura 6 (altura do corpo de prova).



*Figura 5 – Vista superior do scaffold obtida através do software RepetierHost.*



*Figura 6 – Vista frontal do scaffold obtida através do software RepetierHost.*

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Obtenção dos nanocompósitos PLA/TPU/SEP

Os nanocompósitos de PLA/TPU/SEP foram obtidos por meio da mistura no estado fundido em um reômetro de torque Haake. O processamento foi subdividido visando à obtenção de amostras, desde as mais simples, ou seja, os materiais puros e blendas, às mais complexas, os nanocompósitos na presença de sepiolita. Inicialmente os materiais escolhidos para dar início ao processamento foram o PLA puro, TPU puro e blenda PLA/TPU, que permaneceram na câmara durante 10 minutos em seus respectivos processamentos, sem receber nenhuma adição. Posteriormente, os concentrados de TPU+SEP e PLA+SEP foram obtidos, permanecendo apenas 5 minutos dentro da câmara, uma vez que voltariam ao processamento posteriormente. Por fim, as amostras com a mistura total dos materiais foram obtidas, todavia seguindo diferentes protocolos. O primeiro protocolo levou a obtenção dos nanocompósitos de (TPU+SEP)PLA e (PLA+SEP)TPU. Nestes casos, alíquotas correspondentes dos concentrados (TPU+SEP e PLA+SEP) foram misturadas com o teor de material puro necessário (PLA e TPU, respectivamente) para produção dos nanocompósitos com teor nominal de 5 pcr de SEP; a mistura de concentrado e polímero puro foi realizada por 5 min, totalizando, portanto, os 10 min de tempo de processamento. O nanocompósito (PLA+TPU)SEP foi produzido com a mistura inicial dos polímeros por 5 min, com posterior adição da SEP. Já no último protocolo, a amostra foi obtida através do processamento simultâneo dos pellets de PLA e TPU com a SEP, processo que gerou a amostra (PLA+TPU+SEP).

Durante o processo de mistura foi monitorada a variação do torque. Na Tabela 2 os valores de torque máximo e torque de equilíbrio (final, em 10 min de mistura) são apresentados e na Figura 7 as curvas de torque em função do tempo de mistura.

A partir da Figura 7, podem-se notar picos de torque diferenciados em função dos diferentes protocolos de mistura utilizados. As amostras de PLA apresentam os maiores picos, uma vez que o material apresenta um caráter duro e rígido, e sua  $T_g$  se encontra acima da temperatura ambiente. O TPU, por sua vez, além de apresentar o menor valor de torque máximo dentre as amostras, também apresenta a característica de retardar o tempo necessário para que o torque de equilíbrio seja atingido, pois apresenta um comportamento muito elástico.

Tabela 2 – Valores de torque a 5 e 10 minutos, em (N.m), para PLA, TPU, PLA/TPU e os nanocompósitos de PLA/TPU/SEP.

| Amostras      | Torque – 5 Min (N/m) | Torque – 10 Min (N/m) |
|---------------|----------------------|-----------------------|
| TPU           | 2,3                  | 1,6                   |
| PLA           | 2,9                  | 2,6                   |
| PLA/TPU       | 2,5                  | 2,2                   |
| (TPU+SEP)PLA  | 3,8                  | 2,8                   |
| (PLA+SEP)TPU  | 3,3                  | 2,4                   |
| (PLA/TPU)+SEP | 2,4                  | 2,6                   |
| (PLA+TPU+SEP) | 2,4                  | 1,7                   |

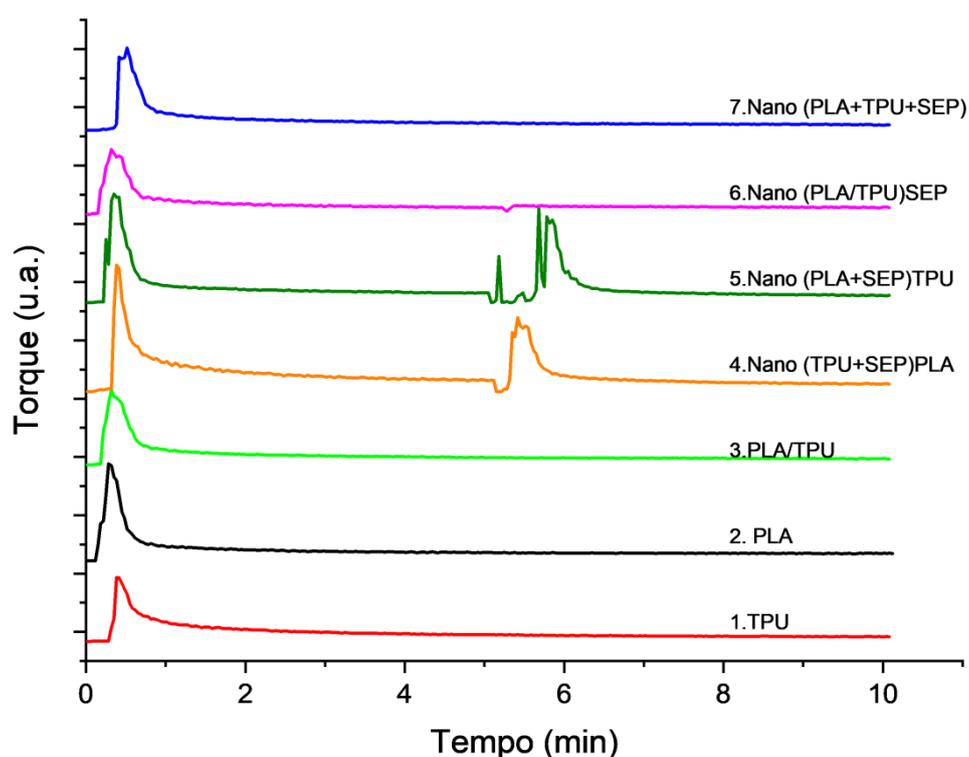


Figura 7 – Gráfico de torque (N.m) vs tempo (min) para PLA, TPU, PLA/TPU e os nanocompósitos de PLA/TPU/SEP.

As amostras de (PLA+SEP)TPU e (TPU+SEP)PLA podem ser tomadas como exemplo para ilustrar o comportamento de mistura conforme os protocolos e comportamentos explicados anteriormente. O processamento de ambas envolveu duas etapas, o concentrado e a inclusão do segundo polímero puro necessário para completar a composição. Nesse contexto, dois picos são identificados em cada uma das curvas, sendo que o segundo pico na curva do nanocompósito de (PLA+SEP)TPU é mais largo, ou seja requer mais tempo para

que o equilíbrio seja alcançado, enquanto o segundo pico na amostra de (TPU+SEP)PLA é mais intenso devido a maior rigidez do PLA.

Além disso, é importante pontuar que a variação do torque de equilíbrio observada próximo aos cinco minutos de mistura se deve ao fato da abertura da câmara para complementação das misturas de acordo com os protocolos definidos.

Por fim, a partir do comportamento dos materiais observado nas curvas de Torque vs Tempo, pode-se afirmar que o torque se estabilizou para todas as amostras, o que indica que não foi detectada uma degradação significativa ao passo que a mistura acontecia.

## 4.2. Caracterização térmica

### 4.2.1. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os dados experimentais de DSC foram ajustados utilizando o *software TA Universal Analysis 2000* (TA Instruments). As Figuras 8 e 9 apresentam as curvas de DSC para amostras de TPU Puro, PLA Puro, Blenda PLA/TPU, (TPU+SEP)PLA, (PLA+SEP)TPU, (PLA+TPU)SEP e (PLA/TPU)SEP, que possuem suas temperaturas e entalpias referentes aos processos de transições térmicas observadas apresentadas na Tabela 3.

*Tabela 3 – Valores de  $T_g$ ,  $T_m$ ,  $T_{cc}$ ,  $\Delta H_m$ ,  $\Delta H_{cc}$  e  $X_c$  referentes ao ciclos de segundo aquecimento das amostras.*

| Amostra       | $T_g$ (°C) | $T_m$ (°C)  | $\Delta H_m$ (J/g) | $T_{cc}$ (°C) | $\Delta H_{cc}$ (J/g) | $X_c$ (%) |
|---------------|------------|-------------|--------------------|---------------|-----------------------|-----------|
| TPU           | -38,7      | 153,8       | 0,44               | ---           | ---                   | ---       |
| PLA           | 52,6       | 145,8/154,1 | 33,02              | 106,1         | 32,89                 | 0,2       |
| PLA/TPU       | 49,5       | 143,5/153,3 | 23,71              | 99,0          | 21,11                 | 3,9       |
| (TPU+SEP)PLA  | 48,3       | 143,2/153,0 | 24,10              | 95,8          | 22,30                 | 2,7       |
| (PLA+SEP)TPU  | 50,5       | 145,2/154,4 | 22,99              | 98,3          | 21,51                 | 2,2       |
| (PLA/TPU)SEP  | 49,7       | 144,1/153,0 | 23,50              | 99,2          | 21,64                 | 2,8       |
| (PLA+TPU+SEP) | 48,5       | 143,2/152,8 | 22,96              | 98,1          | 21,37                 | 2,4       |

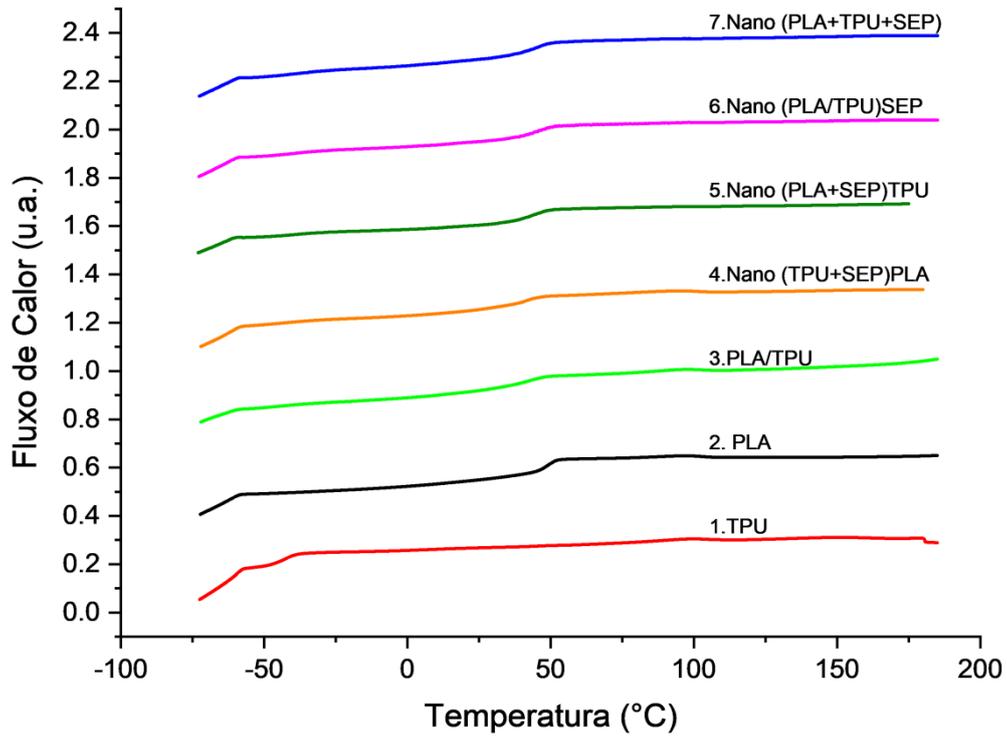


Figura 8 – Curvas de DSC referentes ao ciclo de resfriamento para as amostras.

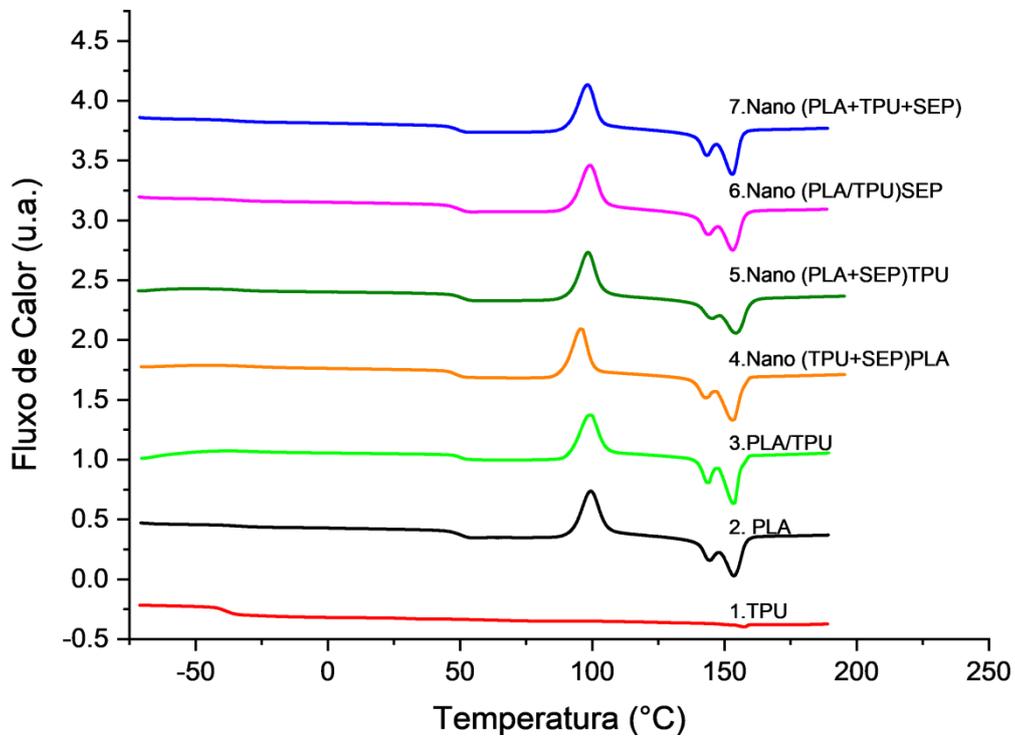


Figura 9 – Curvas de DSC referentes ao segundo ciclo de aquecimento para as amostras.

As medidas obtidas por meio de DSC tiveram o intuito de avaliar a influência da presença e dos diferentes protocolos de inclusão da sepiolita nas propriedades térmicas dos nanocompósitos de PLA/TPU/SEP.

Inicialmente, como pode ser observado através da Figura 8, as amostras, tanto as matrizes puras como a blenda e os nanocompósitos, não apresentaram cristalização durante o resfriamento para a taxa de resfriamento utilizada, que foi de 10°C. Nesse contexto, podem-se observar variações tênues e bem definidas na linha base, que representam as temperaturas de transições vítreas para as matrizes puras. Porém, uma vez que a composição escolhida foi de 75/25 de PLA/TPU, nota-se uma maior definição da  $T_g$  do PLA em relação à  $T_g$  do TPU, tanto na blenda como nos nanocompósitos. Quanto à porcentagem de cristalização, por mais que as curvas não apresentem picos bem definidos, leves variações, de difícil percepção em função da resolução do equipamento, podem ser notadas de modo a indicar a formação de cristais. A existência desses cristais é confirmada na Tabela 3, através dos valores de  $X_c$ , que por menores que sejam, indicam a formação dos mesmos. Além disso, a presença de SEP, bem como os diferentes protocolos de mistura utilizados, não apresentaram alterações significantes se comparadas às curvas obtidas para as matrizes puras.

Em relação ao segundo aquecimento, a amostra de TPU puro não apresentou temperatura de fusão uma vez que sua estrutura molecular é predominantemente amorfa. Por outro lado, a amostra de PLA puro não só apresentou dois picos relacionados à temperatura de fusão, como também apresentou um pico de cristalização a frio. Os dois picos durante a fusão podem ser explicados pelo fato de que o PLA pode cristalizar em três diferentes formas polimórficas, sendo elas  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  [55 e 56]. Nesse contexto, quando a cristalização ocorre entre 100°C e 120°C, que foi a faixa de cristalização à frio observada para o presente trabalho, nota-se uma mistura de cristais  $\alpha$  e  $\alpha'$ , que é outra fase com a mesma conformação, mas menos empacotada em relação à  $\alpha$ . [57] Sendo assim, o primeiro pico observado durante a fusão do material pode representar a fusão dos cristais de morfologia  $\alpha'$ , enquanto o segundo pico representa a fusão dos cristais  $\alpha$ . Outro importante fator a se observar é que como as temperaturas de transição vítrea do PLA e do TPU permanecem em suas respectivas faixas de temperaturas, pode-se constatar que a blenda é imiscível.

Além disso, ao analisar os diferentes protocolos de mistura adotados, pode-se observar que as variações não acarretaram em mudanças significativas na  $T_g$ ,  $T_m$  e  $X_c$ . Ademais, o fato de a presença de SEP também não impactar de maneira incisiva na  $T_g$ ,  $T_m$  e  $X_c$  se apresenta como um benefício para a técnica de impressão, uma vez que uma alteração na cristalização pode resultar em uma diferente densificação do material, que por consequência, pode impactar no processo de impressão 3D.

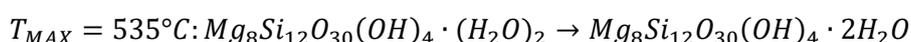
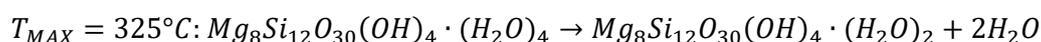
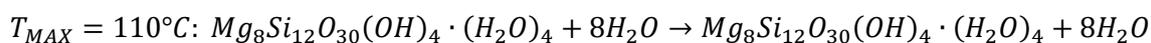
#### 4.2.2. Termogravimetria (TGA)

As Figuras 10 e 11 apresentam os resultados das análises termogravimétricas para as amostras de TPU Puro, PLA Puro, Blenda PLA/TPU, (TPU+SEP)PLA, (PLA+SEP)TPU, (PLA/TPU)+SEP e (PLA+TPU+SEP), e a Figura 12 apresenta os resultados para a Sepiolita separadamente. A Tabela 4, por sua vez, apresenta os dados de maior relevância com o intuito de facilitar a visualização e comparação entre as amostras.

*Tabela 4 – Valores obtidos através das análises de TGA para as amostras.*

| Amostra       | Temperatura ONSET de decomposição(°C) | Temperatura de máxima taxa de decomposição(°C) | Temperatura final de decomposição | Resíduo à 750°C (%) |
|---------------|---------------------------------------|--|-----------------------------------|---------------------|
| TPU           | 294,2                                 | 335,3/394,8                                    | 550,1                             | 5,7                 |
| PLA           | 343,0                                 | 377,3  | 400,8                             | 3,0                 |
| PLA/TPU       | 316,7                                 | 370,0  | 442,0                             | 3,2                 |
| (TPU+SEP)PLA  | 307,6                                 | 377,2  | 459,2                             | 7,5                 |
| (PLA+SEP)TPU  | 311,0                                 | 380,9  | 466,9                             | 8,9                 |
| (PLA+TPU)SEP  | 311,9                                 | 379,1  | 461,1                             | 6,1                 |
| (PLA+TPU+SEP) | 311,8                                 | 379,1  | 465,0                             | 6,2                 |

A Sepiolita apresentou uma perda total de massa de 10% para o protocolo utilizado. Como destacado na Figura 12, pode-se observar três picos principais de decomposição, sendo o primeiro na faixa dos 250°C, o segundo na faixa dos 540°C e o terceiro próximo a 800°C. De acordo com a literatura, Tartaglione et. al [30] realizaram o ensaio utilizando as mesmas condições experimentais e obtiveram picos a temperaturas de 110°C, 325°C, 535°C e acima de 780°C, onde cada um deles está relacionado com uma diferente reação de desidratação, sendo elas:



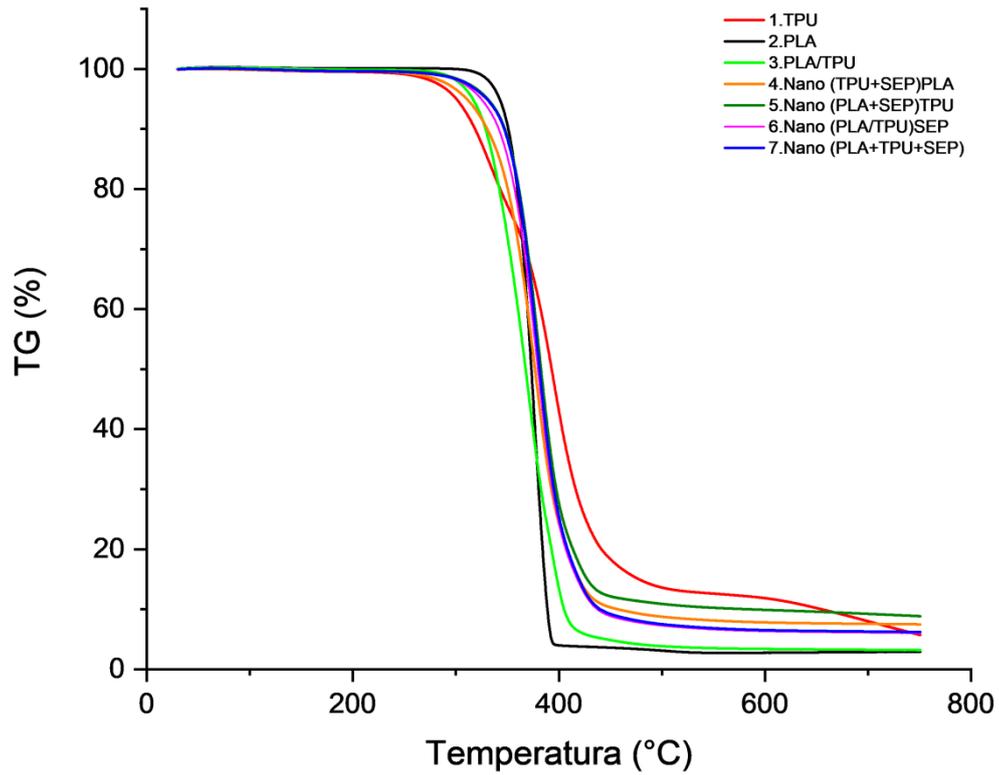


Figura 10 – Curvas de variação de massa (%) vs Temperatura (°C) para as amostras.

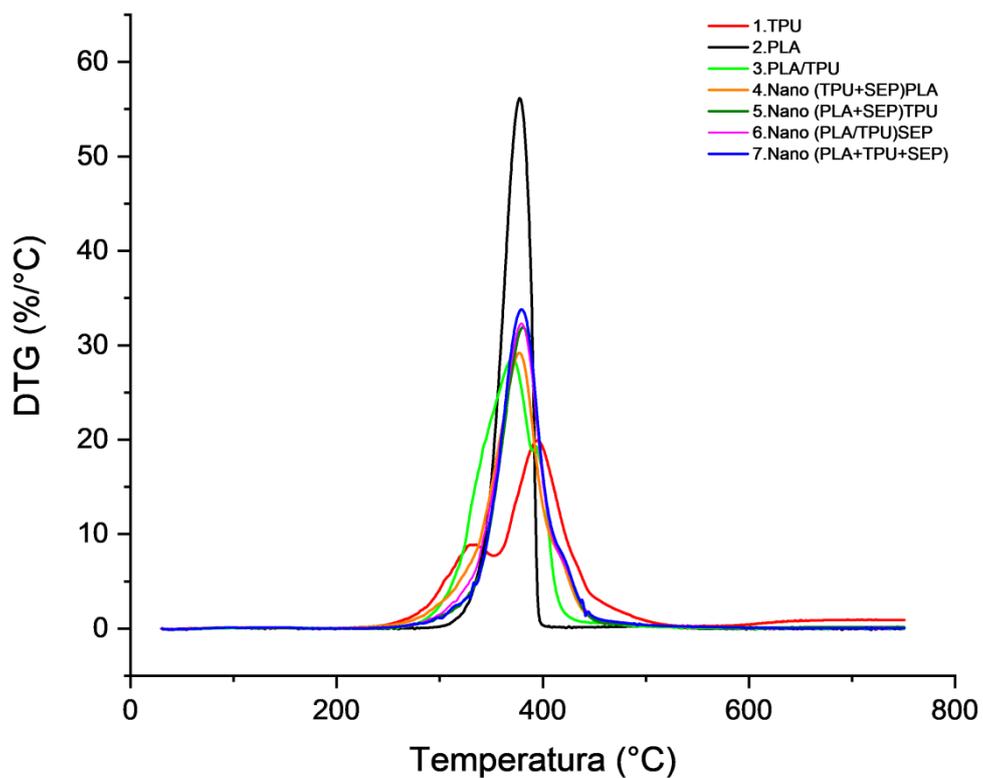


Figura 11 – Curvas de derivada da variação de massa (%) vs Temperatura (°C) para as amostras.

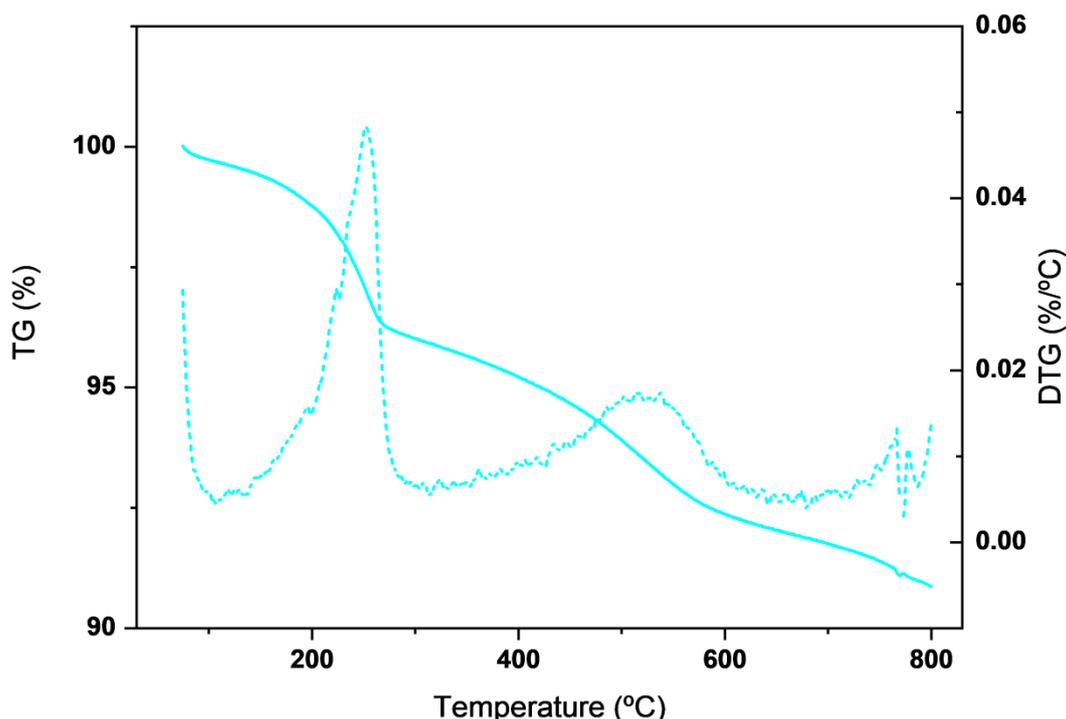


Figura 12 – Curvas de variação de massa (%) e derivada da variação de massa (%/°C) vs Temperatura (°C) para a amostra de Sepiolita.

Ao comparar os valores apresentados na literatura com os valores obtidos experimentalmente, pode-se observar que os três picos finais de desidratação da Sepiolita apresentam grande similaridade, entretanto, o mesmo não pode ser afirmado para o pico referente a primeira reação de desidratação que aparece apenas na literatura. Uma possível explicação para tal diferença é a hipótese de que a amostra de SEP utilizada no presente trabalho apresenta uma baixa quantidade de água fracamente ligada à estrutura, ou seja, uma baixa umidade.

Ao avaliar o comportamento das matrizes de PLA puro e TPU puro, pode-se observar dois diferentes comportamentos. Enquanto o PLA puro apresenta uma decomposição simples em apenas uma etapa, o TPU apresenta um padrão mais complexo onde dois picos de decomposição podem ser observados na faixa de temperatura de 330°C – 400°C, conforme apresentado Figura 11. A primeira etapa de decomposição, representada pelo pico de 330°C, está associada com a decomposição das ligações uretano em isocianato e álcool, enquanto que a segunda etapa, representada pelo pico de 400°C, está associada à quebra de ligações éster dos segmentos flexíveis dos polióis do poliuretano [58].

Com relação ao comportamento dos nanocompósitos durante a termogravimetria, pode-se notar que a presença da SEP interfere na estabilidade das matrizes. Inicialmente, tal influência se mostra negativa, mesmo que de pequena intensidade, uma vez que a presença de SEP adianta o início da degradação em aproximadamente 5°C. Tal fato pode ser explicado

através do pico de decomposição relacionado a segunda etapa de desidratação da SEP e a temperatura de início de decomposição da blenda, pois tais temperaturas estão muito próximas, de modo com que a perda de massa associada a SEP aparentemente se combina com o início da perda de massa da blenda adiantando o fenômeno em termos gerais. Todavia, posteriormente, a SEP apresenta o efeito de postergar a temperatura de máxima taxa de decomposição, em aproximadamente 10°C, e a temperatura final de decomposição, em aproximadamente 20°C, se comparado com os resultados obtidos para a blenda PLA/TPU. Sendo assim, de maneira geral pode-se notar que a presença da SEP é benéfica à blenda de PLA/TPU.

### 4.3. Caracterização reológica em regime oscilatório

A partir dos testes em regime oscilatório obtiveram-se como resultados as curvas de  $G'$  e  $G''$  em função da frequência, que são, respectivamente, os gráficos do módulo elástico e módulo viscoso. As Figuras 13, 14 e 15 apresentam as curvas de módulo de armazenamento ( $G'$ ), módulo de perda ( $G''$ ) e viscosidade ( $\eta^*$ ) em função da frequência angular ( $\omega$ ) das amostras de TPU, PLA, PLA/TPU e dos nanocompósitos de PLA/TPU/SEP com diferentes métodos de incorporação.

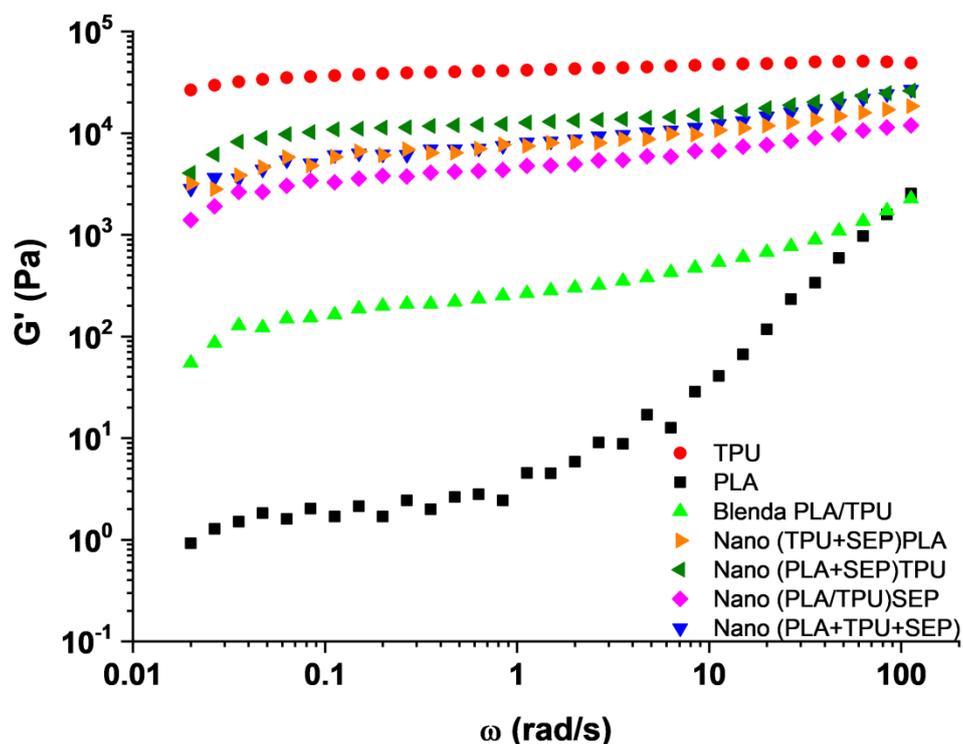


Figura 13 – Curvas de módulo de armazenamento ( $G'$ ) vs frequência angular ( $\omega$ ) para as amostras.

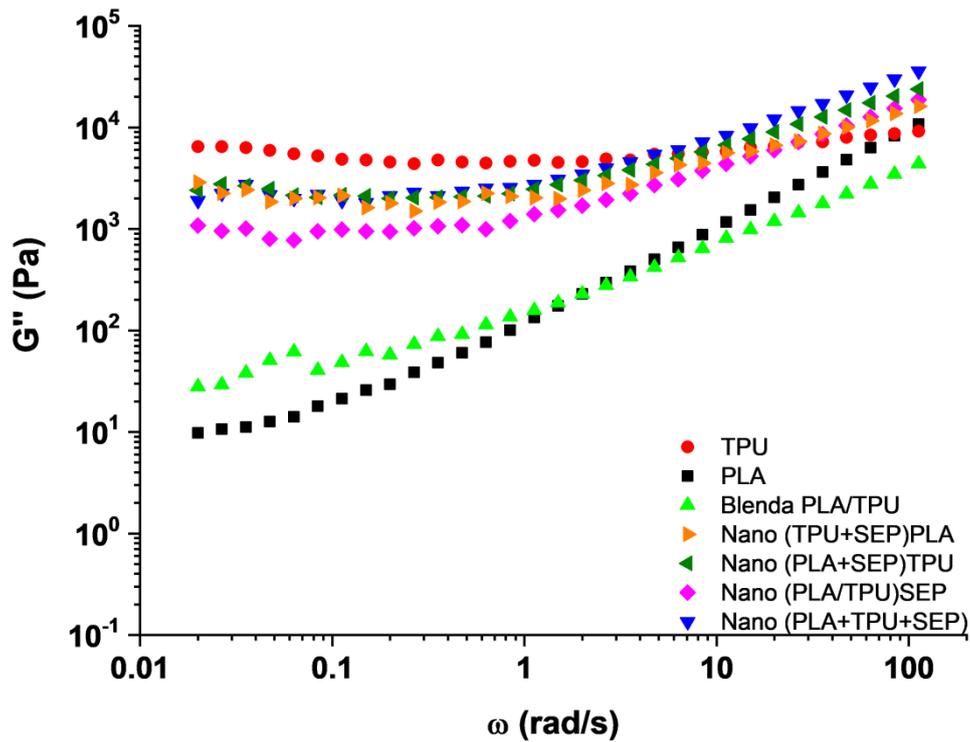


Figura 14 – Curvas de modulo de perda ( $G''$ ) vs frequência angular ( $\omega$ ) para as amostras.

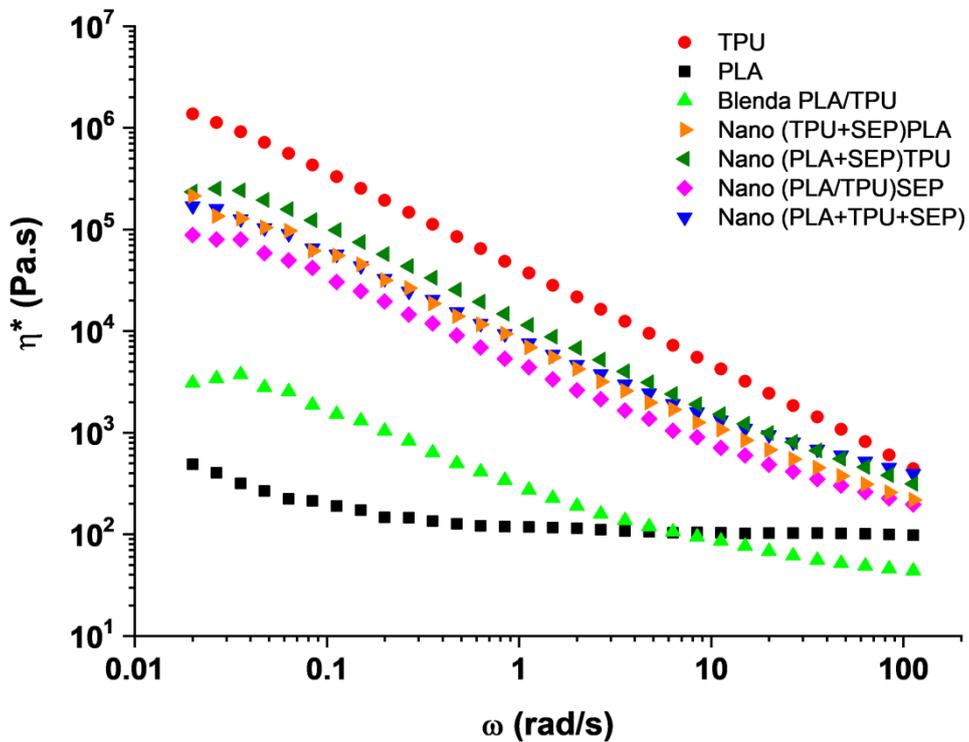


Figura 15 – Curvas de viscosidade ( $\eta$ ) vs frequência angular ( $\omega$ ) para as amostras.

Nos ensaios de  $G'$  e  $G''$  em função da frequência,  $G'$  é denominado módulo de armazenamento e está ligado ao armazenamento da energia em cada ciclo, enquanto  $G''$  é

chamado de módulo de perda, e está ligado a dissipação de energia em cada ciclo. Inicialmente, dos gráficos obtidos através da reometria de placas paralelas, pode-se ilustrar os diferentes comportamentos da matriz de PLA em relação a matriz de TPU. Isso, pois o PLA apresenta os menores valores de  $G'$  e  $G''$ , que ilustram seu comportamento majoritariamente viscoso (com  $G'' > G'$  em toda faixa de frequências analisadas), enquanto o TPU apresenta os maiores valores de  $G'$  e  $G''$  para as amostras avaliadas, de modo a ilustrar seu comportamento majoritariamente elástico (com  $G' > G''$ ). A blenda de PLA/TPU, por sua vez, apresentou um comportamento intermediário, mas que muito em função de sua composição, que é 75/25 PLA/TPU, apresentou maior semelhança com o comportamento de fluido predominantemente viscoso visto no PLA do que o comportamento elástico visto no TPU.

Quanto aos nanocompósitos, é importante ressaltar que a tanto a presença de SEP como o protocolo de sua inclusão trouxeram alterações no comportamento do material. De início, é possível observar que a presença da SEP torna os nanocompósitos mais elásticos em relação a blenda. Ou seja, a SEP atua como pontos de enrosco/ancoramento molecular, de modo a dificultar o movimento relativo entre elas e, assim, retardando o comportamento plástico. Nesse contexto, os valores de  $G'$  e  $G''$  para todos os nanocompósitos, independentemente do seu método de mistura, aumentaram cerca de uma ordem de grandeza. Além disso, pode-se notar que o comportamento reológico dos nanocompósitos varia em função do método de incorporação da SEP, sendo que o tempo de mistura e a localização preferencial da SEP podem desempenhar um papel de grande importância. Como discutido anteriormente, o tempo de mistura da sepiolita variou entre parte das amostras e o resultado fica claro ao se observar o comportamento específico do nanocompósito (PLA/TPU)SEP. Nessa amostra o protocolo de mistura previu a confecção do concentrado da blenda PLA/TPU que permaneceu na câmara do reômetro de torque por cinco minutos, até a plastificação e mistura dos componentes. Posteriormente, a SEP foi adicionada onde permaneceu juntamente a pré mistura por mais 5 minutos. Nesse contexto, essa amostra foi a única dentre os nanocompósitos na qual o tempo de mistura da SEP foi de apenas cinco minutos, fator que pode ter sido determinante para apresentar o pior desempenho dentre as amostras que continham SEP. Tal fato pode ser explicado uma vez que por ter menos tempo para se misturar junto a matriz polimérica, a SEP tende a ficar menos dispersa, ou melhor, mais aglomerada, como se a rede criada a partir dos ancoramentos, anteriormente citados, não fosse tão extensa e, portanto, tão efetiva quanto foi para as outras amostras. Por outro lado, se um menor tempo de mistura pode ter acarretado em má dispersão e perda de propriedades reológicas, um maior tempo de mistura pode ter acarretado em uma dispersão mais efetiva e no ganho de propriedades reológicas. Tal melhora foi observada para o nanocompósito de (PLA+SEP)TPU, o qual a mistura do concentrado ocorreu por cinco

minutos entre PLA+SEP para posteriormente introduzir o TPU por mais cinco minutos. Esse protocolo adotado se mostrou efetivo uma vez que deu a SEP uma maior quantidade de tempo para se espalhar dentro da matriz de PLA, onde pode ter permanecido com uma localização preferencial, além de uma possível migração parcial para a região interfacial após a inclusão do TPU, alcançando-se o maior módulo de armazenamento em comparação com os demais nanocompósitos.

Por fim, é importante ressaltar que a SEP não só é responsável por tornar a blenda mais elástica, como também aumenta a viscosidade em taxas de deformação baixas, conforme visto na Figura 15. Porém, essa diferença tende a ser menor quanto maior a taxa de deformação aplicada (os nanocompósitos apresentam pseudoplasticidade já em baixas taxas) e espera-se que a em taxas típicas do processo de impressão, essa diferença de viscosidade seja menos significativa.

#### **4.4. Manufatura Aditiva**

##### **4.4.1. Avaliação da qualidade de impressão**

As Figuras 16, 17 e 18 apresentam os corpos de prova obtidos através da manufatura aditiva. Através de tais imagens, pode-se traçar uma comparação e avaliação, para determinar qual amostra obteve o melhor desempenho dentro dos parâmetros estabelecidos, além de evidenciar suas diferenças. A amostra de TPU, por exemplo, sequer conseguiu completar a estrutura do *scaffold* designado. É importante ressaltar aqui, que diferentes trabalhos foram consultados [59,60] com o intuito de buscar os melhores parâmetros de modo a viabilizar a impressão do TPU, todavia, para os valores encontrados, que ficavam acima de 200°C, o TPU utilizado no presente trabalho apresentava degradação. A partir disso, as diferenças se tornam um pouco mais tênues uma vez que as amostras de PLA, da blenda PLA/TPU e dos nanocompósitos de PLA/TPU/SEP apresentaram excelentes resultados. Por exemplo, ao analisar os poros presentes nas amostras, pode-se notar que eles estão muito bem definidos, o que é extremamente importante visando futuras aplicações biomédicas desse material, uma vez que os poros desempenham um papel significativo na adesão, proliferação e vascularização celular [61-63]. Ou seja, A arquitetura do *scaffold* impacta diretamente na osteocondutividade, isto é, na capacidade de proliferação de células ósseas, e as amostras apresentadas cumprem com o requisito. Além disso, quando comparada a vista superior e frontal dos *scaffolds* obtidas no software e apresentadas nas Figuras 5 e 6 com as Figuras 17 e 18 do material já impresso, observa-se um elevado nível de

reprodutibilidade entre a geometria projetada via PrusaSlicer e os *scaffolds* fabricados.

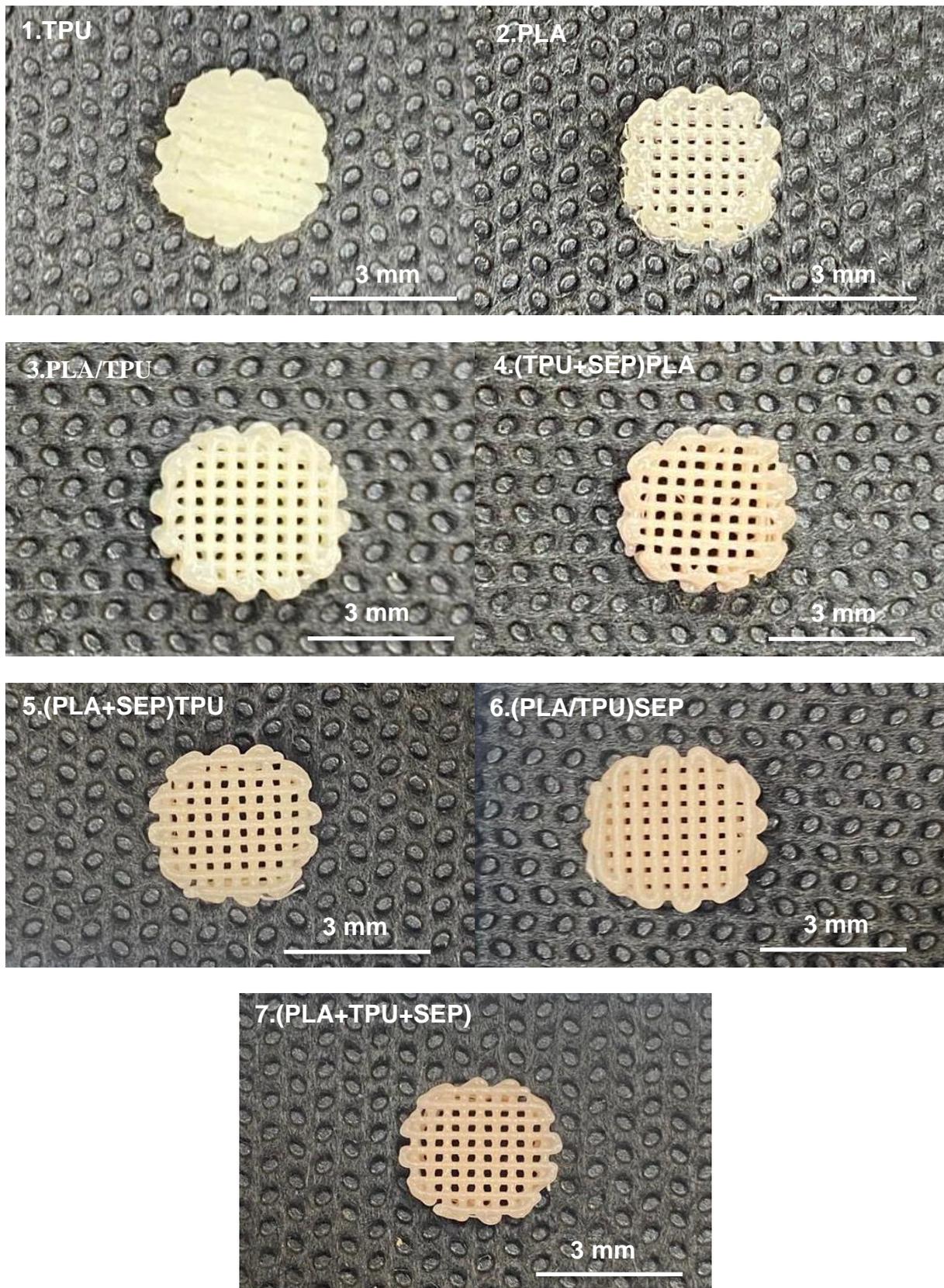


Figura 16 – Vista superior dos scaffolds.

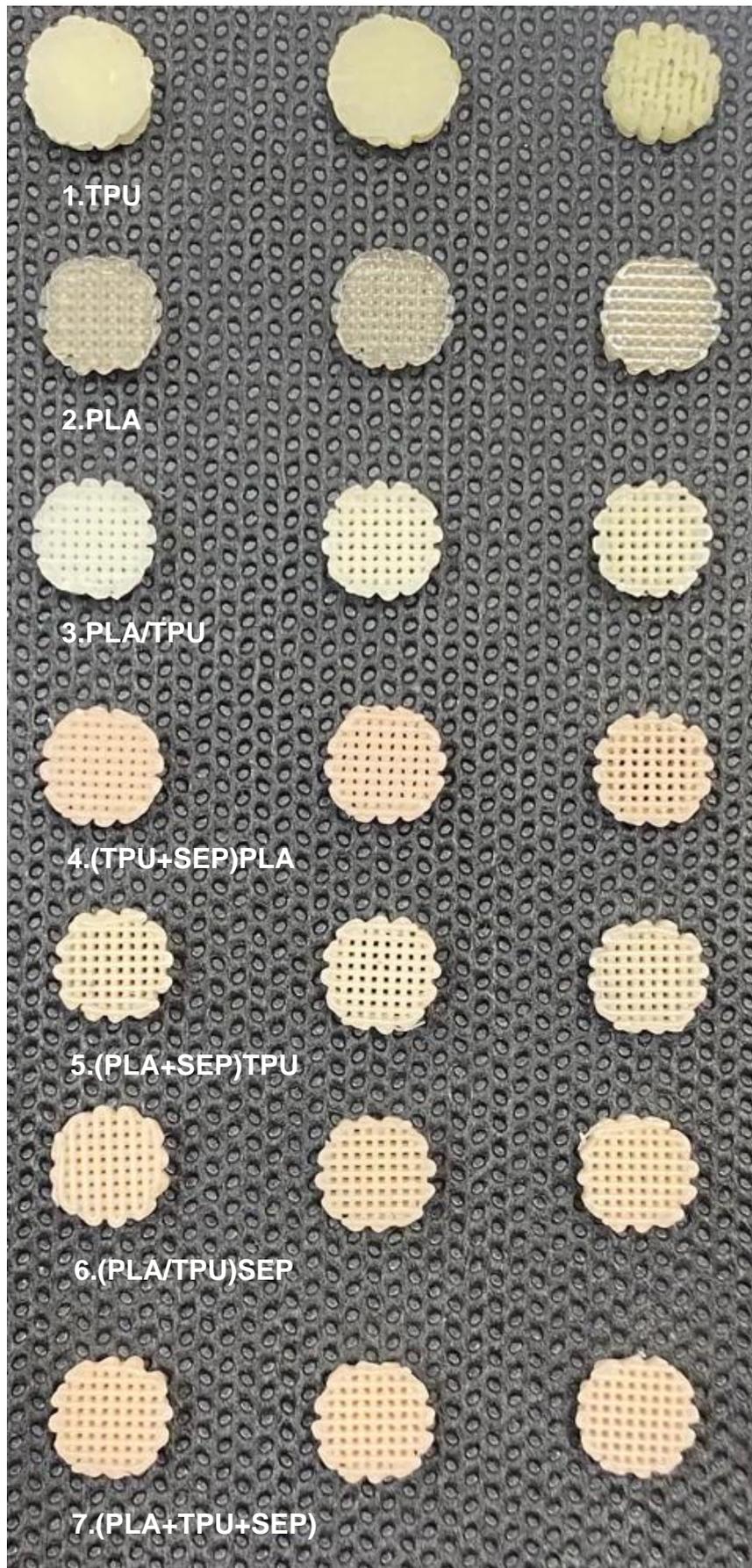


Figura 17 – Vista superior dos scaffolds utilizados para as medições.

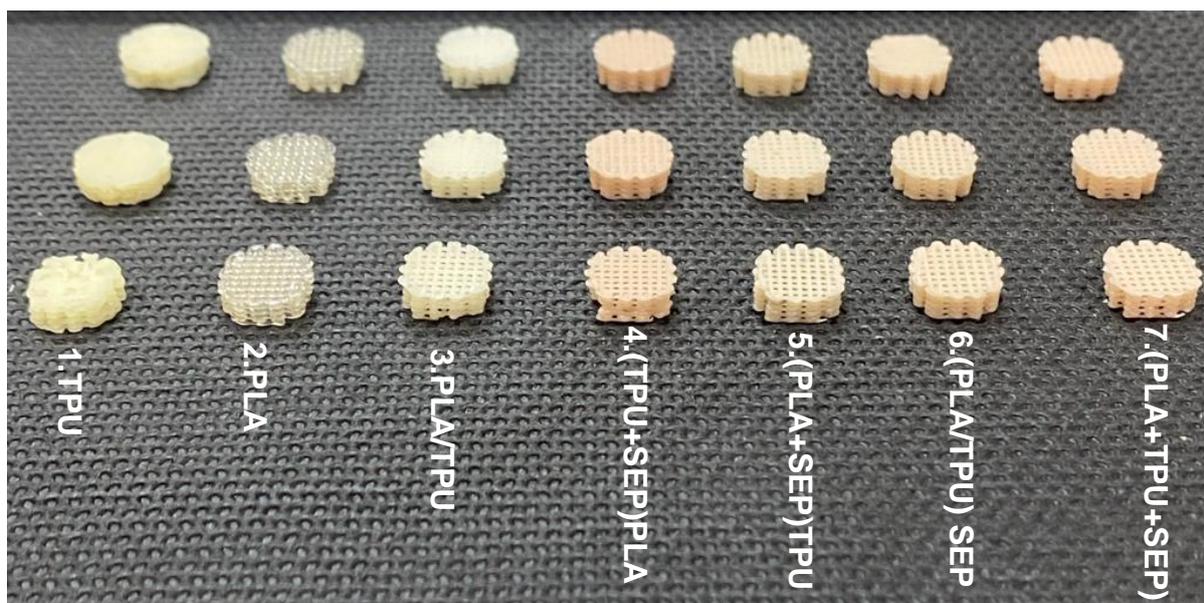


Figura 18 – Vista frontal dos scaffolds utilizados para as medições.

#### 4.4.2. Avaliação da estabilidade dimensional dos padrões impressos

As Tabelas 5 e 6 apresentam os resultados da medição realizada através do paquímetro visando determinar a estabilidade dimensional para a geometria de *scaffold* escolhida.

Tabela 5 – Medidas referentes à altura dos scaffolds impressos.

| Amostra      | Altura |      |      |      |      |      |      |      |      |             |
|--------------|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------------|
|              | CP1    |      |      | CP2  |      |      | CP3  |      |      | Média       |
| TPU          | 2,82   | 2,75 | 2,86 | 2,93 | 2,93 | 2,93 | 2,54 | 2,53 | 2,52 | 2,76 ± 0,18 |
| PLA          | 3,02   | 3,03 | 3,03 | 2,96 | 2,95 | 2,94 | 3,02 | 3,00 | 3,01 | 3,00 ± 0,04 |
| PLA/TPU      | 2,93   | 2,95 | 2,88 | 3,07 | 3,08 | 3,11 | 3,09 | 3,08 | 3,70 | 3,10 ± 0,24 |
| (TPU+SEP)PLA | 2,97   | 2,98 | 3,00 | 3,03 | 3,00 | 2,99 | 2,98 | 2,99 | 3,01 | 2,99 ± 0,02 |
| (PLA+SEP)TPU | 3,01   | 3,03 | 2,98 | 3,05 | 3,07 | 3,05 | 3,08 | 3,07 | 3,03 | 3,04 ± 0,03 |
| (PLA/TPU)SEP | 2,98   | 2,93 | 3,00 | 2,95 | 2,93 | 2,96 | 3,00 | 2,98 | 2,93 | 2,96 ± 0,03 |
| PLA+TPU+SEP  | 3,02   | 3,01 | 3,00 | 2,93 | 2,90 | 2,94 | 3,02 | 3,02 | 3,01 | 2,98 ± 0,05 |

Tabela 6 – Medidas referentes ao diâmetro dos scaffolds impressos.

| Amostra      | Diâmetro |      |      |      |      |      |      |      |      |             |
|--------------|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------------|
|              | CP1      |      |      | CP2  |      |      | CP3  |      |      | Média       |
| TPU          | 8,78     | 8,73 | 8,75 | 8,11 | 8,01 | 8,08 | 8,80 | 8,53 | 8,62 | 8,49 ± 0,33 |
| PLA          | 8,06     | 8,08 | 8,04 | 8,05 | 8,01 | 7,87 | 8,00 | 7,99 | 8,05 | 8,02 ± 0,06 |
| PLA/TPU      | 7,97     | 7,99 | 7,90 | 7,95 | 7,96 | 7,93 | 7,98 | 8,02 | 7,98 | 7,96 ± 0,04 |
| (TPU+SEP)PLA | 7,97     | 8,06 | 8,04 | 7,93 | 7,87 | 7,92 | 8,08 | 7,95 | 8,03 | 7,98 ± 0,07 |
| (PLA+SEP)TPU | 7,97     | 8,04 | 7,91 | 8,02 | 8,04 | 8,07 | 7,83 | 7,95 | 7,98 | 7,98 ± 0,08 |
| (PLA/TPU)SEP | 7,90     | 7,97 | 8,02 | 8,02 | 8,02 | 7,92 | 7,90 | 7,95 | 7,92 | 7,96 ± 0,05 |
| PLA+TPU+SEP  | 7,94     | 8,07 | 8,10 | 7,86 | 8,03 | 8,01 | 8,03 | 8,10 | 8,03 | 8,02 ± 0,08 |

Das medidas obtidas em triplicata para três corpos de prova diferentes por amostra, o pior resultado foi o observado para a amostra de TPU Puro, que, como constatado através das Figuras 16, 17 e 18, foi o que apresentou a pior qualidade de impressão. Como previsto na análise visual, os *scaffolds* impressos com a presença da SEP mostraram uma estabilidade dimensional tão boa quanto a observada para os *scaffolds* impressos de PLA, para os parâmetros estipulados. Tais resultados reafirmam as hipóteses abordadas durante as caracterizações térmicas e reológicas, pois a presença de SEP além de não alterar a cristalização, também mostra que o ganho de propriedades reológicas dos nanocompósitos de PLA/TPU/SEP em relação a blenda PLA/TPU são ilustrados na impressão. Ou seja, a melhora da precisão e exatidão do nanocompósito de PLA/TPU/SEP está diretamente ligada ao aumento da elasticidade, que como visto nas Tabelas 5 e 6, levou a uma melhor definição da altura e diâmetro, que foram os padrões utilizados.

De maneira geral, os resultados obtidos através da impressão 3D dos corpos de prova dos nanocompósitos mostram que a presença da SEP melhora a qualidade de impressão, que foi verificada visualmente, e melhora a estabilidade dimensional do modelo do corpo de prova utilizado para a impressão. Todavia, todos os nanocompósitos, independentemente do protocolo de mistura adotado, apresentaram ótimos resultados sem diferenças significativas entre si.

## 5. CONCLUSÕES

Inicialmente, através do processamento realizado no reômetro de torque, pode-se observar que não foi detectada uma degradação significativa tanto para as amostras puras, como para os nanocompósitos, ao passo que a mistura acontecia. Em relação à caracterização térmica, das análises de DSC, pode-se observar que a presença de SEP na blenda não apresentou interferências significativas nos valores de  $T_g$ ,  $T_m$  e  $X_c$ . Tal fato é de grande importância visando futuras aplicações desse nanocompósito na área de impressão 3D, pois uma mudança na cristalização altera a densificação do material de modo a impactar no processo de impressão 3D. Das análises de termogravimetria, pode-se verificar que a inclusão da SEP é benéfica a blenda. Por mais que a presença de SEP adiante ligeiramente a temperatura de início de decomposição da blenda, fruto do padrão de degradação da própria SEP, ela também retarda não só a temperatura de máxima taxa de decomposição, mas também a temperatura final de degradação. Tal comportamento mostra que, de maneira geral, a presença da SEP contribui para tornar a blenda mais estável termicamente. Através da caracterização reológica realizada através de ensaios oscilatórios, tanto a presença da SEP como o protocolo de sua inclusão trazem consequências para a blenda. A presença da SEP, que atuou como pontos de ancoramento na matriz, se mostrou efetiva uma vez que deu a blenda maior elasticidade. Além disso, através dos diferentes protocolos de misturas pode-se observar que o tempo de mistura foi um fator diferencial, pois a amostra em que a SEP permaneceu por menos tempo durante o processamento apresentou as piores propriedades reológicas dentre os nanocompósitos, enquanto as amostras que tiveram um maior tempo de mistura, muito em função de uma provável melhor dispersão obtida da mesma, apresentaram melhores propriedades reológicas. Da impressão 3D, foi possível notar visualmente que os nanocompósitos apresentaram uma qualidade de impressão de igual, ou até mesmo melhor qualidade se comparado a blenda de PLA/TPU. A análise quantitativa, por sua vez, reafirmou a exatidão e precisão relativas as dimensões analisadas, altura e diâmetro, dos *scaffolds* feitos do nanocompósito.

Sendo assim, de maneira geral, a presença da SEP em blends de PLA/TPU apresentou ótimos resultados visando sua utilização na manufatura aditiva. Por outro lado, dentre os diferentes métodos de dispersão da SEP descritos no presente trabalho, nenhum individualmente se sobressaiu dentre os demais, uma vez que não apresentaram significantes melhoras de propriedades que justificassem uma preferência em futuras utilizações. Por fim, de acordo com os resultados os nanocompósitos de PLA/TPU/SEP se apresentaram como alternativas interessantes para a utilização em *scaffolds*, uma vez que os resultados indicam que a SEP atuou como agente compatibilizante. Por outro lado, novas

análises devem ser realizadas de modo a complementar as informações abordadas no presente trabalho visando uma real aplicação no corpo humano no futuro. Por exemplo, análises de cunho biológico para ver se a presença da SEP afeta o comportamento da blenda em relação a biocompatibilidade e citotoxicidade. Análises mecânicas que simulem solicitações similares a região de aplicação escolhida para o *scaffold*. Além de microscopia eletrônica de transmissão (MET), com o intuito de observar a localização das nanopartículas na matriz polimérica e confirmar as suposições feitas com base nas análises reológicas.

## REFERÊNCIAS

- [1] WU, S. et al. Biomimetic porous scaffolds for bone tissue engineering. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, v. 80, p. 1–36, Jun. 2014.
- [2] BALDWIN, P. et al. Autograft, Allograft, and Bone Graft Substitutes. *Journal of Orthopedic Trauma*, v. 33, n. 4, p. 203–213, Apr. 2019.
- [3] AIMAR, A.; PALERMO, A.; INNOCENTI, B. The Role of 3D Printing in Medical Applications: A State of the Art. *Journal of Healthcare Engineering*, v. 2019, p. 1–10, 21 Mar. 2019.
- [4] COHEN, M. *Tratado de ortopedia*. [s.l.] Editora Roca, 2007.
- [5] JONES, J. R. et al. Bioactive glass scaffolds for bone regeneration and their hierarchical characterization. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part H, Journal of engineering in medicine*, v. 224, n. 12, p. 1373–1387, 2010.
- [6] LI, X. et al. Nanostructured scaffolds for bone tissue engineering. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, v. 101A, n. 8, p. 2424–2435, Aug. 2013.
- [7] Jaso, V.; Cvetinov, M.; Rakic, S.; Petrovic, Z. S. Bio-plastics and elastomers from polylactic acid/thermoplastic polyurethane blends. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 131, 41104, 2014.
- [8] Taguet, A.; Cassagnau, P.; Lopez-Cuesta, J.-M. Structuration, selective dispersion and compatibilizing effect of (nano)fillers in polymer blends. *Progress in Polymer Science*, v. 39, p. 1526-1563, 2014.
- [9] Ruiz-Hitzky, E.; Aranda, P.; Darder, M.; Rytwo, G. Hybrid materials based on clays for environmental and biomedical applications. *Journal of Materials Chemistry*, v. 20, p. 9306-9321, 2010.
- [10] Raquez, J. M.; Habibi, Y.; Murariu, M.; Dubois, P. Polylactide (PLA)-based nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, v. 38, p. 1504-1542, 2013.
- [11] Morelli, C. L. *Processamento e estudo das propriedades de filmes e peças injetadas de nanobiocompósitos de nanocristais de celulose e matrizes biodegradáveis*. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar). São Carlos, 2014.
- [12] Mooney, B. P. The second green revolution? Production of plant-based biodegradable plastics. *Biochemical Journal*, v. 418, p. 219-232, 2009.
- [13] Lima, L. T.; Auras, R.; Rubino, M. Processing Technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science*, v. 33, p. 820-852, 2008.
- [14] Goswami, J.; Bhatnagar, N.; Mohanty, S.; Ghosh, A. K. Processing and characterization of poly(lactic acid) based bioactive composites for biomedical scaffold application. *Express Polymer Letters*, v. 7, n. 7, p. 767-777, 2013.

- [15] Oliaei, E.; Kaffashi, B.; Davoodi, S. Investigation of structure and mechanical properties of toughened poly(L-lactide)/thermoplastic poly(ester urethane) blends. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 133, 43104, 2016.
- [16] Paul, D.R.; Newman, S. *Polymers blends*. New York: Academic Press Inc, v.1, 1978.
- [17] Utracki, L. A. *Polymer blends handbook*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, v.1, 2002.
- [18] Costa, M. P. M. Estudo da tenacificação do poliestireno com elastômeros butadiênicos. Dissertação (Mestrado em Química), Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ/UERJ). Rio de Janeiro, 2009.
- [19] Luna, C. B. B.; Silva, D. F.; Basílio, S. K. T.; Araújo, E. M.; Silva, A. L.; Bezerra, A. F. C. Desenvolvimento de blendas poliméricas visando a tenacificação dos polímeros: Uma revisão. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, v. 36, p. 67-80, 2015.
- [20] Anderson, K. S.; Hillmyer, M. A. The influence of block copolymer microstructure on the toughness of compatibilized polylactide/polyethylene blends. *Polymer*, v. 45, p. 8809-8823, 2004.
- [21] Ishida, S.; Nagasaki, R.; Chino, K.; Dong, T.; Inoue, Y. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 113, p. 558-566, 2009.
- [22] Vilar, W. D. *Química e tecnologia dos poliuretanos*. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 1998.
- [23] Babb, D. A. Polyurethanes from renewable resources. *Advances in Polymer Science*, v. 245, p. 315-360, 2012.
- [24] Dogan, S. K.; Reyes, E. A.; Rastogi, S.; Ozkoc, G. Reactive compatibilization of PLA/TPU blends with a diisocyanate. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 131, 40251, 2014.
- [25] Utracki, L. A. Compatibilization of polymer blends. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 80, p. 1008-1016, 2002.
- [26] Nesterov, A. E.; Lipatov, Y. S. Compatibilizing effect of a filler in binary polymer mixtures. *Polymer*, v. 40, p. 1347-1349, 1999.
- [27] Gubbels, F.; Jerome, R.; Vanlathem, E.; Deltour, R.; Blacher, S.; Brouers, F. Kinetic and thermodynamic control of the selective localization of carbon black at the interface of immiscible polymer blends. *Chemistry of Materials*, v. 10, p. 1227-1235, 1998.
- [28] Fenouillot, F.; Cassagnau, P.; Majesté, J.-C. Uneven distribution of nanoparticles in immiscible fluids: morphology development in polymer blends. *Polymer*, v. 50, p. 1333-1350, 2009.
- [29] Ruiz-Hitzky, E. Molecular access to intercrystalline tunnels of sepiolite. *Journal of Materials Chemistry*, v. 11, p. 86-91, 2001.
- [30] Tartaglione, G.; Tabuani, D.; Camino, G. Thermal and morphological characterisation of organically modified sepiolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 107, p. 161-168,

2008.

[31] Coelho, A. C. V.; Santos, P. S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. *Química Nova*, v. 30, p. 146-152, 2007.

[32] Tang, Q.; Wang, F.; Tang, M.; Liang, J.; Ren, C. Study on pore distribution and formation rule of sepiolite mineral nanomaterials. *Journal of Nanomaterials*, v. 2012, p. 1-6, 2012.

[33] Gür, E.; Altinisik, A.; Yurdakoc, K. Preparation and characterization of chitosan/sepiolite bionanocomposites for tetracycline release. *Polymer Composites*, v. 38, p. 1810-1818, 2017.

[34] Mahdavinia, G. R.; Hosseini, R.; Darvishi, F.; Sabzi, M. The release of cefazolin from chitosan/polyvinyl alcohol/sepiolite nanocomposite hydrogel films. *Iranian Polymer Journal*, v. 25, p. 933-943, 2016.

[35] Aguzzi, C.; Cerezo, P.; Viseras, C.; Caramella, C. Use of clays as drug delivery systems: possibilities and limitations. *Applied Clay Science*, v. 36, p. 22-36, 2007.

[36] Killen, D.; Frydrych, M.; Chen, B. Porous poly(vinyl alcohol)/sepiolite bone scaffolds: preparation, structure and mechanical properties. *Materials Science and Engineering C*, v. 32, p. 749-757, 2012.

[37] Hassan, S. A. B.; Stojanovic, D. B.; Kojovic, A.; Jankovic-Castvan, I.; Janackovic, D.; Uskokovic, P. S.; Aleksic, R. Preparation and characterization of poly(vinyl butyral) electrospun nanocomposite fibers reinforced with ultrasonically functionalized sepiolite. *Ceramics International*, v. 40, p. 1139-1146, 2014.

[38] Wu, J.; Zou, X.; Jing, B.; Dai, W. Effect of sepiolite on the crystallization behavior of biodegradable poly(lactic acid) as an efficient nucleating agent. *Polymer Engineering and Science*, v. 55, p. 1104-1112, 2015.

[39] González, A.; Dasari, A.; Herrero, B.; Plancher, E.; Santarén, J.; Esteban, A.; Lim, S. Fire retardancy behavior of PLA based nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, v. 97, p. 248-256, 2012.

[40] Fukushima, K.; Tabuani, D.; Camino, G. Nanocomposites of PLA and PCL based on montmorillonite and sepiolite. *Materials Science and Engineering C*, v. 29, p. 1433-1441, 2009.

[41] Fukushima, K.; Tabuani, D.; Camino, G. Poly(lactic acid)/clay nanocomposites: effect of nature and content of clay on morphology, thermal and thermo-mechanical properties. *Materials Science and Engineering C*, v. 32, p. 1790-1795, 2012.

[42] Sabzi, M.; Jiang, L.; Atai, M.; Ghasemi, I. PLA/sepiolite and PLA/calcium carbonate nanocomposites: a comparison study. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 129, p. 1734-1744, 2013.

[43] Fukushima, K.; Tabuani, D.; Abbate, C.; Arena, M.; Ferreri, L. Effect of sepiolite on the biodegradation of poly(lactic acid) and polycaprolactone. *Polymer Degradation and Stability*, v. 95, p. 2049-2056, 2010.

- [44] Chen, H. X.; Zheng, M. S.; Sun, H. Y.; Jia, Q. M. Characterization and properties of sepiolite/polyurethane nanocomposites. *Materials Science and Engineering A*, v. 445, p. 725-730, 2007.
- [45] Yu, G. H.; Chen, H. X.; Wang, W. W.; Zhou, Y.; Zhang, J. H.; Li, Y. J. Influence of sepiolite on crystallinity of soft segments and shape memory properties of polyurethane nanocomposites. *Polymer Composites*, v. 39. P. 1674-1681, 2018.
- [46] Pan, Y.; Liu, L. X.; Cai, W.; Hu, Y.; Jiang, S. D.; Zhao, H. T. Effect of layer-by-layer self-assembled sepiolite-based nanocoating on flame retardant and smoke suppressant properties of flexible polyurethane foam. *Applied Clay Science*, v. 168, p. 230-236, 2019.
- [47] Nawaz, M.; Bahader, A.; Mir, S. U.; Rehman, Z.U.; Bangash, M. A.; Hameedullah; Shaor, S. Preparation and characterization of PEG/PVP blend, with sepiolite clay as compatibilizer. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, v. 40, p. 288-293, 2018.
- [48] Samper-Madrigal, M. D.; Fenollar, O.; Dominici, F.; Balart, R.; Kenny, J. M. The effect of sepiolite on the compatibilization of polyethylene-thermoplastic starch blends for environmentally friendly films. *Journal of Materials Science*, v. 50, p. 863-872, 2015.
- [49] Herrero, C. R.; Morales, E.; Acosta, J. L. Compatibilization of semicrystalline polymeric alloys through sepiolite addition. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 51, p. 1189-1197, 1994.
- [50] Nunez, K.; Rosales, C.; Perera, R.; Villarreal, N.; Pastor, J. M. *Polymer Bulletin*, v. 67, p. 1991-2016, 2011.
- [51] Turner, B.; Gold, S. A. A review of melt extrusion additive manufacturing processes: II. Materials, dimensional accuracy, and surface roughness. *Rapid Prototyping Journal*, v. 21, p. 250–261, 2015.
- [52] CASAVOLA, C. et al. Mechanical behaviour of ABS-Fused Filament Fabrication compounds under impact tensile loadings. *Materials*, v. 12, n. 8, 2019.
- [53] WEEMS, A. C. et al. 3D Printing for the Clinic: Examining Contemporary Polymeric Biomaterials and Their Clinical Utility. *Biomacromolecules*, v. 21, n. 3, p. 1037–1059, 2020.
- [54] Review of additive manufactured tissue engineering scaffolds: relationship between geometry and performance Andrew Gleadall, Dafydd Visscher, Jing Yang, Daniel Thomas, Joel Segal Burns & Trauma, Volume 6, 2018
- [55] Santos L. G., Costa L. C., Pessan L. A. Development of biodegradable PLA/PBT blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 2018, 135, 45951.
- [56] Pan P., Zhu B., Kai W., Dong T., Inoue Y. Polymorphic transition in disordered poly(L-lactide) crystals induced by annealing at elevated temperatures. *Macromolecules* 2008, 41, 4296–4304.
- [57] RODOLFO, Mateus G., COSTA, Lidiane C., MARINI, Juliano. Toughened poly(lactic acid)/thermoplastic polyurethane uncompatibilized blends. 2022 Disponível em: <

<https://doi.org/10.1515/polyeng-2021-0262>>.

[58] MARINI, Juliano; POLLET, Eric; AVEROUS, Luc; et al. Elaboration and properties of novel biobased nanocomposites with halloysite nanotubes and thermoplastic polyurethane from dimerized fatty acids. *Polymer*, v. 55, n. 20, p. 5226–5234, 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0032386114007411#bib30>>.

[59] XIAO, Jianhua ; GAO, Yanfeng. The manufacture of 3D printing of medical grade TPU. *Progress in Additive Manufacturing*, v. 2, n. 3, p. 117–123, 2017. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s40964-017-0023-1>>.

[60] RODRÍGUEZ, L; NAYA, G ; BIENVENIDO, R. Study for the selection of 3D printing parameters for the design of TPU products. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 1193, n. 1, p. 012035, 2021. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/1193/1/012035/meta>>.

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

[62] HUANG, B. et al. Polymer-ceramic composite scaffolds: The effect of hydroxyapatite and  $\beta$ -tri-calcium phosphate. *Materials*, v. 11, n. 1, p. 129, 14 Jan. 2018.

[63] BACKES, Eduardo Henrique. DESENVOLVIMENTO DE BIOCAMPÓSITOS DE POLI (ÁCIDO LÁCTICO)/BIOCARGAS PARA IMPRESSÃO 3D DE SCAFFOLDS PARA ENGENHARIA DE TECIDOS ÓSSEOS. 2020. Dissertação (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar, [S. I.], 2020.