

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

FABRICAÇÃO POR FILAMENTO FUNDIDO DE COMPÓSITOS À BASE DE
POLICAPROLACTONA E FIBRAS DE VIDRO VISANDO APLICAÇÕES DE
ENGENHARIA DE TECIDOS

Thiago de Assis Augusto

São Carlos-SP
2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

FABRICAÇÃO POR FILAMENTO FUNDIDO DE COMPÓSITOS À BASE DE
POLICAPROLACTONA E FIBRAS DE VIDRO VISANDO APLICAÇÕES DE
ENGENHARIA DE TECIDOS

Thiago de Assis Augusto

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dra. Lidiane Cristina Costa

Coorientador: Dr. Murilo Camuri Crovace

Agência Financiadora: CAPES - Processo: 88887.464623/2019-00

São Carlos-SP
2024

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Engenharia Mecânica, com ênfase em Materiais e Processos, pelo Centro Universitário da Fundação Educacional Inaciana Padre Sabóia de Medeiros (2019), Bacharel em Engenharia Mecânica pelo Centro Universitário da Fundação Educacional Inaciana Padre Sabóia de Medeiros (2016).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais

FOLHA DE APROVAÇÃO

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Thiago de Assis Augusto, realizada em 15/12/2023.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Lidiane Cristina Costa (UFSCar)

Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio (UFSCar)

Prof. Dr. Juliano Marini (UFSCar)

Profa. Dra. Adriana Martinelli Catelli de Souza (FEI)

Prof. Dr. Baltus Cornelius Bonse (FEI)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Aos professores e demais profissionais do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, em especial aos orientadores, Profa. Dra. Lidiane Cristina Costa e Prof. Dr. Murilo Camuri Crovace, pelos ensinamentos e apoio no desenvolvimento desse projeto.

Ao Prof. Dr. Baltus Cornelius Bonse e à Profa. Dra. Adriana Martinelli Catelli de Souza do Centro Universitário da FEI pelas contribuições.

Aos colegas estudantes de graduação e pós-graduação pelas colaborações e amizades.

Ao Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais da Universidade Federal de São Carlos e sua equipe pela disponibilização de recursos e infraestrutura.

Ao Prof. Dr. Sávio Brochini Rodrigues, do Departamento de Matemática da Universidade Federal de São Carlos, pela ajuda com o *software* matemático.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo nº 88887.464623/2019-00. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

À Letícia de Almeida, por todo o carinho.

Aos familiares, pela compreensão e paciência.

RESUMO

Uma das áreas de estudo da Engenharia de Tecidos é o desenvolvimento de materiais que apresentam bom desempenho mecânico, alta bioatividade, e que possam ser processados via técnicas que permitam flexibilidade no controle da arquitetura, tal como a fabricação por filamento fundido (FFF). Nesse sentido, a incorporação de vidros bioativos (VB) em matriz polimérica é interessante, especialmente quando estão na forma de fibras contínuas (CF), carga com alto potencial reforçante. O recobrimento pode ser um método para prevenir a degradação polimérica excessiva durante incorporação de VBs. Dependendo da taxa de bioabsorção do recobrimento, é possível controlar o tempo de indução do efeito bioativo das CFs. Como prova de conceito, CFs de vidro convencional foram recobertas com policaprolactona (PCL) via extrusão. Os filamentos resultantes, com até 12,5% em massa de cargas, foram processados via FFF. A modelagem de fluxo durante FFF com CFs foi desenvolvida, e utilizada para justificar a qualidade dos impressos. Estimou-se que, com as CFs no bico de impressão, o fundido é submetido a 481 s^{-1} de taxa de cisalhamento e 1,95 MPa/mm de gradiente de pressão, valores três e duas vezes maiores que o caso da PCL pura, respectivamente. A resistência à tração da formulação com CFs, 32 MPa, foi duas vezes maior em relação ao polímero puro. Como parte da segunda frente dessa investigação, pela primeira vez, compósitos de PCL com fibras curtas ou pó de VB F18 foram produzidos via extrusão e FFF. Esse VB foi escolhido devido à sua alta bioatividade e ampla faixa de processamento, que permite sua obtenção na forma de fibras. F18 promoveu mineralização e atividade celular *in vitro*. A atual investigação colabora para o desenvolvimento de *scaffolds* com características interessantes para aplicações biomédicas.

Palavras-chave: Vidro bioativo F18; Policaprolactona; Fibras contínuas; Manufatura aditiva; Fabricação por filamento fundido; Modelagem

ABSTRACT

FUSED FILAMENT FABRICATION OF COMPOSITES BASED ON POLYCAPROLACTONE AND GLASS FIBERS FOR TISSUE ENGINEERING APPLICATIONS

Among the fields of study in Tissue Engineering is the development of materials that present good mechanical performance, high bioactivity, and that can be processed using techniques that allow control flexibility regards architecture, such as fused filament fabrication (FFF). In this sense, the incorporation of bioactive glasses (BG) into polymer matrix is interesting, especially when they are in the form of continuous fibers (CF), filler with high reinforcing potential. Coating may be a method to prevent excessive polymer degradation during incorporating of BGs. Depending on the bioabsorption rate of the coating, it is possible to control the induction time of the bioactive effect of CFs. As a proof of concept, conventional glass CFs were coated with polycaprolactone (PCL) via extrusion. The resulting filaments, with up to 12.5% by mass of fillers, were processed via FFF. Flow modeling during FFF with CFs was developed, something not yet reported in the literature, and used to justify the quality of the printed materials. It was estimated that, with the CFs in the printing nozzle, the melt is subjected to 481 s^{-1} of shear rate and 1.95 MPa/mm of pressure gradient, values three and two times greater compared to the case of neat PCL, respectively. The tensile strength of the formulation with CFs, 32 MPa , was twice as high compared to neat polymer. As part of the second front of this investigation, for the first time, PCL composites with short fibers or powder of F18 BG were produced via extrusion and FFF. This BG was chosen due to its high bioactivity and wide processing range, which allows it to be obtained in the form of fibers. F18 promoted mineralization and in vitro cellular activity. The research contributes to the development of scaffolds with interesting characteristics for biomedical applications.

Keywords: F18 bioactive glass; Polycaprolactone; Continuous fibers; Additive manufacturing; Fused filament fabrication; Modeling

SUMÁRIO

Pág.

FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
SUMÁRIO	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xxv
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	5
2.1 Objetivos específicos	5
3 REVISÃO DA LITERATURA	7
3.1 Manufatura aditiva	7
3.1.1 Fabricação por filamento fundido	9
3.1.2 Fabricação por filamento fundido com fibras contínuas	13
3.1.3 Manufatura aditiva na área médica	21
3.2 Biomateriais poliméricos	24
3.2.1 Policaprolactona	27
3.3 Vidros bioativos	33
3.3.1 Vidro bioativo F18	37
4 MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1 Materiais	44
4.2 Obtenção das cargas de vidro	45
4.3 Caracterização da policaprolactona	48
4.4 Caracterização dos vidros	49
4.5 Fabricação dos filamentos	51
4.6 Caracterização dos filamentos	54
4.7 Fabricação dos corpos de prova	55
4.8 Caracterização dos impressos	57

4.8.1	Ensaio biológico	59
4.9	Tratamento estatístico.....	60
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
5.1	Cargas de vidro.....	63
5.1.1	Pó de vidro.....	63
5.1.2	Monofilamentos de vidro.....	66
5.1.3	Feixes de fibras de vidro.....	76
5.2	Extrusão.....	79
5.3	Caracterização dos filamentos.....	83
5.3.1	Diâmetro	85
5.3.2	Razão de aspecto das fibras curtas.....	88
5.3.3	Estabilidade térmica e resíduo.....	92
5.3.4	Comportamento reológico em regime permanente.....	97
5.3.5	Comportamento viscoelástico em regime oscilatório.....	101
5.3.6	Transições térmicas e grau de cristalinidade.....	104
5.3.7	Cristalização em microscópio ótico de luz polarizada.....	108
5.3.8	Conclusão parcial sobre a caracterização dos filamentos	127
5.4	Modelagem da manufatura aditiva com fibras contínuas	131
5.5	Manufatura aditiva com fibras contínuas.....	150
5.6	Caracterização dos impressos.....	167
5.6.1	Estabilidade térmica e resíduo.....	169
5.6.2	Transições térmicas e grau de cristalinidade.....	171
5.6.3	Tamanho de poros.....	174
5.6.4	Morfologia.....	178
5.6.5	Módulo de armazenamento, fator de amortecimento e temperatura de transição vítrea.....	185
5.6.6	Propriedades mecânicas em tração	190
5.6.7	Propriedades mecânicas em compressão.....	197
5.6.8	Molhabilidade.....	200
5.6.9	Precipitação em fluido corporal simulado	203
5.6.10	Viabilidade celular.....	210
6	CONCLUSÕES.....	215

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	219
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	221
APÊNDICE A.....	253
APÊNDICE B.....	255
APÊNDICE C	257
APÊNDICE D	259
ANEXO A	263

ÍNDICE DE TABELAS

Pág.

Tabela 3.1 - Investigações sobre <i>scaffolds</i> de compósitos de matriz de PCL para aplicações em Engenharia de Tecidos.....	31
Tabela 4.1 - Formulações obtidas por meio de extrusão.	53
Tabela 4.2 - Parâmetros de extrusão.	54
Tabela 4.3 - Parâmetros de impressão.	56
Tabela 5.1 - Resultados de TGA de <i>pellet</i> e filamentos.	93
Tabela 5.2 - Resultados de DSC de <i>pellet</i> e filamentos, obtidos durante resfriamento e segundo aquecimento.	105
Tabela 5.3 - Cristalização do filamento nPCL.	109
Tabela 5.4 - Cristalização do filamento PCL CP.	110
Tabela 5.5 - Cristalização do filamento PCL BP.....	111
Tabela 5.6 - Cristalização do filamento PCL CSF.	112
Tabela 5.7 - Cristalização do filamento PCL BSF.	114
Tabela 5.8 - Cristalização do filamento PCL CCF. Setas azuis indicam transcristalização.	115
Tabela 5.9 - Cristalização do filamento PCL BCF.	117
Tabela 5.10 - Cristalização do filamento PCL HYB.	118
Tabela 5.11 - Cristalização do filamento PCL CCF: resfriamento a 1°C/min.....	123
Tabela 5.12 - Cristalização do filamento PCL CCF: resfriamento a 30°C/min.....	125
Tabela 5.13 - Vista superior dos impressos com fibras contínuas obtidos com diferentes parâmetros.	153
Tabela 5.14 - Vista superior dos impressos com fibras contínuas obtidos com diferentes valores de distância entre linhas de preenchimento D_{infill}	157
Tabela 5.15 - <i>Scaffolds</i> com fibras contínuas obtidos com diferentes valores de temperatura de mesa T_{bed} e altura da camada H	159
Tabela 5.16 - Resultados de TGA dos impressos.	169

Tabela 5.17 - Resultados de DSC de impressos, obtidos durante resfriamento e segundo aquecimento.	172
Tabela 5.18 - Resultados de DMA de impressos.	186

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 - Fibras contínuas de F18 [13].....	3
Figura 3.1 - Etapas do processo de manufatura aditiva.	8
Figura 3.2 - Esquema de um sistema de FFF. Adaptado de [24].	9
Figura 3.3 - Exemplos de variáveis que afetam as propriedades dos impressos obtidos por FFF. Adaptado de [26].....	10
Figura 3.4 - Perfis de velocidade, taxa de cisalhamento e viscosidade (a), e perfil de viscosidade em função da temperatura de impressão (b) no bico de impressão de Ø0,5 mm. Adaptado de [23].....	12
Figura 3.5 - Resistência à tração em função do teor de fibras em compósitos obtidos por diversos processos de fabricação. Adaptado de [28].	14
Figura 3.6 - Obtenção de impressos com fibras contínuas por meio de FFF com dois bicos (a), com impregnação <i>in situ</i> (b) e com sistema tradicional (c). Adaptado de [17].	15
Figura 3.7 - Interfaces em compósitos com fibras contínuas depositados por FFF. Adaptado de [34].	17
Figura 3.8 - Pressões e velocidades de fundido em FFF com fibras contínuas, obtidas na simulação de Han et al. [41].	19
Figura 3.9 - Velocidades de fundido em FFF com fibras contínuas, obtidas na simulação de Yang et al. [43], em diferentes momentos.	21
Figura 3.10 - Implantes produzidos por meio de manufatura aditiva: prótese mandibular (a), prótese de quadril (b), <i>scaffold</i> de um segmento femoral (c) e <i>scaffold</i> craniano (d) [24,47,48,49].	23
Figura 3.11 - Síntese da PCL por meio de polimerização por abertura de anel. Adaptado de [62].	27
Figura 3.12 - Mecanismo de coordenação-inserção da polimerização por abertura de anel da PCL [62].	28
Figura 3.13 - Mineralização na superfície de um material bioativo. Adaptado de [82].	35

Figura 3.14 - Tetraedro de sílica (a) e estrutura do vidro silicato (b)	
[86].	36
Figura 3.15 - Investigações com F18: <i>scaffold</i> de fibras curtas (a), tubo de PCL e fibras contínuas (b), membrana de PCL com partículas (c) e <i>scaffold</i> de PGS com fibras curtas (d) [79,92,97,98].	39
Figura 4.1 - Esquema das duas frentes da atual investigação: FFF com fibras contínuas de vidro convencional para obtenção de peças macroporosas, incluindo modelagem (a); e extrusão e FFF de compósitos poliméricos contendo carga de F18 (b).	44
Figura 4.2 - Bloco de vidro bioativo F18.	45
Figura 4.3 - Equipamento de <i>downdrawing</i> (a) e esquema simplificado (b).	46
Figura 4.4 - Representação de monofilamento, feixe de fibras e filamento de impressão 3D.	47
Figura 4.5 - Guia para fixação dos monofilamentos durante tração, com medidas em mm (a), e preparação do conjunto para o ensaio de tração (b).	50
Figura 4.6 - Matriz de recobrimento (a), sua geometria cônica interna (b) e esquema simplificado, mostrando as dimensões do final do cone e da saída da matriz em mm (c).	52
Figura 4.7 - Impresso de nPCL e regiões de extração de amostras (a). <i>Scaffold</i> de nPCL (b).	57
Figura 5.1 - Distribuição de tamanho de partículas dos pós de vidro convencional (VC) e bioativo (VB).	65
Figura 5.2 - Micrografias dos pós de vidro convencional (a) e bioativo (b). Círculos vermelhos indicam partículas com razão de aspecto se afastando do valor unitário.	65
Figura 5.3 - Curvas de TGA dos monofilamentos de vidro convencional (a) e bioativo com colágeno (b).	66
Figura 5.4 - Curva de TGA do colágeno utilizado como <i>coating</i> .	67
Figura 5.5 - Resistência na ruptura (a), módulo de elasticidade (b) e deformação na ruptura (c) dos monofilamentos de vidro	

convencional (VC) e bioativo (VB). * indica diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$).....	68
Figura 5.6 - Diagrama de Weibull do vidro convencional (a) e bioativo sem (b) e com colágeno (c). O módulo de Weibull $m_{Weibull}$, utilizado para estudar a variabilidade de resultados, é determinado pelo gradiente das retas.....	70
Figura 5.7 - Micrografias dos monofilamentos de vidro convencional (a) e bioativo sem (b) e com colágeno (c).	72
Figura 5.8 - Variações dimensionais nos monofilamentos de vidro bioativo com colágeno.....	73
Figura 5.9 - Resistência à tração (a) e módulo de elasticidade (b) <i>versus</i> diâmetro de monofilamentos de vidro. Inclui valores encontrados na atual investigação e na literatura.	74
Figura 5.10 - Resistência na ruptura <i>versus</i> diâmetro para monofilamentos de vidro convencional (a) e bioativo sem e com colágeno (b), mostrando leve tendência de maior resistência no caso de fibras de menor diâmetro.....	76
Figura 5.11 - Fabricação de feixe de vidro bioativo por meio de aplicação manual de solução de PCL.	77
Figura 5.12 - Resistência na ruptura (a), módulo de elasticidade (b) e deformação na ruptura (c) dos feixes de fibras de vidro convencional (VC) e bioativo (VB). * indica diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$).....	79
Figura 5.13 - Recobrimento de feixe de fibras de vidro via extrusão.....	81
Figura 5.14 - Seção transversal do filamento de PCL CCF.....	84
Figura 5.15 - Diâmetro dos filamentos. * indica diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$).....	86
Figura 5.16 - Micrografias das fibras curtas de vidro convencional (a) e bioativo (b) após extrusão e filtragem.....	88
Figura 5.17 - Histograma da distribuição de comprimento das fibras curtas de vidro convencional (a) e bioativo (b) após extrusão e filtragem.....	89

Figura 5.18 - Deformação da matriz polimérica envolvendo uma fibra [148].	90
Figura 5.19 - Curvas de TGA de <i>pellet</i> e filamentos, indicando queda de estabilidade térmica significativa para as formulações PCL BP e PCL BSF.	94
Figura 5.20 - Curvas de reometria de placas paralelas em regime permanente de <i>pellet</i> e filamentos, obtidas a 95°C. As curvas vermelhas se referem ao polímero puro. No geral, acima dessas curvas estão as curvas dos compósitos, e abaixo, as curvas dos fundidos que tiveram as cargas filtradas.	98
Figura 5.21 - Curvas da primeira diferença de tensão normal de <i>pellet</i> e filamentos, obtidas em reometria de placas paralelas em regime permanente, a 95°C. As curvas vermelhas se referem ao polímero puro.	100
Figura 5.22 - Módulo de armazenamento G' (a) e de perda G'' (b) em função da frequência angular ω de <i>pellet</i> e filamentos. Compósitos com fibras curtas tendem a ter maior comportamento viscoelástico.	102
Figura 5.23 - Curvas de DSC de <i>pellet</i> e filamentos obtidas durante resfriamento, mostrando leve tendência de cristalização em menores temperaturas e em maior intervalo de temperatura para formulações com fibras contínuas.	106
Figura 5.24 - Curvas de DSC de <i>pellet</i> e filamentos obtidas durante segundo aquecimento, todas similares entre formulações.	106
Figura 5.25 - Intervalos de temperatura onde a cristalização foi observada por meio de MOLP.	119
Figura 5.26 - Microestrutura interfacial de um polímero reforçado com fibras contínuas. Adaptado de [192].	121
Figura 5.27 - Esquema mostrando o empescoamento e os fundidos assumindo geometria elíptica após deposição (a), e a influência das propriedades dos compósitos nesses fenômenos comumente vistos em FFF (b).	130

Figura 5.28 - Esquema do fluxo pseudoplástico anular, promovido pelo gradiente de pressão dP/dz e pelo arraste do tubo interior, se movendo a velocidade constante V_f . Esse tipo de fluxo pode ser melhor compreendido analisando um elemento infinitesimal pertencente ao anel branco.....	132
Figura 5.29 - Fluxo anular e raios envolvidos. Adaptado de [202].....	135
Figura 5.30 - Curva de reometria capilar do filamento nPCL, indicando comportamento pseudoplástico do fundido.....	138
Figura 5.31 - Perfis de velocidade do fundido durante a impressão utilizando filamentos PCL CCF (a): velocidade V_1 para raio adimensional $R > \lambda$ e velocidade V_2 para $R < \lambda$; e nPCL (b): velocidade V_c . A presença de fibras contínuas aumenta o gradiente de velocidade do fundido.....	140
Figura 5.32 - Perfis de taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ do fundido durante a impressão utilizando filamentos PCL CCF ($\dot{\gamma}_1$ para raio adimensional $R > \lambda$ e $\dot{\gamma}_2$ para $R < \lambda$) e nPCL ($\dot{\gamma}_c$). A presença de fibras contínuas eleva as taxas de cisalhamento sofridas pelo fundido.	142
Figura 5.33 - Raio adimensional λ <i>versus</i> gradiente de pressão $ dP/dz $ para diferentes valores de índice de pseudoplasticidade n e raio adimensional do feixe k	145
Figura 5.34 - Vazão volumétrica Q <i>versus</i> gradiente de pressão $ dP/dz $ para diferentes valores de índice de pseudoplasticidade n e raio adimensional do feixe k	146
Figura 5.35 - Tensão de cisalhamento τ_{fibra} sofrida pelo feixe de fibras <i>versus</i> gradiente de pressão $ dP/dz $ para diferentes valores de índice de pseudoplasticidade n e raio adimensional do feixe k	147
Figura 5.36 - Distorção do perfil parabólico com o aumento do efeito de arraste, e tensão de cisalhamento resultante. Adaptado de [201].....	148
Figura 5.37 - Raio adimensional λ (a), tensão de cisalhamento τ_{fibra} e vazão volumétrica Q (b) <i>versus</i> gradiente de pressão $ dP/dz $ para diferentes valores de velocidade do feixe V_f	149

Figura 5.38 - Foto da impressão com fibras contínuas (a) e esquema simplificado mostrando as dimensões observadas em milímetros (b).	151
Figura 5.39 - Esquema demonstrando como a velocidade do cabeçote V_{xy} pode resultar em tracionamento das fibras contínuas.....	155
Figura 5.40 - Impresso com fibras contínuas (a) e impresso de polímero puro: vistas superior (b) e lateral (c) para temperatura de impressão $T_p=95^\circ\text{C}$, e vistas superior (e) e lateral (f) para $T_p=70^\circ\text{C}$	161
Figura 5.41 - Vista inferior de monocamadas de 20x20 mm obtidas com distância entre linhas de preenchimento D_{infill} de 2,0 (a), 1,0 (b) e 0,5 mm (c).	163
Figura 5.42 - Vista inferior de monocamada de 20x20 mm obtida com padrão de preenchimento concêntrico.....	163
Figura 5.43 - Impressos de dimensão $\varnothing 20$ mm (a), $\varnothing 25$ mm (b) e 10x10 mm (c), obtidos com distância entre linhas de preenchimento $D_{infill}=2,0$ mm.....	165
Figura 5.44 - Feixe de fibras exposto no impresso rompido (a) e no filamento decapado (b).....	166
Figura 5.45 - Vista superior magnificada dos impressos.	168
Figura 5.46 - Curvas de TGA de impressos, mostrando significativa queda de estabilidade térmica para as formulações PCL BP e PCL BSF.	170
Figura 5.47 - Curvas de DSC de impressos obtidas durante primeiro aquecimento. Compósitos com cargas descontínuas tendem a ter menor grau de cristalinidade.	171
Figura 5.48 - Curvas de DSC de impressos obtidas durante resfriamento, mostrando cristalização finalizando em temperaturas maiores no caso da formulação PCL BSF, e cristalização finalizando em temperaturas menores, e em maior intervalo de temperatura, no caso da formulação PCL CCF.....	173
Figura 5.49 - Curvas de DSC de impressos obtidas durante segundo aquecimento, mostrando fusão finalizando em temperaturas menores no caso da formulação PCL BSF.	173

Figura 5.50 - Tamanho dos poros dos impressos. # indica diferenças estatisticamente desprezíveis ($p>0,05$).	175
Figura 5.51 - Esquema demonstrando como a fluidez do fundido pode afetar as larguras de deposição.	176
Figura 5.52 - Superfícies de fratura criogênica dos corpos de prova para ensaio de tração. Círculos vermelhos mostram tendência de fundido fluindo para a primeira camada.	179
Figura 5.53 - Interfaces de impressão em nPCL (a) e PCL BP (b). A seta vermelha indica vazios na interface de impressão.	180
Figura 5.54 - Micrografias exibindo as interfaces fibra-polímero em PCL CSF (a) e PCL BSF (b). Setas vermelhas indicam regiões onde as fibras curtas foram arrancadas da matriz polimérica.	181
Figura 5.55 - Micrografias no modo de elétrons retroespalhados, das formulações PCL CP (a) e PCL BP (b), indicando adequada dispersão das cargas.	182
Figura 5.56 - Micrografias exibindo a impregnação das fibras contínuas com polímero, na formulação PCL CCF. Setas vermelhas indicam pouca interação entre fases.	182
Figura 5.57 - Superfícies de falha dos impressos após ensaio de tração. Setas azuis indicam interface de impressão. Círculos vermelhos indicam carga restringindo mobilidade da matriz.	184
Figura 5.58 - Curvas de módulo de armazenamento E_{DMA} de impressos, obtidos por DMA.	186
Figura 5.59 - Curvas de fator de amortecimento $\tan \delta$ de impressos, obtidos por DMA.	189
Figura 5.60 - Corpos de prova para ensaio de tração (a), e corpo de prova de nPCL antes (b) e depois (c) do ensaio.	191
Figura 5.61 - Resistência à tração (a), módulo de elasticidade (b) e deformação no escoamento (c) em tração de impressos. * indica diferenças estatisticamente significativas ($p<0,05$). & indica que a resistência à tração e deformação no escoamento da formulação	

PCL CCF são significativamente maiores em relação às demais formulações.....	192
Figura 5.62 - Curva tensão-deformação do impresso PCL CCF (a) e seus corpos de prova durante (b)(c) e após (d) ensaio de tração.	196
Figura 5.63 - Corpos de prova para ensaio de compressão.....	198
Figura 5.64 - Resistência e módulo de elasticidade em compressão dos impressos. * indica diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$). & indica que PCL CCF apresentou propriedades mecânicas em compressão significativamente menores sem relação às demais formulações.....	199
Figura 5.65 - Ensaio de ângulo de contato realizado no impresso PCL BP.....	201
Figura 5.66 - Ângulo de contato de impressos. * indica diferença estatisticamente desprezível entre formulações sem cargas bioativas ($p > 0,05$). # indica diferença estatisticamente desprezível entre formulações bioativas ($p > 0,05$). PCL BP e PCL BSF apresentam ângulo de contato significativamente menor ($p < 0,05$) em relação às demais formulações.	202
Figura 5.67 - Superfície dos <i>scaffolds</i> de nPCL (a), PCL BP (b) e PCL BSF (c). Círculos vermelhos indicam fibras curtas na superfície do compósito.	203
Figura 5.68 - Espectrogramas no FTIR dos impressos nPCL (a), PCL BP (b) e PCL BSF (c). Bandas relacionadas à hidroxiapatita são identificadas após 28 dias de ensaio no caso dos <i>scaffolds</i> PCL BP e PCL BSF.	205
Figura 5.69 - Micrografias dos <i>scaffolds</i> de PCL BP e PCL BSF após imersão em fluido corporal simulado por 3 (a)(b), 7 (c)(d) e 28 (e)(f) dias. A mineralização é observada a partir de 7 dias.	207
Figura 5.70 - Micrografias com magnificação de 80x (a) e 600x (b) do <i>scaffold</i> de nPCL após imersão em fluido corporal simulado por 28 dias.....	208

Figura 5.71 - Micrografias com magnificação de 80x dos <i>scaffolds</i> de PCL BP (a) e PCL BSF (b) após imersão em fluido corporal simulado por 28 dias, indicando maior mineralização no caso de PCL BSF.	209
Figura 5.72 - Viabilidade celular de impressos. * indica diferenças estatisticamente significativas entre reduções ao longo de um mesmo tempo de incubação ($p < 0,05$). # indica diferença estatisticamente desprezível entre reduções de uma mesma formulação, em diferentes tempos de incubação ($p > 0,05$).	210
Figura 5.73 - Micrografias dos <i>scaffolds</i> de nPCL (a), PCL BP (b)(c) e PCL BSF (d)(e) após ensaio de viabilidade celular por 1 dia. Não foram encontradas células na superfície da formulação nPCL.	211
Figura 5.74 - Micrografias dos <i>scaffolds</i> de nPCL (a), PCL BP (b)(c) e PCL BSF (d)(e) após ensaio de viabilidade celular por 7 dias.	212
Figura 5.75 - Micrografias dos <i>scaffolds</i> de nPCL (a), PCL BP (b)(c) e PCL BSF (d)(e) após ensaio de viabilidade celular por 14 dias.	213

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABS	Acrilonitrila butadieno estireno
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
C	Constante de integração
CAD	Projeto assistido por computador
CCDM	Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais
CF	Fibra contínua
CFRC	Compósito reforçado com fibras contínuas
d	Diâmetro da fibra
d_b	Diâmetro do bico de impressão
D_{infill}	Distância entre os centros das linhas de deposição
D₅₀	Tamanho mediano de partícula
DMA	Análise dinâmico-mecânica
dP/dz	Gradiente de pressão em fluxo anular
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
E_{DMA}	Módulo de armazenamento (análise dinâmico-mecânica)
FFF	Fabricação por filamento fundido
FTIR	Infravermelho por transformada de Fourier
g	Aceleração
G'	Módulo de armazenamento (reometria)
G''	Módulo de perda
H	Altura de camada de impressão
HA	Hidroxiapatita
HDPE	<i>High-density polyethylene</i>
I_b	Índice de bioatividade
j	Classificação do monofilamento em função da resistência
k	Raio adimensional associado ao cilindro interno
l_c	Comprimento crítico da fibra curta
L	Comprimento estudado em fluxo anular
m	Coeficiente de consistência
m_{PCL}	Fração mássica de polímero
m_{Weibull}	Módulo de Weibull

MA	Manufatura aditiva
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia ótica
MOLP	Microscopia ótica de luz polarizada
n	Índice de pseudoplasticidade
N	Número de monofilamentos
nPCL	Formulação policaprolactona pura
P,p	Pressão no fluxo anular
PA	Poliamida
PBS	Tampão fosfato salino
PCL	Policaprolactona
PCL BCF	Formulação policaprolactona + fibra contínua de vidro bioativo
PCL BP	Formulação policaprolactona + pó de vidro bioativo
PCL BSF	Formulação policaprolactona + fibra curta de vidro bioativo
PCL CCF	Formulação policaprolactona + fibra contínua de vidro convencional
PCL CP	Formulação policaprolactona + pó de vidro convencional
PCL CSF	Formulação policaprolactona + fibra curta de vidro convencional
PCL HYB	Formulação policaprolactona + carga bioativa híbrida
PE	Polietileno
PGA	Poli(ácido glicólico)
PGS	Poli(glicerol sebacato)
PLA	Poli(ácido láctico)
PP	Polipropileno
Q	Vazão volumétrica do fluxo anular
Q_c	Vazão volumétrica do fluxo circular
r	Eixo radial em fluxo anular
R	Raio adimensional em fluxo anular
r_{máx}	Raio do cilindro externo
r_{mín}	Raio do cilindro interno

r_0	Raio do maior canal circular do bico de impressão
RV	Razão de velocidades de impressão
S	Probabilidade de sobrevivência do monofilamento
SBF	Fluido corporal simulado
SF	Fibra curta
T_{bed}	Temperatura da superfície de impressão
T_c	Temperatura de pico de cristalização
$T_{dec p}$	Temperatura de máxima taxa de decomposição
$T_{dec 1}$	Temperatura de início de decomposição
$T_{dec 2}$	Temperatura de final de decomposição
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_m	Temperatura de fusão
T_{offset}	Temperatura de final de fusão
$T_{offset(c)}$	Temperatura de final de cristalização
T_{onset}	Temperatura de início de fusão
$T_{onset(c)}$	Temperatura de início de cristalização
T_p	Temperatura de impressão
t_r	Tempo durante resfriamento
T_r	Temperatura durante resfriamento
T_{∞}	Temperatura para determinação de índices reológicos
$\tan \delta$	Fator de amortecimento
TCP	Fosfato tricálcio
TGA	Análise termogravimétrica
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
V_c	Velocidade longitudinal em fluxo circular
V_{ext}	Velocidade de extrusão durante impressão
V_f	Velocidade do feixe de fibras
V_m	Velocidade média do fundido
V_{xy}	Velocidade do cabeçote durante impressão
V_z, V_1, V_2	Velocidade longitudinal em fluxo anular
VB	Vidro bioativo
VBA	Vidro bioabsorvível

VC	Vidro convencional
X_c	Grau de cristalinidade
$X_{c(\text{imp})}$	Grau de cristalinidade do impresso
z	Eixo longitudinal em fluxo anular
α	Ângulo do cone do bico de impressão
β	Gradiente de pressão em fluxo anular
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
ΔH_c	Entalpia de cristalização
ΔH_m	Entalpia de fusão
ΔH_m^0	Entalpia de fusão de uma amostra teórica 100% cristalina
ΔP	Diferença de pressão
θ	Ângulo do capilar
λ	Raio adimensional associado à maior velocidade
ρ	Densidade
σ	Tensão
σ_{fibra}	Resistência à tração da fibra
τ_c	Tensão de cisalhamento no compósito
τ_{fibra}	Tensão de cisalhamento sofrida pelas fibras
τ_{rz}	Tensão de cisalhamento no fluxo anular
φ	Ângulo que contém a seção transversal estudada
ω	Frequência angular

1 INTRODUÇÃO

Nos anos 2000, foi estimado que, no mundo todo, 9 milhões de fraturas ocorrem anualmente devido à perda de massa óssea causada por osteoporose, fenômeno que influencia os números de hospitalização e até mesmo de mortalidade [1]. Em 2050, projeta-se que 16% da população mundial será idosa, o que torna esse cenário ainda mais preocupante [2]. No Brasil, em 2018, houveram pelo menos 50.000 fraturas de quadril, lesão comumente associada à osteoporose, mas esse número de ocorrências pode ultrapassar 199.000 em 2050, sendo esse crescimento impactante à população e aos sistemas de saúde [3]. Nesses casos, o tratamento é dificultado pela menor capacidade de regeneração de pacientes com essa doença [4]. Para pessoas acima de 65 anos, esse tipo de fratura pode demandar 6-9 meses de recuperação [5]. Nos Estados Unidos, estima-se que o custo de tratamento de um único paciente ao longo de 12 meses após fratura osteoporótica pode ultrapassar 30.000 dólares [6]. Esse é um exemplo de cenário onde *scaffolds* podem ser bem-vindos, pelo potencial de reduzir custos e durações de tratamentos.

A manufatura aditiva (MA) aplicada para fins médicos permite a produção de itens personalizados de acordo com as características do paciente, como dispositivos ortodônticos, aparelhos auditivos, ferramentas cirúrgicas, modelos de partes do corpo humano, próteses ortopédicas e *scaffolds* [7,8]. A policaprolactona (PCL) é um biomaterial polimérico promissor para ser utilizado na construção de *scaffolds* voltados à regeneração de tecidos ósseos, devido à sua baixa taxa de degradação, alta biocompatibilidade e ótima processabilidade [7].

Scaffolds idealmente devem apresentar desempenho mecânico similar às estruturas que estão regenerando. A PCL não apresenta a mesma rigidez da hidroxiapatita (HA), um fosfato de cálcio que compõem a parte inorgânica dos ossos [9,10]. Além disso, a PCL possui baixo índice de bioatividade [7], propriedade que mede a capacidade do material de se ligar a um tecido vivo [11]. Para que melhores resultados sejam obtidos para tal aplicação, a PCL pode ser empregada como matriz para aditivos como vidros bioativos (VB) [9,10]. Esses

materiais se ligam aos tecidos vivos e estimulam respostas celulares ou genéticas quando submetidos ao ambiente biológico [11,12].

O Biovidro 45S5 é o VB mais conhecido e o primeiro a ser desenvolvido [11,12]. Materiais desse tipo geralmente são utilizados na forma de partículas com razão de aspecto próxima do valor unitário, uma vez que apresentam teor relativamente alto de modificadores de rede, que pioram a processabilidade e induzem a cristalização durante a fiação [13,14]. A utilização de fibras contínuas (CF, do inglês *Continuous fiber*) desses materiais pode ampliar a faixa de aplicação de compósitos obtidos por meio da técnica de MA fabricação por filamento fundido (FFF), já que a incorporação desse tipo de carga tem grande potencial de reforço, ainda maior em relação às fibras curtas (SF, do inglês *Short fiber*) [15]. Em aplicações biomédicas, a incorporação de CFs bioativas pode viabilizar a criação de *scaffolds* com respostas mecânicas e biológicas que variam ao longo do tempo. É possível que essas cargas ofereçam alta estabilidade mecânica e moderada bioatividade enquanto recobertas pelo polímero biodegradável. Porém, com o passar do tempo, espera-se uma resposta bioativa mais intensa uma vez que essas cargas são expostas ao ambiente fisiológico. Teores de SFs e CFs podem ser ajustados para o controle da taxa de degradação do *scaffold* no corpo.

Com o objetivo de obter o balanço entre bioatividade e processabilidade, Zanotto, Peitl e Souza [16] propuseram uma composição de VB do sistema $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O--MgO--CaO--P}_2\text{O}_5$. Esse material com menor tendência de cristalização, denominado F18, já foi processado com sucesso na forma de CFs, Figura 1.1. Ensaio *in vitro* e *in vivo* revelaram que esse material tem potencial para aplicações médicas como no tratamento dentário ou na regeneração de tecidos vivos.

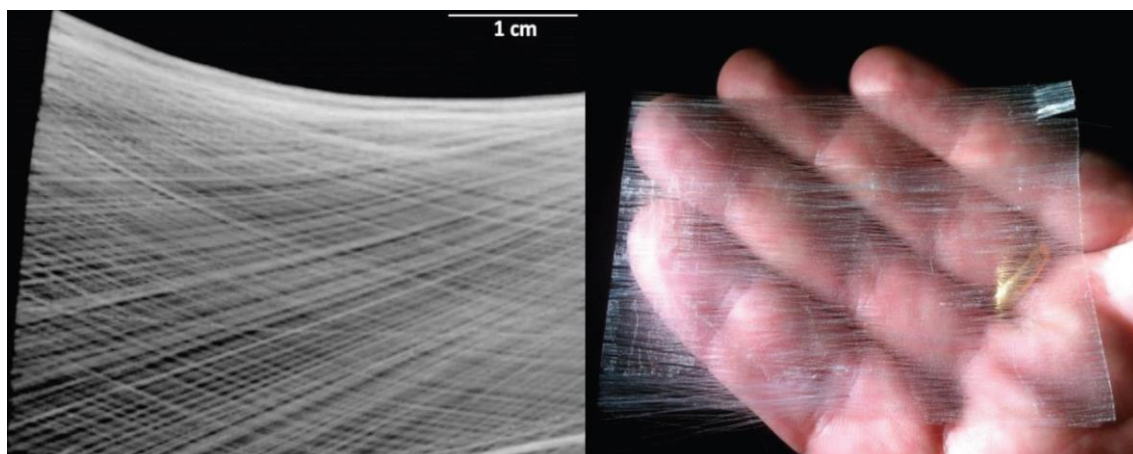


Figura 1.1 - Fibras contínuas de F18 [13].

As CFs mais utilizadas em FFF são de carbono, vidro e Kevlar [17]. A FFF com CFs de VB é uma lacuna na literatura. Hedayati et al. [18] se aproximaram desse tema ao obterem *scaffolds* com CFs de poli(ácido glicólico) (PGA) e matriz de PCL com HA nanoparticulada. O procedimento adotado pelos autores possibilita a criação de estruturas com propriedades mecânicas e biológicas personalizadas, que mimetizam o comportamento dos tecidos vivos e auxiliam na recuperação do paciente. Além de possibilitar a produção de compósitos interessantes para a Engenharia de Tecidos, a incorporação de cargas bioativas na forma de CFs pode ser uma maneira de evitar degradação excessiva de polímeros. Sabe-se que VBs liberam íons que catalisam reações de cisão de cadeia em poliésteres como PCL e poli(ácido láctico) (PLA) durante mistura [19,20].

Existem investigações que buscam uma melhor percepção sobre a FFF com CFs. O modelo de Zhang, Yang e Li [21] descreve o campo térmico do material depositado e revela que uma fonte externa de calor, como um laser, promove impregnação secundária, melhorando assim a resistência à tração de impressos de PLA com CFs de carbono. Li et al. [22] desenvolveram um modelo numérico para investigar a fusão dos depositados e concluíram que CFs de carbono dificultam a difusão molecular do PLA, afetando a coalescência dos depósitos. Modelos que descrevem o fluxo do fundido seriam valiosos na previsão da qualidade de impressos obtidos a partir de filamentos com incorporação de CFs. Por exemplo, Balani et al. [23] investigaram, tanto na

simulação quanto na prática, como a taxa de cisalhamento, função de parâmetros de impressão como tamanho do bico e velocidade de alimentação, afeta a forma de extrudados de PLA puro.

Uma das lacunas de pesquisa sobre a FFF é a modelagem de fluxo do processo a partir de compósitos reforçados com CFs (CFRC, do inglês *Continuous fiber-reinforced composite*). Compreender o comportamento do fluxo de fundido durante a FFF é um passo importante para inferir sobre a qualidade dos impressos obtidos, inclusive de produtos macroporosos voltados à Engenharia de Tecidos. Para tal aplicação, CFs bioativas podem ser utilizadas para gerar um compósito que promove atividade celular e regeneração de tecidos, ao mesmo tempo que oferece estabilidade mecânica. A FFF de compósitos poliméricos contendo VBs na forma de CFs e subsequente caracterização seria outra lacuna de pesquisa a ser preenchida. A composição vítrea F18 é uma opção promissora de carga bioativa para esse tipo compósito, uma vez que apresenta faixa de processamento ampla o suficiente para ser obtida na forma de CF. Até então não houveram relatos sobre compósitos poliméricos com carga de F18, de qualquer razão de aspecto, obtidos via extrusão ou FFF.

2 OBJETIVOS

A atual investigação teve como objetivo o desenvolvimento e estudo de uma metodologia para obtenção de produtos macroporosos de PCL com incorporação de CFs por meio de FFF, com foco em aplicações biomédicas.

2.1 Objetivos específicos

Houveram três objetivos específicos para esta investigação. O primeiro foi o desenvolvimento de um modelo para descrever o fluxo de fundido durante a FFF com CFs pré-impregnadas, permitindo a determinação do gradiente de velocidade do fundido, a comparação entre fluxos com e sem CFs, e a estimativa da influência de diferentes condições de processamento (1). O segundo objetivo se refere ao ajuste de parâmetros de impressão e a produção de compósitos de PCL com CF de E-glass por meio de FFF (2a), e subsequente caracterização (2b). Os produtos macroporosos obtidos serão provas de conceito para a busca por materiais bioativos com propriedades interessantes para a Engenharia de Tecidos. O terceiro objetivo se refere à produção de compósitos contendo F18 processados por meio de extrusão e FFF (3a), e então caracterizados (3b). O estudo pode ser considerado um primeiro passo no desenvolvimento e entendimento de um processo para obter *scaffolds* poliméricos com cargas contínuas de VB via FFF, algo ainda não relatado na literatura.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Nessa seção são apresentados conceitos fundamentais e revisão da literatura de assuntos como MA e biomateriais, com foco em estudos sobre compósitos para aplicação na área de Engenharia de Tecidos.

3.1 Manufatura aditiva

A MA, popularmente chamada de impressão 3D, é um processo onde um modelo, gerado a partir de um projeto assistido por computador (CAD, do inglês *Computer-aided design*), é fabricado por meio da adição sucessiva de camadas de um material [24]. MA é utilizada em diferentes indústrias, incluindo militar, médica, automotiva, de aviação e de arquitetura [15]. As primeiras patentes sobre MA foram registradas simultaneamente no Japão, na França e nos Estados Unidos, em 1984. A primeira patente é comumente atribuída ao americano Charles Hull, inventor da estereolitografia, a primeira técnica de MA a ser comercializada [24].

No geral, a MA é relativamente simples comparada a outros processos, mesmo no caso de peças complexas. Quando se utiliza uma impressora 3D, a manufatura em si comumente consiste de uma única etapa, substituindo sequências de técnicas convencionais como entalhe, moldagem e usinagem, que podem ser mais complexas, custosas, dependentes de ferramentais e da técnica e experiência do operador. O fato de ser quase totalmente computadorizada permite que a MA agilize processos de desenvolvimento [24]. De modo geral, o processo de MA é composto pelas seguintes etapas, tal como esquematizado na Figura 3.1:

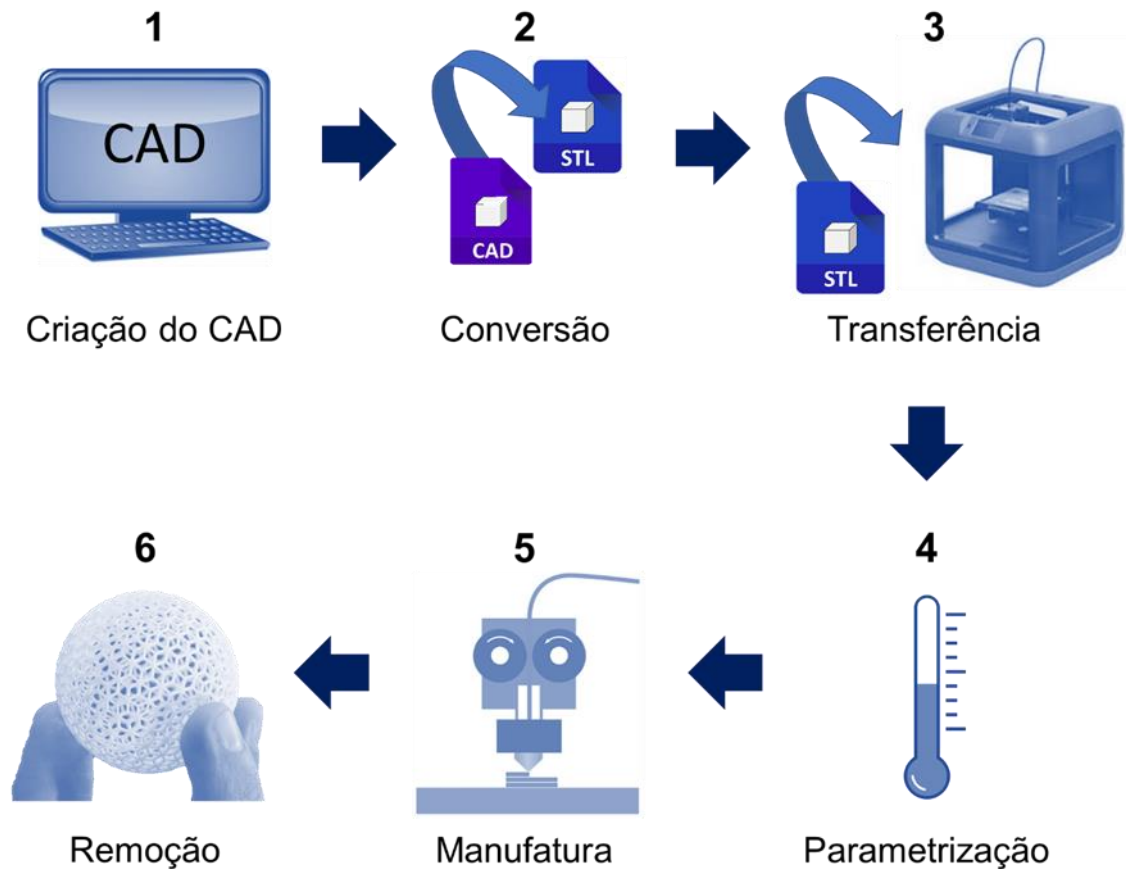


Figura 3.1 - Etapas do processo de manufatura aditiva.

Cria-se um CAD por meio de modelagem 3D ou superficial, ou ainda por meio de escaneamento de uma geometria já existente (1). Em seguida, esse arquivo é convertido para o formato STL, abreviação de estereolitografia, ou similar. O arquivo STL descreve as superfícies externas do modelo, formando a base para o cálculo das camadas a serem impressas (2). Esse arquivo STL é transferido para o *software* da máquina de MA onde, se necessário, é possível realizar pequenas correções de tamanho, posição e orientação (3). Os parâmetros de processo são definidos (4). A produção é iniciada em um processo automatizado. O cabeçote da máquina se move nos eixos perpendiculares X e Y, em um plano paralelo à superfície de deposição. O movimento vertical no eixo Z, feito pelo cabeçote ou pela superfície de impressão, ocorre entre a deposição de duas camadas. Monitoramentos durante o processamento são feitos para checar problemas como falta de energia, falhas de *software* ou escassez de material (5). Finalmente, a peça impressa pode ser

removida da máquina quando esta interrompe seus movimentos e quando temperaturas seguras são alcançadas (6) [24].

3.1.1 Fabricação por filamento fundido

Na FFF, uma das técnicas mais utilizadas e acessíveis de MA, uma câmara de aquecimento eleva a temperatura do material, inicialmente na forma de filamento, até seu ponto de fusão ou plastificação. A pressão gerada pelos roletes que tracionam o filamento do material sólido faz com que a massa fundida ou plastificada flua através do bico e seja depositada na superfície de impressão [24]. Um esquema do aparato é demonstrado na Figura 3.2. A FFF foi patenteada pelo americano Scott Crump em 1989. Hoje em dia, devido ao grande número de variações e patentes de tecnologias desse tipo, custos de aquisição de equipamentos são relativamente baixos, de forma a atrair até mesmo usuários domésticos. O surgimento de novos sistemas de FFF foi incentivado pela expiração das primeiras patentes, algo que ocorreu na década de 2010 [24].

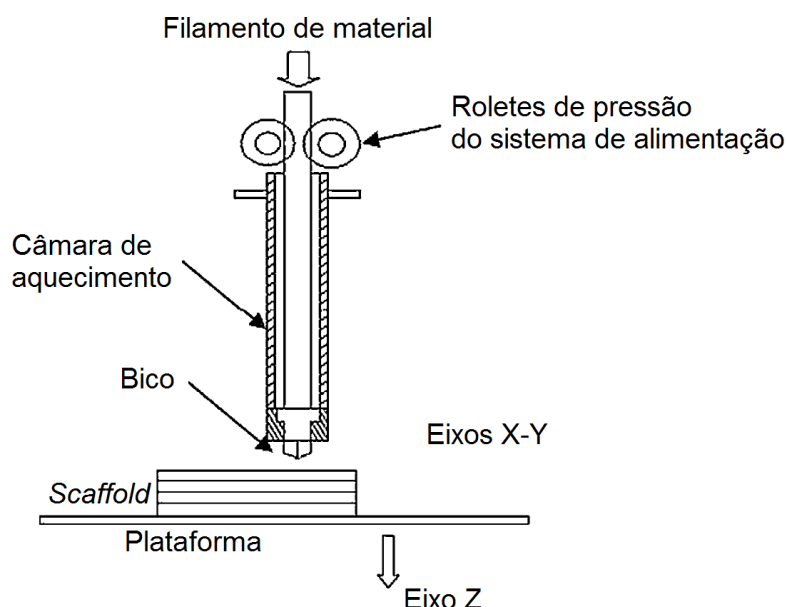


Figura 3.2 - Esquema de um sistema de FFF. Adaptado de [24].

Qualidade superficial, precisão dimensional e propriedades mecânicas são afetadas por diversos parâmetros da FFF, como condições ambientais,

temperaturas e velocidades de impressão, caminho de deposição e características do filamento e do equipamento. A Figura 3.3 é um esquema apresentando algumas variáveis de impressão que afetam o produto. A qualidade superficial de produtos obtidos por FFF pode ser melhorada por meio de etapas pós-impressão como lixamento, polimento, acabamento por abrasão e tratamentos químicos [25].

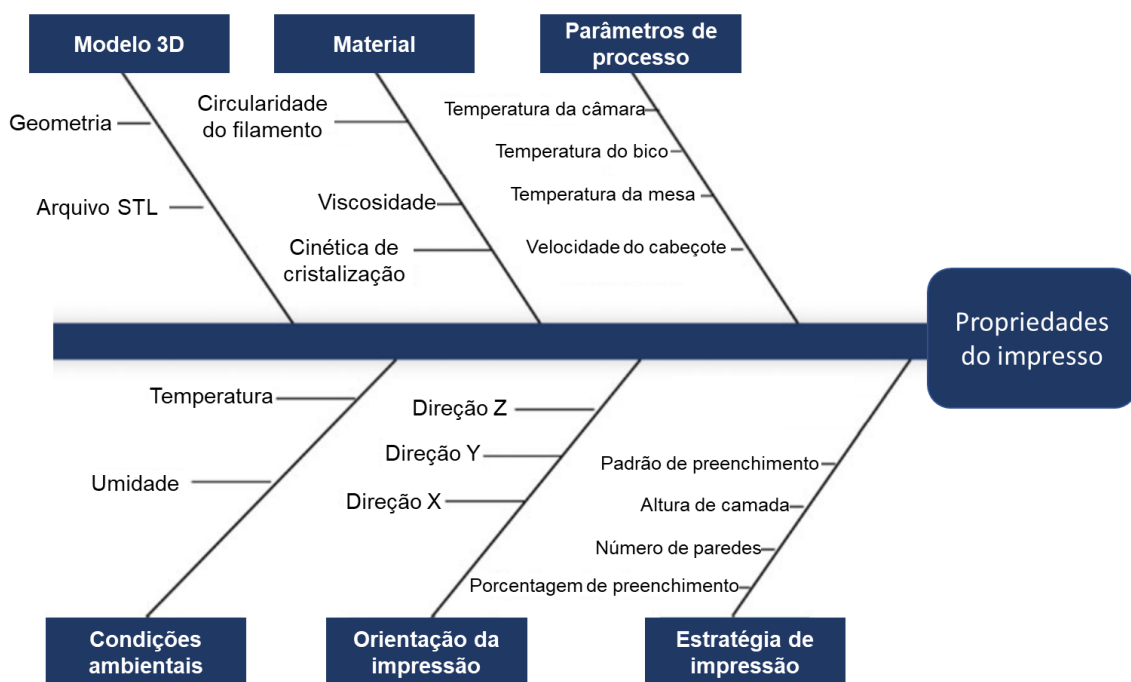


Figura 3.3 - Exemplos de variáveis que afetam as propriedades dos impressos obtidos por FFF. Adaptado de [26].

Por vezes, impressos obtidos por FFF apresentam superfícies maciças, porém sua estrutura interna é apenas parcialmente preenchida. O objetivo dessa estratégia de impressão é reduzir custos de produção e matéria-prima e ainda assim obter produtos resistentes e leves. O aumento da porcentagem de preenchimento e da espessura das paredes maciças resultam em produtos mais resistentes, mas elevam o tempo de impressão. Esse preenchimento pode ser realizado com diferentes padrões, como zigue-zague, hexagonal e linear [25]. O desempenho mecânico de impressos com linhas de preenchimento orientadas perpendicularmente em relação à direção do carregamento é função da resistência da união entre depositados. Melhores respostas mecânicas são

obtidas quando as linhas de preenchimento são orientadas na direção do carregamento [27].

Uma boa resolução do arquivo STL possibilita a produção de peças precisas e/ou com pequenos detalhes, exceto quando a impressora 3D não possui capacidades físicas ou de *software*. Aumentar a altura de camada reduz o tempo de impressão, mas intensifica o efeito degrau em superfícies curvas ou anguladas. Uma baixa altura de camada faz com que o bico de impressão comprima o material depositado, favorecendo o preenchimento de vazios, algo benéfico ao desempenho mecânico do impresso. A velocidade de impressão deve ser baixa o suficiente para prevenir a falta de preenchimento, adesão ou resfriamento. Por outro lado, velocidades excessivamente baixas podem deformar o material depositado, prejudicando a qualidade do impresso [25].

O aumento das temperaturas de processo prolonga o tempo de resfriamento do material depositado. Assim, o polímero tem mais tempo e energia para adequada união entre depositados, preenchimento de vazios e formação de domínios cristalinos, fatores que afetam propriedades mecânicas. Isso pode ser alcançado com o aumento da temperatura da câmara e do bico de impressão. Porém, altas temperaturas do bico promovem degradação do polímero [26].

Dependendo do material utilizado, recomenda-se aquecer a superfície de impressão para que haja adequada adesão da primeira camada depositada. Alternativamente, adesivos ou colas são utilizados, ainda que possam reduzir a precisão dimensional e bloquear o bico de impressão. Esse bico geralmente varia de 0,1 a 1,0 mm, sendo os diâmetros 0,4 e 0,25 mm os mais comuns. Bicos menores possibilitam a impressão de pequenos detalhes, mas aumentam o tempo de impressão. Adicionalmente, pequenos bicos elevam a queda de pressão na câmara de aquecimento do equipamento, resultando em variações na largura das linhas de preenchimento [25].

Como pode ser inferido a partir dos fundamentos teóricos apresentados até então, o comportamento reológico do polímero tem grande influência nas propriedades dos produtos impressos via FFF. O aumento da temperatura de impressão aumenta a mobilidade das macromoléculas, favorecendo difusão.

Assim, com o fundido menos viscoso, a coalescência entre linhas de preenchimento é favorecida [23]. Por outro lado, a alta fluidez do polímero faz com que os materiais depositados deformem pela ação da gravidade, fenômeno que reduz precisão dimensional [23,26]. Polímeros têm comportamento pseudoplástico, sendo que sua viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento para além do término do platô Newtoniano. A velocidade do fundido é nula nas superfícies estáticas do interior do bico de impressão, e máxima no eixo longitudinal do bico. O contrário ocorre no caso da taxa de cisalhamento [23]. Exemplos de perfis de velocidade, taxa de cisalhamento e viscosidade no bico de impressão são mostrados na Figura 3.4a.

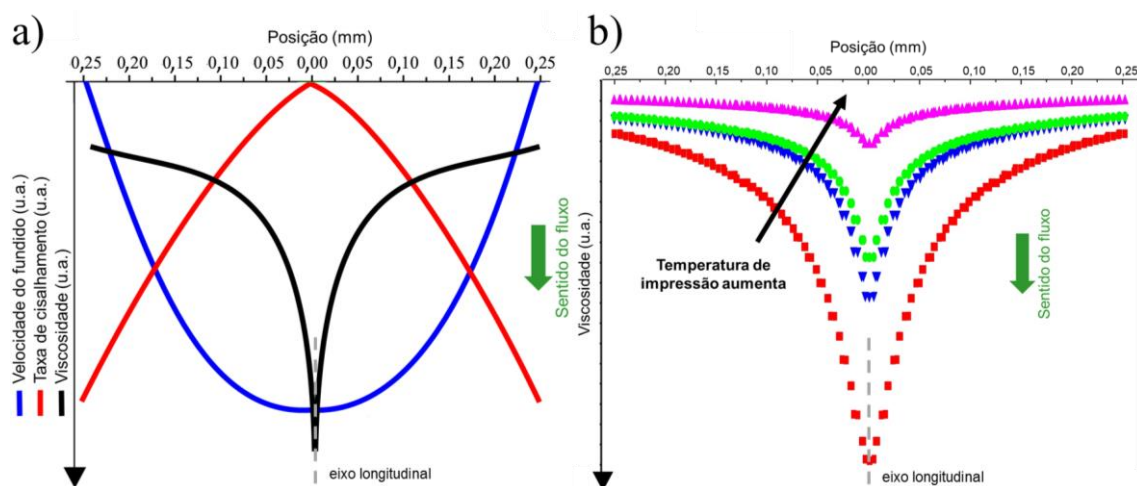


Figura 3.4 - Perfis de velocidade, taxa de cisalhamento e viscosidade (a), e perfil de viscosidade em função da temperatura de impressão (b) no bico de impressão de $\varnothing 0,5$ mm. Adaptado de [23].

Para altas taxas de cisalhamento, a grande diferença de comportamento de fluxo entre o fluido no centro e o fluido na parede interna do bico gera altas tensões. Nesse caso, irregularidades tendem a aparecer na superfície do material depositado. Essa diferença tende a ser menor para fundidos menos viscosos, algo que pode ser alcançado com o aumento da temperatura, como visto na Figura 3.4b. Além disso, taxas de cisalhamento podem ser reduzidas com o aumento do diâmetro do bico e com a redução da velocidade de impressão [23].

Equipamentos de FFF podem receber não apenas filamentos de polímeros puros, mas também de compósitos. Esses materiais são amplamente utilizados em diversas indústrias, como automotiva, aeroespacial, esportiva e de construção civil. Compósitos oferecem muitas vezes a combinação de ótimas propriedades mecânicas e leveza. As técnicas de MA para processamento de compósitos são divididas nas categorias extrusão, laminação, fotopolimerização e fusão de pó. A FFF é considerada um processo de extrusão de material junto à modelagem por deposição líquida. Polímeros empregados como matriz na FFF são comumente termoplásticos, tal como a acrilonitrila butadieno estireno (ABS), o PLA, o polipropileno (PP) e as poliamidas (PA). Ambos processos aceitam compósitos com reforços como nanotubos de carbono, grafeno, pós metálicos, fibras de vidro, fibras de carbono e fibras naturais [28].

Durante FFF, SFs sofrem orientação devido à tensão de cisalhamento no bico de impressão. Espera-se então menor resistência à tração no eixo Z, na direção perpendicular ao plano de deposição, já que a orientação acontece na superfície de impressão, em X e Y. As menores propriedades mecânicas fora do plano, algo que favorece delaminação, também são justificadas pela restrição de mobilidade molecular devido à presença das fibras, que por isso prejudicam a formação das interfaces de impressão. Esse fenômeno pode reduzir o desempenho mecânico do compósito significativamente, ao ponto de ser inferior em relação ao polímero puro [28].

3.1.2 Fabricação por filamento fundido com fibras contínuas

A incorporação de CFs é um método efetivo para elevar as propriedades mecânicas de peças oriundas de FFF. A Figura 3.5 mostra valores de resistência à tração comumente obtidos em diferentes técnicas de fabricação, assim como as faixas de teor de fibras geralmente empregadas. Comparando materiais obtidos por MA, CFRCs podem ser cinco vezes mais resistentes em relação aos compósitos com SFs [29].

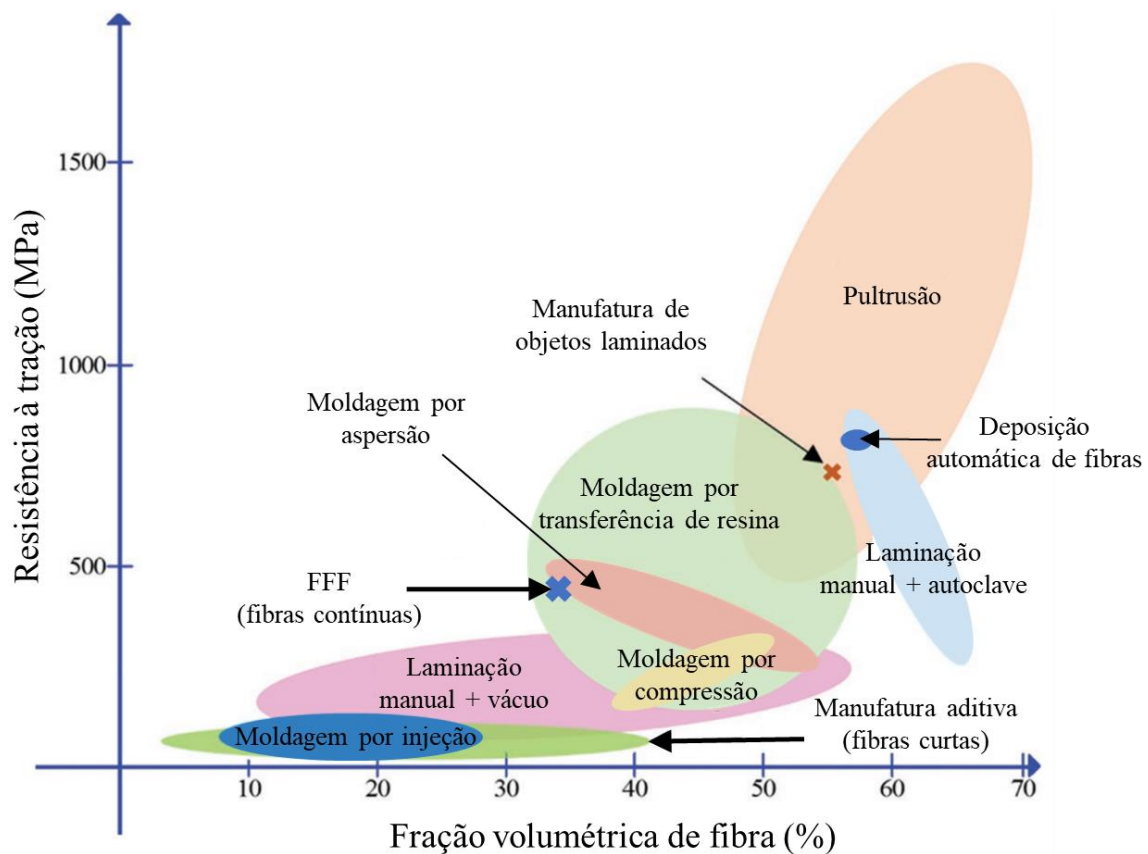


Figura 3.5 - Resistência à tração em função do teor de fibras em compósitos obtidos por diversos processos de fabricação. Adaptado de [28].

Compósitos com particulados ou SFs geralmente apresentam menor desempenho mecânico em relação aos CFRCs produzidos por técnicas convencionais [15]. O processamento de compósitos com CFs é tradicionalmente feito por meio de laminação manual, moldagem por transferência de resina, enrolamento de filamento, pultrusão, entre outras técnicas que requerem ferramentais custosos, que limitam a geometria e complexidade do produto. Por sua vez, a MA representa uma fabricação automatizada e de menor custo, com menos restrições em relação ao desenvolvimento de produto [28].

Investigações foram realizadas comprovando a maior resistência à tração de CFRCs em relação aos compósitos com SFs. Por meio de FFF, Isobe et al. [30] produziram compósitos de PA com CFs de carbono apresentando resistência à tração e módulo de elasticidade médios de 341 MPa e 10 GPa, respectivamente, valores cinco a sete vezes superiores aos observados em

compósitos com SFs. Essa melhoria nas propriedades mecânicas pode ser atribuída tanto à maior fração volumétrica de carga quanto à maior área de transferência de tensão entre a matriz polimérica e carga no caso do CFRC. Os autores utilizaram uma impressora 3D proprietária MarkForged, que, conforme descrito por Blok et al. [31], incorpora dois bicos que atuam de forma não simultânea, um para depositar polímero puro e outro para depositar fibras pré-impregnadas sobre camadas de polímero puro, como esquematizado na Figura 3.6a. A empresa MarkForged é reconhecida por ser a primeira a comercializar equipamentos dedicados à FFF para obtenção de CFRCs, disponibilizados a partir de 2014 [32].

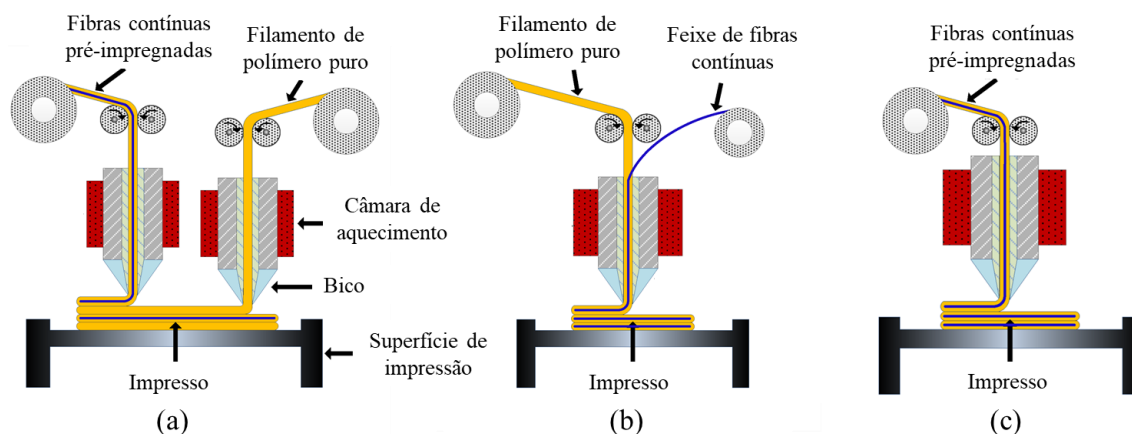


Figura 3.6 - Obtenção de impressos com fibras contínuas por meio de FFF com dois bicos (a), com impregnação *in situ* (b) e com sistema tradicional (c). Adaptado de [17].

Além da configuração de bico duplo, Yang et al. [17] mencionam a impregnação *in situ* como um método viável para a produção de impressos termoplásticos com CFs via FFF. Como ilustrada na Figura 3.6b, esta abordagem envolve um cabeçote de impressão com duas entradas, uma para CFs e outra para filamento de polímero puro, de forma que a impregnação ocorre na câmara de aquecimento da impressora. A primeira análise experimental deste tipo de equipamento foi descrita por Matsuzaki et al. [33] em 2016, e a partir daí surgiram diversas publicações sobre FFF para a obtenção de CFRCs. A Figura 3.6c

mostra que também é possível obter impressos com CFs em equipamentos de FFF convencionais.

Matsuzaki et al. [33] estudaram a produção de CFRCs por meio de FFF com impregnação *in situ*. Os autores notaram maiores valores de módulo elástico de tração e de resistência à tração quando comparados a compósitos com nanotubos ou com SFs de carbono produzidos em máquinas de MA convencionais. Os autores preveem que os resultados podem ser ainda melhores com o aumento da fração volumétrica de CF.

Utilizando mesmo processo, Yang et al. [34] produziram corpos de prova de ABS reforçada com CFs de carbono. Notou-se que, em relação ao polímero puro, o CFRC apresentou maiores resistência à tração e rigidez. Porém, sua resistência interlaminar ao cisalhamento foi inferior devido às pobres propriedades mecânicas das interfaces entre filamentos adjacentes e entre a fibra e o polímero. Por sua vez, Bettini et al. [35] compararam as propriedades mecânicas de PLA e PLA com 9,5% em massa de CFs de aramida, ambos materiais processados por meio impregnação *in situ* baseado em FFF. O ganho em resistência à tração, quando foram incorporadas CFs orientadas na direção do carregamento, foi de quase 500%. A incorporação afetou negativamente apenas o módulo elástico de tração na direção transversal à orientação das fibras. Atribui-se esse baixo desempenho à direção do carregamento e à presença de vazios. O problema pode ser aliviado por meio de alteração do caminho de preenchimento, de forma a orientar as fibras em diversas direções.

A obtenção de CFRCs via FFF ou processos derivados é uma técnica recente, e ainda em desenvolvimento. A baixa precisão dimensional, a alta porosidade e as pobres interfaces ainda são problemas a serem abordados [17]. Os três tipos de interfaces encontradas em CFRCs produzidos por FFF são representados na Figura 3.7. De acordo com Yang et al. [34], poros longos são observados entre quatro linhas de preenchimento que não se uniram adequadamente. Esses poros podem ter efeito positivo em aplicações biomédicas, atuando como canais por onde fluem nutrientes, oxigênio e fluidos corporais [37]. O preenchimento desses vazios com o intuito de elevar propriedades mecânicas pode ser favorecido por meio do ajuste de parâmetros

como a diminuição da espessura da camada e o aumento da temperatura do bico da extrusora.

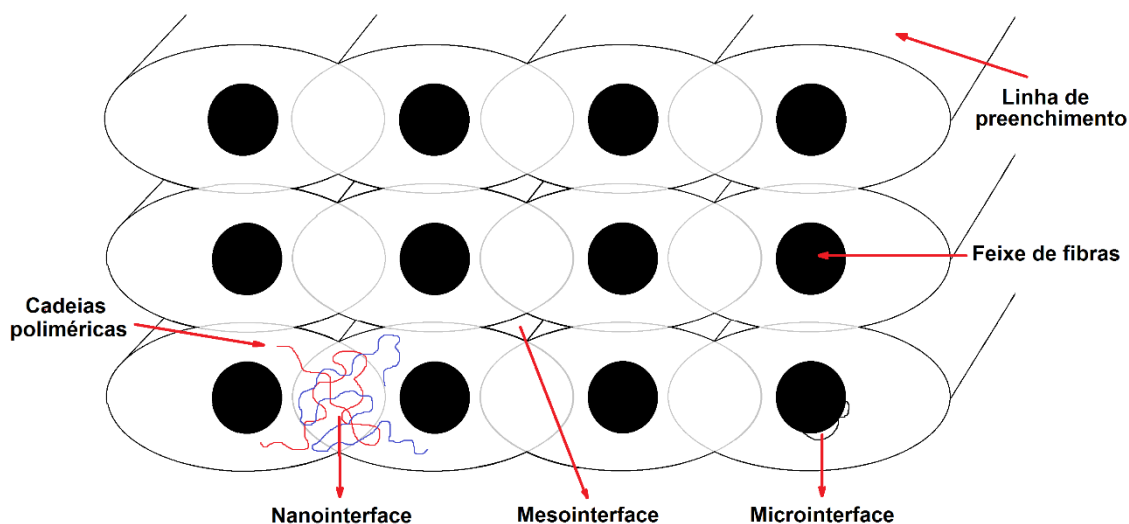


Figura 3.7 - Interfaces em compósitos com fibras contínuas depositados por FFF. Adaptado de [34].

A interface nanométrica entre duas linhas de preenchimento adjacentes também afeta a resistência interlaminar ao cisalhamento. Aumentos em tempo e temperatura contribuem para uma melhor qualidade dessa interface, facilitando a mobilidade molecular e a coalescência dos filamentos antes da completa solidificação [34]. Um incremento na tenacidade à fratura do polímero é observado no caso de uma impressão a baixa velocidade, utilizando um bico de extrusora a alta temperatura. Nesse caso, o material é mantido acima de sua temperatura de transição vítrea T_g por mais tempo. Logo, existe mobilidade molecular para a adequada união entre linhas de preenchimento [28].

Por sua vez, a qualidade da interface micrométrica entre fibras e polímeros depende da compatibilidade e aderência entre as duas fases. O aquecimento durante ou após a impressão são soluções para melhorar as propriedades destas interfaces [28]. A modificação da superfície das fibras também pode colaborar para o aumento do desempenho mecânico do material [34]. N. Li, Y. Li e Liu [38] trataram feixes de mil CFs de carbono em solução de PLA. Após impregnação com o mesmo polímero durante o processo de FFF,

obteve-se ótima infiltração interfibrilar nos compósitos com 34% em volume de fibras. Sem o tratamento, os autores observaram vazios entre as fibras. O compósito com fibras modificadas também apresentou resistências à tração e flexão aproximadamente 14% e 164% maiores em relação ao compósito com fibras sem tratamento, respectivamente, indicando a existência de melhores interfaces e, conseqüentemente, maior eficiência na transferência de carregamento entre matriz e reforço. Na investigação de N. Li, Y. Li e Liu [38], a resistência à tração alcançada mesmo sem tratamento foi de 80 MPa, significativamente maior do que se observa em compósitos com SFs de carbono, cujo valor máximo tende a 68 MPa.

A qualidade das interfaces dos CFRCs obtidos por FFF e seu efeito nas propriedades mecânicas foram investigados por Tian et al. [39]. Os autores escolheram realizar a deposição de forma que os filamentos estivessem alinhados ao eixo longitudinal dos corpos de prova. Ao aumentar a temperatura de aquecimento do filamento, os autores elevaram a resistência à flexão e o módulo elástico sob flexão de produtos de PLA reforçados com feixes de fibras de carbono. Esse efeito é justificado pela melhor união entre linhas de preenchimento adjacentes. Nesse caso, quando o material é submetido a impacto, as fibras tendem a romper em vez de serem arrancadas da matriz. Por outro lado, temperaturas muito altas podem tornar o polímero muito fluido, prejudicando a precisão dimensional do compósito.

O ajuste da espessura da camada influencia não só a precisão e o tempo de produção, mas também as propriedades mecânicas do CFRC. Espessuras menores aumentam seu desempenho mecânico em flexão, já que o menor espaço entre o bico da extrusora e a última camada depositada resulta em maior pressão de contato, algo que favorece a união de linhas de preenchimento adjacentes. O aumento do número de fibras suportando o carregamento também é consequência da redução desta espessura. O menor espaçamento entre linhas de preenchimento adjacentes de uma mesma camada também contribui para o aumento de resistência à flexão e módulo elástico sob flexão, efeito similar ao da redução da espessura da camada [39].

Como visto até então, as condições de impressão têm grande influência nas propriedades dos impressos. Esses parâmetros de processo afetam desempenho mecânico, qualidade e produtividade [40]. Modelos podem ser utilizados como guia na busca pelo domínio da FFF, de forma que melhores impressos sejam obtidos. Han et al. [41] utilizaram *software* de simulação de dinâmica de fluido para estudar a FFF com impregnação *in situ* de CFs. As informações de entrada foram características do fluido Newtoniano, velocidades de entrada e saída e geometrias da câmara de aquecimento e da fase sólida contínua. Como visto na Figura 3.8a, a simulação revelou que a pressão do fundido é uniforme ao longo de quase toda a câmara de aquecimento, mas que aumenta no bico de impressão, onde o fluxo sofre restrição. A velocidade tem comportamento similar, sendo que o fundido acelera ao fluir através do bico de impressão, Figura 3.8b. Também foi possível determinar o carregamento gerado pelo fluxo sobre a CF.

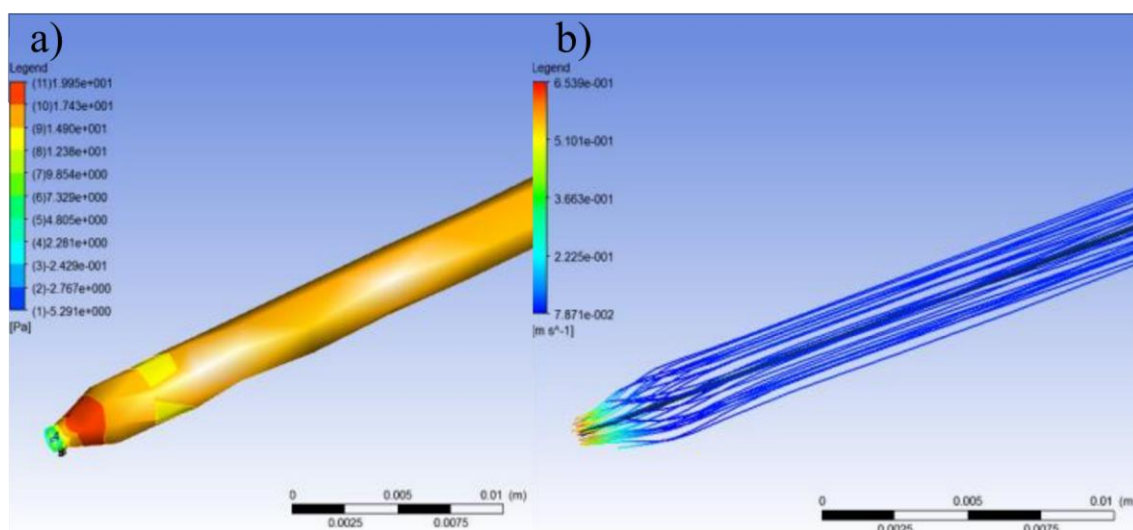


Figura 3.8 - Pressões e velocidades de fundido em FFF com fibras contínuas, obtidas na simulação de Han et al. [41].

Albrecht et al. [42] aplicaram fluidodinâmica computacional de forma similar, considerando equações constitutivas derivadas do modelo reológico de Cross-Arrhenius e do modelo viscoelástico de Kaye-Bernstein-Kearsley-Zapas. Os autores também observaram maiores velocidades e queda de pressão no

bico de impressão durante impregnação *in situ*. Foi possível prever que bicos com canais mais longos tendem a reduzir o inchamento de extrudado, e que altas velocidades de processo elevam as tensões de cisalhamento sofridas pelo fundido, algo que pode introduzir deformações na superfície do material depositado. Reduzir a viscosidade do fundido por meio do aumento de temperatura é um método para prevenir que as tensões de cisalhamento alcancem o valor crítico.

Yang et al. [43] estudaram a FFF com CFs por meio de uma ferramenta computacional onde o fundido é representado por pequenas esferas rígidas. Novamente, maiores velocidades foram encontradas no bico de impressão, Figura 3.9. Os autores notaram que o material depositado tende a ser arrastado quando em contato com o bico de impressão. Como esperado, a CF sofre flexão, já que parte de seu comprimento é depositado sobre uma superfície estática, enquanto outra parte permanece na câmara de aquecimento em movimento. Esse carregamento tende a fazer a CF tocar na superfície interna do bico, gerando desgaste. As investigações citadas indicam que modelos são úteis para que a FFF com CFs seja melhor compreendida. Um modelo que descreva o fluxo do fundido pseudoplástico em um equipamento FFF alimentado com filamento de CFRC seria importante no esforço para ampliar a faixa de aplicação de produtos impressos.

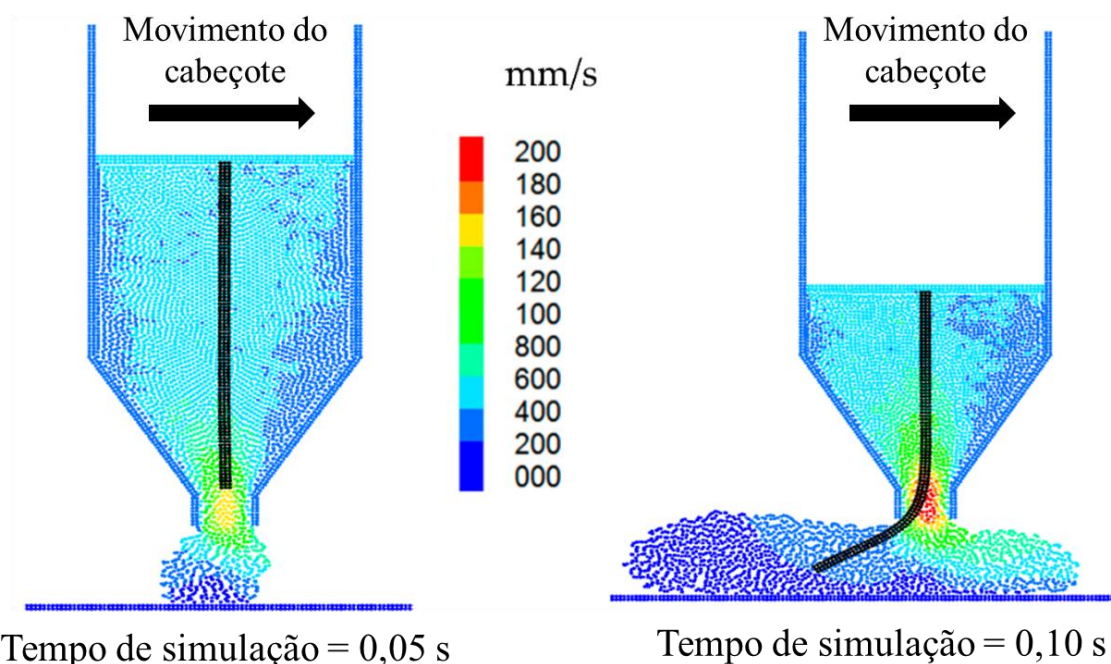


Figura 3.9 - Velocidades de fundido em FFF com fibras contínuas, obtidas na simulação de Yang et al. [43], em diferentes momentos.

CFs comumente estudadas em associação à FFF são as fibras de carbono, de vidro e de Kevlar, incorporadas em matrizes como PLA, ABS, PA e polieterimidas [28]. VBs são materiais promissores para serem utilizados, na forma de CFs, como parte de enxertos para a regeneração de ossos no caso de trauma, artrite, infecção e outras causas de defeitos nesses tecidos [7,9]. Esse tipo de aplicação é um exemplo de como processos de MA como a FFF podem ser importantes para a área de saúde. Até então não foram relatadas investigações sobre FFF de compósitos contendo CFs de VB.

3.1.3 Manufatura aditiva na área médica

A redução do custo de manufatura e a melhora em precisão e velocidade de produção permitiu avanços na aplicação da MA na área médica, tornando viável a construção de tecidos e órgãos artificiais [44]. A MA é utilizada para a produção de modelos para fins médicos desde o início dessa tecnologia. [24]. Processos como fundição e forjamento não se adaptam facilmente às particularidades de cada indivíduo e também requerem ferramentais caros. Hoje

em dia, a partir de exames de tomografia, ecocardiograma ou ressonância magnética, estruturas tridimensionais personalizadas de acordo com as características dos pacientes são criadas por meio de MA [44], sendo essa uma tecnologia capaz de reduzir custos e melhorar resultados de tratamentos [8].

A MA é de grande importância para a Engenharia de Tecidos, por permitir a rápida produção de implantes, com grande precisão dimensional e com geometria modelada de acordo com as necessidades do paciente [44]. A Engenharia de Tecidos, termo originado nos Estados Unidos em 1987, se refere à aplicação de princípios e métodos da Engenharia e Ciências da vida para o desenvolvimento de substitutos que restauram, mantêm ou melhoram funções de tecidos vivos [45]. Um dos interesses dessa disciplina é o implante de *scaffolds*, estruturas que podem hospedar células, promover a formação de tecidos e fornecer estabilidade mecânica à região em recuperação [24]. Além de MA, outros métodos para produção de *scaffolds* incluem moldagem por injeção, eletrofiação, injeção de gás, criosecagem e lixiviação de porógeno [46]. A Figura 3.10 mostra alguns exemplos de implantes e *scaffolds* obtidos por meio de MA.

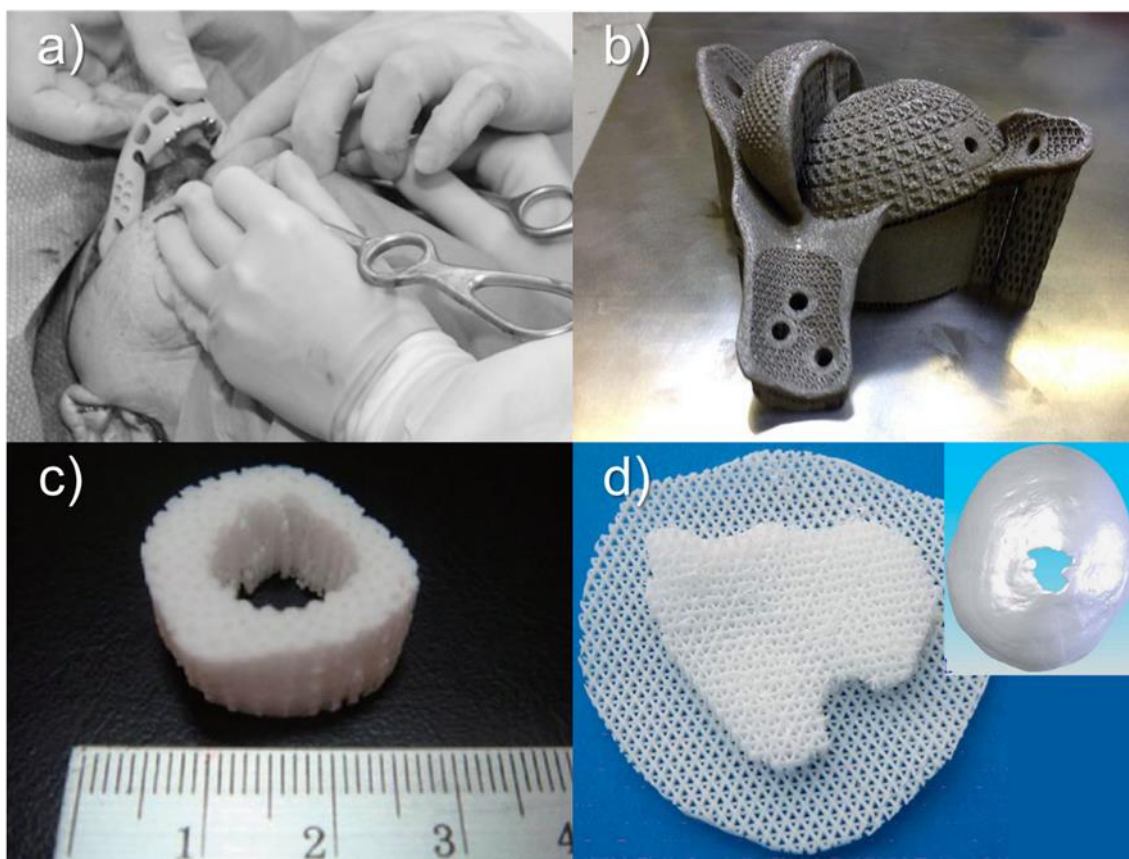


Figura 3.10 - Implantes produzidos por meio de manufatura aditiva: prótese mandibular (a), prótese de quadril (b), *scaffold* de um segmento femoral (c) e *scaffold* craniano (d) [24,47,48,49].

Ainda que produtos obtidos por impressão 3D sejam interessantes na área médica, no Brasil ainda não existem diretrizes que garantam sua segurança e eficácia. A falta de regulamentação e fiscalização desses produtos torna lenta sua ampla adoção [50]. Nos Estados Unidos, a agência federal *Food and Drug Administration* estabelece requisitos para todos os dispositivos médicos, porém não aborda especificamente aqueles produzidos por impressão 3D. Essa organização não acompanhou a rápida evolução da MA, e por isso ainda precisa desenvolver meios de avaliar e reduzir riscos [51].

O reparo de fraturas, inclusive daquelas causadas por osteoporose, é beneficiada por aloenxertos ou autoenxertos, tecidos removidos de um doador ou do próprio paciente, respectivamente. Porém, esses tecidos podem ser escassos, e a cirurgia para extraí-los pode gerar complicações. *Scaffolds* são

alternativas aos enxertos médicos. Esses implantes oferecem estabilidade mecânica à região defeituosa, além de servir como substrato para o crescimento do novo tecido. Dependendo de sua composição, podem até mesmo estimular a diferenciação de células-tronco em osteoblastos, células envolvidas na formação de ossos, acelerando a regeneração [4]. Keshavarz et al. [52] estudaram o efeito de *scaffolds* na regeneração tecidual no crânio de ratos. Foi introduzido defeito ósseo de 5 mm de diâmetro, tamanho crítico, ou seja, grande o suficiente para impossibilitar a cura espontânea, sem enxertos. Após 8 semanas, não houve regeneração no defeito não tratado. Por outro lado, animais que tiveram o defeito preenchido com *scaffold* de VB 58S, de composição molar $60\text{SiO}_2\text{--}36\text{CaO--}4\text{P}_2\text{O}_5$, apresentaram 70,33% de tecido novo.

Materiais utilizados na produção de *scaffolds* idealmente não devem ser mais rígidos que os ossos a serem recuperados, para que as tensões recebidas pelo corpo não sejam reduzidas excessivamente, uma vez que isso resulta na redução da densidade óssea, um fenômeno conhecido como *stress shielding* [44]. Compósitos têm grande potencial para serem utilizados como enxertos ósseos, uma vez que os próprios ossos são compósitos, constituídos de 65% em massa de fase inorgânica nanocristalina de fosfato de cálcio, sendo o restante água e a parte orgânica de proteínas, polissacarídeos e, principalmente, colágeno. A parte inorgânica traz tenacidade e resistência, enquanto a parte orgânica fornece elasticidade [53]. Esse balanço de flexibilidade e rigidez pode ser alcançado com a utilização de materiais compósitos [9]. Por meio de FFF, é possível fabricar peças de materiais compósitos, que apresentam combinações de propriedades dificilmente encontradas em materiais individuais viáveis, de forma menos custosa e com menos restrições em relação às técnicas convencionais [28]. Biomateriais podem ser utilizados para a formulação desses compósitos.

3.2 Biomateriais poliméricos

A fragilidade de VBs pode restringir sua aplicação na Engenharia de Tecidos [7,9]. Além disso, materiais cerâmicos e metálicos precisam ser

incorporados em matriz polimérica para viabilizar o processamento via FFF [54]. Logo, para aplicações na área médica, muitas vezes VBs são utilizados como cargas em matrizes de biomateriais poliméricos, que atuam como agentes aglomerantes ou *binders* [7,9], sendo biomateriais, por definição, aqueles desenvolvidos para interagir com sistemas biológicos para avaliar, tratar, melhorar ou substituir tecidos, órgãos ou funções do corpo [55,56].

O compósito resultante pode ter propriedades que se aproximam daquelas vistas em tecidos ósseos, algo mais difícil de alcançar com polímeros puros [57]. *Scaffolds* devem exibir comportamento viscoelástico parecido com o do tecido sendo regenerado. Se fabricados com material muito dúctil, não poderão suportar carregamentos adequadamente durante a regeneração de defeitos ósseos. Por outro lado, se forem muito rígidos, poderão causar *stress shielding* [7].

O hospedeiro deve responder adequadamente à presença do biomaterial, que por sua vez deve ter suas características preservadas por um período de tempo adequado. Algumas propriedades que afetam a biocompatibilidade de um material são estrutura química, massa molar, solubilidade, hidrofobicidade, energia superficial e mecanismos de degradação [56].

Por milhares de anos, biomateriais eram extraídos diretamente da natureza para serem destinados à substituição de tecidos afetados por traumas ou doenças. No início do século XX, foram desenvolvidos materiais sintéticos destinados a produtos bioinertes com suficiente desempenho mecânico para aplicação em implantes e próteses. Avanços nas ciências biológicas possibilitaram o advento de biomateriais mais rebuscados [58], inclusive aqueles bioabsorvíveis, que se desfazem de forma controlada, sendo assimilados pelo próprio metabolismo do corpo, dando lugar ao tecido regenerado. Nos anos 80, VBs, vitrocerâmicas, cerâmicas e compósitos já eram comumente utilizados para aplicações odontológicas e ortopédicas. Dentre os biomateriais modernos, existem aqueles que agem ou reagem de forma controlada em um ambiente biológico, ou que estimulam respostas celulares ou genéticas, considerados biomateriais de segunda e terceira geração, respectivamente [59].

Exemplos de biomateriais poliméricos naturais são carboidratos como amido e celulose, além de proteínas de origem animal ou vegetal como colágeno, gelatina, glúten de trigo, entre outros [60]. Apesar de possuírem excelente biocompatibilidade, favorecendo adesão e proliferação de células, esses materiais apresentam baixa resistência mecânica [44]. Os biomateriais poliméricos sintéticos, comparados aos naturais, têm propriedades mais previsíveis e uniformes entre lotes de produção. A primeira sutura baseada em polímero biodegradável sintético, especificamente o PGA, foi utilizada com sucesso no final da década de 1960, o que incentivou avanços no desenvolvimento de novos materiais biodegradáveis para aplicações médicas em forma de implantes, veículos para transporte e liberação de drogas, *scaffolds* para regeneração de tecidos, entre outros [56]. Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada [61], polímeros biodegradáveis são aqueles capazes de serem degradados por meio de atividade biológica, sofrendo redução de massa molar devido à ação das enzimas das células. É importante que esses materiais e seus produtos de degradação também sejam bioabsorvíveis, ou seja, que possam ser eliminados naturalmente do corpo, sendo assimilados pelo metabolismo.

PLA é um dos biomateriais poliméricos mais utilizados em estudos voltados a aplicações médicas por ser bioabsorvível e biocompatível, e por apresentar boas propriedades mecânicas. Porém, o PLA não apresenta osteocondução [19], ou seja, capacidade de induzir o crescimento de células que participam da regeneração do tecido em sua superfície [12]. Essa propriedade pode ser obtida com a incorporação de cargas bioativas como o Biovidro 45S5. Porém, observa-se que, quando compósitos com essas cargas são formulados em processos que plastificam e cisalham o PLA, o polímero sofre significativa degradação. Esse fenômeno é atribuído à liberação de íons das cargas bioativas, que catalisam reações de degradação do polímero [19]. A PCL, por apresentar maior estabilidade térmica, tem maior capacidade de suportar esse tipo de processo de formulação de compósitos bioativos [20].

3.2.1 Policaprolactona

A PCL é um poliéster, polímero com cadeia principal contendo éster, grupo R–COO–R', sendo R um radical orgânico. Dentre os poliésteres, apenas os alifáticos como a PCL, que não possuem núcleos aromáticos, degradam a uma taxa apreciável para a maioria das aplicações médicas que requerem biodegradação. Poliésteres foram os primeiros polímeros biodegradáveis a serem estudados [56].

O principal método para sintetizar PCL, ilustrado na Figura 3.11, é a polimerização por abertura de anel, por meio de catalização metálica ou iônica, do monômero ϵ -caprolactona, um éster cíclico obtido do petróleo bruto. Quando o monômero puro está no estado líquido, a reação com o iniciador acontece entre 100 e 150°C. Já a polimerização em solução geralmente é conduzida entre 0 e 25°C. Os catalisadores mais utilizados são do tipo metálico, na forma de compostos organometálicos como óxidos, além de carboxilatos e alcóxidos, principalmente de alumínio e estanho. Esses catalisadores permitem a produção de polímeros de estrutura regular, com massa molar controlada e de distribuição estreita [62,63].

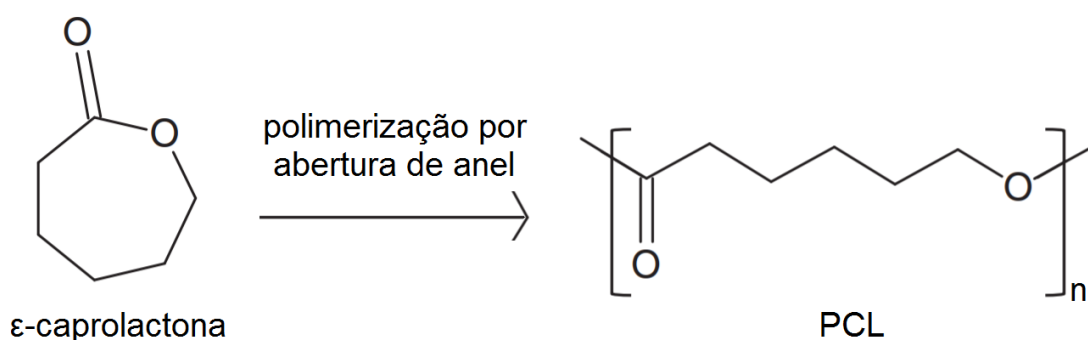


Figura 3.11 - Síntese da PCL por meio de polimerização por abertura de anel.

Adaptado de [62].

Os compostos organometálicos empregados são derivados de metais pesados, que apresentam toxicidade. Vestígios desses catalisadores devem ser removidos para aplicações biomédicas e farmacêuticas. Por isso, existe interesse no desenvolvimento de processos ecológicos como a polimerização enzimática, capaz de sintetizar poliésteres com recursos renováveis [63]. Outra

rota de sintetização é a da policondensação, porém esta é pouco estudada devido à dificuldade de se obter produtos de alta massa molar. Em comparação, a polimerização por abertura de anel é vantajosa por ser uma reação mais rápida, por não gerar subprodutos e por acontecer em condições menos severas [56].

A polimerização por abertura de anel da PCL ocorre principalmente por meio do mecanismo de coordenação-inserção [62], como esquematizado na Figura 3.12. A ligação carbono-oxigênio do monômero cíclico é quebrada e ele é inserido entre o óxido metálico e o radical do iniciador. O grupo ativo metálico quebra a ligação do segundo monômero, que se insere entre o grupo ativo e a primeira cadeia. Esses eventos continuam até que hidrogênio seja inserido na reação por meio de um processo intencional ou por causa da cisão de uma cadeia polimérica. Nesse caso, o elemento se liga nos dois extremos da cadeia e torna o catalisador inativo [64,65].

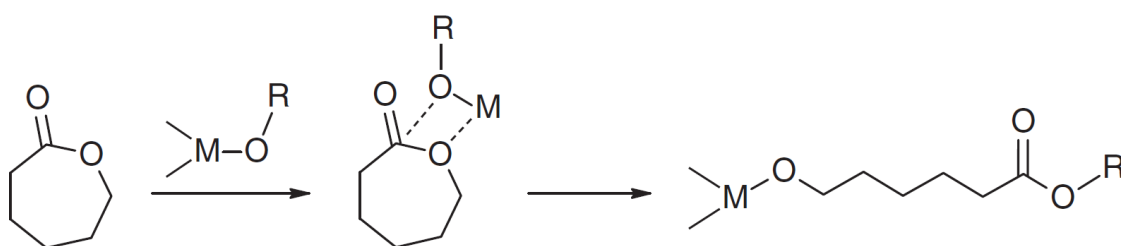


Figura 3.12 - Mecanismo de coordenação-inserção da polimerização por abertura de anel da PCL [62].

Muitas vezes, o tempo de degradação de biomateriais poliméricos é avaliado por meio de ensaios *in vitro* com soluções tampão, soluções que resistem variações de pH, tal como aquelas encontradas no corpo humano. Por meio desses ensaios, sabe-se que a degradação da PCL pode durar mais de um ano [66], um período relativamente longo, que torna o material interessante para o tratamento de defeitos ósseos. A taxa de degradação desse polímero é função de fatores como geometria, porosidade, massa molar e ambiente fisiológico [67].

A primeira etapa de degradação do material ocorre por meio de cisões hidrolíticas aleatórias, resultando na quebra das ligações éster,

preferencialmente na fase amorfa. Os grupos carboxílicos e hidroxilas resultantes podem atuar como catalisador para as demais reações de degradação. Se produtos da degradação são liberados rapidamente, podem causar respostas inflamatórias, pois o tecido envolvendo o polímero não é capaz de deter a variação do pH local. A degradação da PCL no corpo humano pode ser superficial ou volumétrica, dependendo da taxa de difusão de água para dentro do material e da taxa de difusão dos grupos auto-catalisadores para o meio. Essas taxas são função da massa molar e da cristalinidade da PCL [68], características que também influenciam suas propriedades mecânicas, térmicas e físicas [62].

A segunda etapa da degradação da PCL é intracelular, iniciada quando a massa molar numérica média do polímero é suficientemente baixa, menor que 3.000 g/mol, e pode ser concluída em menos de duas semanas. As células degradam e absorvem os fragmentos de PCL, produzem ácido 6-hidroxihexanóico, que por sua vez forma acetilcoenzima A, molécula utilizada para produção de energia [68]. A taxa de degradação da PCL pode ser elevada por meio da formulação de compósitos, blendas e copolímeros [62].

Sendo um material sintético, suas propriedades mecânicas, microestruturais e de degradação são controláveis. A PCL apresenta alta biocompatibilidade, suporta a proliferação de células e estimula poucas respostas imunológicas [7]. Esse biomaterial polimérico pode ser moldado na forma de filamentos, possibilitando alimentação em máquina de FFF, que permite a construção de geometrias baseadas nas características do paciente [9]. Estruturas de PCL promovem a cultura de células, o que pode ser benéfico na regeneração de ossos e cartilagens [60]. Conforme a degradação acontece, a estrutura de PCL é lentamente substituída pelo tecido regenerado. A PCL suporta pequenos carregamentos, como a pressão hidrostática oriunda dos fluidos corporais, até que o tecido seja totalmente formado [62].

A PCL é um biomaterial polimérico, biodegradável e semicristalino, de interesse para a área médica devido ao baixo custo de seu monômero, à sua boa solubilidade em diversos solventes orgânicos, à sua boa compatibilidade para formar blendas com vários outros polímeros, à sua baixa taxa de

degradação em contato com água, à sua baixa temperatura de fusão T_m , entre 59 e 64°C, e à sua baixa T_g , -60°C. O material apresenta baixa resistência à tração, aproximadamente 23 MPa, e grande deformação na ruptura, acima de 700% [56]. Sua massa molar média ponderal geralmente varia entre 3.000 e 90.000 g/mol. A PCL é permeável a uma variedade de medicamentos e é capaz de ser totalmente excretada pelo corpo [60]. Como a PCL degrada lentamente no corpo humano e é facilmente processada, esse material é atrativo para aplicação em *scaffolds* [62].

Essas características tornam a PCL interessante para aplicações biomédicas. Diversos autores investigaram *scaffolds* de compósitos bioativos de matriz de PCL voltados a aplicações na Engenharia de Tecidos, como visto na Tabela 3.1. Esses materiais muitas vezes são caracterizados em relação a propriedades mecânicas, hidrofiliabilidade, ação antibacteriana, degradação em solução tampão fosfato salino (PBS, do inglês *phosphate-buffered saline*), mineralização em fluido corporal simulado (SBF, do inglês *Simulated body fluid*), e efeito bioativo durante ensaios *in vitro* e *in vivo*. Cargas incorporadas à PCL para estudos voltados a aplicações biomédicas incluem VBs, HA e fosfato tricálcio (TCP, do inglês *Tricalcium phosphate*).

Tabela 3.1 - Investigações sobre *scaffolds* de compósitos de matriz de PCL para aplicações em Engenharia de Tecidos.

Carga incorporada	Formulação do compósito	Fabricação do scaffold	Efeito da incorporação da carga	Referência
20% em massa de nanopartícula de VB 45S5	Mistura em solução	Eletrofiação	Aumento de resistência à ruptura e módulo de elasticidade em tração; aumento de taxa de degradação em SBF a partir de 7 dias; aumento de viabilidade de pré-osteoblastos, <i>in vitro</i> em 2 dias; formação de camada de HA em SBF em 28 dias.	Ramar, Bensingh e Bhuvana, 2023 [69]
até 10% em massa de SFs ou particulado de VB 13-93	Mistura em solução	Eletrofiação	Aumento de taxa de degradação em PBS durante 30 dias; formação de camada de HA em SBF em 7 dias.	Konyalı e Deliormanlı, 2018 [70]
até 40% em massa de partículas de VB do sistema SiO ₂ –CaO–P ₂ O ₅	Mistura em solução	Lixiviação de porógeno	Aumento de hidrofiliicidade; formação de camada de HA em SBF a partir de 7 dias.	Li et al., 2007 [71]
Partículas de VB 13-93 e 13-93B3	Mistura em solução seguida de extrusão	FFF	Aumento de módulo de elasticidade em compressão; aumento de hidrofiliicidade; ação antibacteriana; formação de camada de HA em SBF a partir de 7 dias; aumento de adesão de pré-osteoblastos, <i>in vitro</i> em 1 dia; aumento de proliferação de pré-osteoblastos, <i>in vitro</i> a partir de 1 dia.	Ilyas et al., 2022 [72]
até 30% em massa de partículas de HA	Mistura mecânica	MA baseada em sinterização a laser seletiva	Redução em propriedades mecânicas em compressão; aumento de viabilidade de pré-osteoblastos, <i>in vitro</i> a partir de 7 dias.	Eosoly et al., 2012 [73]

Tabela 3.1 - (continuação)

Carga incorporada	Formulação do compósito	Fabricação do scaffold	Efeito da incorporação da carga bioativa	Referência
até 60% em massa de partículas de TCP	Mistura em solução seguida de extrusão	FFF	Aumento de módulo de elasticidade em tração; redução de limite de escoamento; aumento de estabilidade térmica; aumento de taxa de degradação em NaOH a partir de 1 dia; aumento de hidrofiliabilidade; aumento de proliferação de fibroblastos de ratos, <i>in vitro</i> a partir de 7 dias.	Bruyas et al., 2018 [74]
até 10% em massa de partículas de magnésio	Mistura em estado fundido	MA baseada em extrusão, a partir de grânulos	Aumento de hidrofiliabilidade; aumento de adesão de células-tronco de ratos, <i>in vitro</i> a partir de 5 horas; aumento de proliferação de células-tronco de ratos, <i>in vitro</i> a partir de 1 dia; aumento na formação de novo tecido ósseo em ratos em 28 dias.	Zhao et al., 2020 [75]
até 20% em massa de partículas de HA	Mistura em solução seguida de extrusão	FFF	Aumento de limite de escoamento e módulo de elasticidade em tração; aumento de módulo de elasticidade em compressão; aumento de adesão e proliferação de pré-osteoblastos, <i>in vitro</i> a partir de 7 dias; formação de camada de HA em SBF em 21 dias.	Rezania et al., 2022 [76]
até 20% em massa de partículas de VB 58S	Mistura em estado fundido	MA baseada em extrusão, a partir de grânulos	Aumento de hidrofiliabilidade; aumento de resistência à compressão; redução de resistência à tração; aumento de proliferação de pré-osteoblastos, <i>in vitro</i> em 3 dias; aumento na formação de novo tecido ósseo em ratos em 8 semanas.	Wang et al., 2022 [77]

Além de ser utilizada em *scaffolds* na Engenharia de Tecidos e em implantes médicos, a PCL é empregada comercialmente em embalagens, suturas, curativos, dispositivos odontológicos e sistemas de transporte controlado de drogas. Seu pobre desempenho mecânico limita sua utilização em itens que precisam suportar grandes carregamentos. Porém, sua faixa de aplicação pode ser ampliada com a melhoria de suas propriedades mecânicas por meio da formulação de blendas. Graças à sua boa processabilidade, a PCL pode ser facilmente processada junto a partículas ou fibras rígidas para a formulação de compósitos com superiores respostas mecânica e de biocompatibilidade [60]. A taxa de degradação da PCL pode ser aumentada com a incorporação de VBs, possibilitando sua aplicação até mesmo em tratamentos de curta duração [78]. VBs também têm capacidade de melhorar a interação entre o corpo e *scaffolds* de matriz de PCL, de forma a estimular crescimento de tecido vivo [79].

3.3 Vidros bioativos

Além de serem bioabsorvíveis, VBs também apresentam bioatividade. Em contato com fluidos corporais, uma camada de HA é formada na superfície desses materiais. Por apresentar estrutura e composição química similar à apatita mineral presente nos ossos, a presença da HA é essencial para que sejam estabelecidas ligações entre o implante e o tecido ósseo. Quanto maior a taxa de formação da HA do material bioativo, maior sua osteocondução. Outra propriedade apresentada por alguns materiais bioativos é a osteoindução. Conforme o material bioativo degrada, ocorre a liberação de íons no meio fisiológico. Acredita-se que esses íons estimulam células a produzirem novo tecido ósseo [12,59].

Dentre os biomateriais sintéticos disponíveis, os VBs são os que oferecem melhores resultados na regeneração de ossos [11,12]. Os vidros e vitrocerâmicas mais conhecidos são silicofosfatos, possuindo dióxido de silício SiO_2 e pentóxido de fósforo P_2O_5 em suas composições [80]. Existem vários tipos de VBs, sendo o Biovidro ou Bioglass 45S5, criado pelo americano Larry Hench

na década de 1960, o mais conhecido e o primeiro a ser desenvolvido, de composição mássica $45\text{SiO}_2\text{--}24,5\text{Na}_2\text{O--}24,5\text{CaO--}6\text{P}_2\text{O}_5$ [11,12]. Sua criação foi uma resposta à necessidade de suprimir a mobilidade interfacial de implantes. Desenvolveu-se então um material que interage com o corpo e se liga aos tecidos vivos [11]. Esse VB é utilizado em aplicações clínicas desde os anos 90. VBs como o 45S5 ou o S53P4, de composição mássica $53\text{SiO}_2\text{--}23\text{Na}_2\text{O--}20\text{CaO--}4\text{P}_2\text{O}_5$, já foram utilizados para tratamento de doença periodontal, infecção e tumor nos ossos, escorregamento vertebral e fraturas na tíbia, coluna vertebral e cavidade orbital [81].

VBs não devem conter elementos tóxicos ao corpo. Esses materiais geralmente apresentam cálcio e fósforo em suas composições, ambos constituintes da fase mineral dos tecidos ósseos. O SiO_2 é responsável pela formação da rede vítrea. Os VBs são tipicamente preparados a partir de matérias-primas de alta pureza que são homogeneizadas e fundidas em cadinhos de platina. A T_m comumente varia entre 1.200 a 1.450°C. O fundido é levado a moldes metálicos ou de grafite. O recozimento se dá entre 400 e 550°C para que as tensões térmicas sejam eliminadas [11].

Um dos mecanismos propostos que descrevem a ligação entre tecidos vivos e VBs do sistema $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--CaO--P}_2\text{O}_5$, tal como o Biovidro 45S5, envolve um processo de cinco etapas. A Figura 3.13 é um esquema desse processo ocorrendo na superfície de um material bioativo em contato com SBF. O material bioativo libera íons de cálcio e sódio para o ambiente fisiológico, e recebe íons de hidrônio H_3O^+ (1). Essa troca de íons resulta em aumento do pH local, o que incentiva a liberação de íons de sílica do material bioativo e a formação de grupos silanol SiOH em sua superfície (2). Quando o pH local é reduzido novamente, acontece a condensação de uma camada amorfa de gel de silicato de cálcio na superfície do material bioativo (3). Essa camada recebe íons de ácido metafosfórico HPO_3 e íons de cálcio do meio, de forma que a camada é convertida para um fosfato de cálcio amorfo (4). Finalmente acontece a cristalização dessa camada (5), resultando em um material similar à parte inorgânica dos ossos [82].

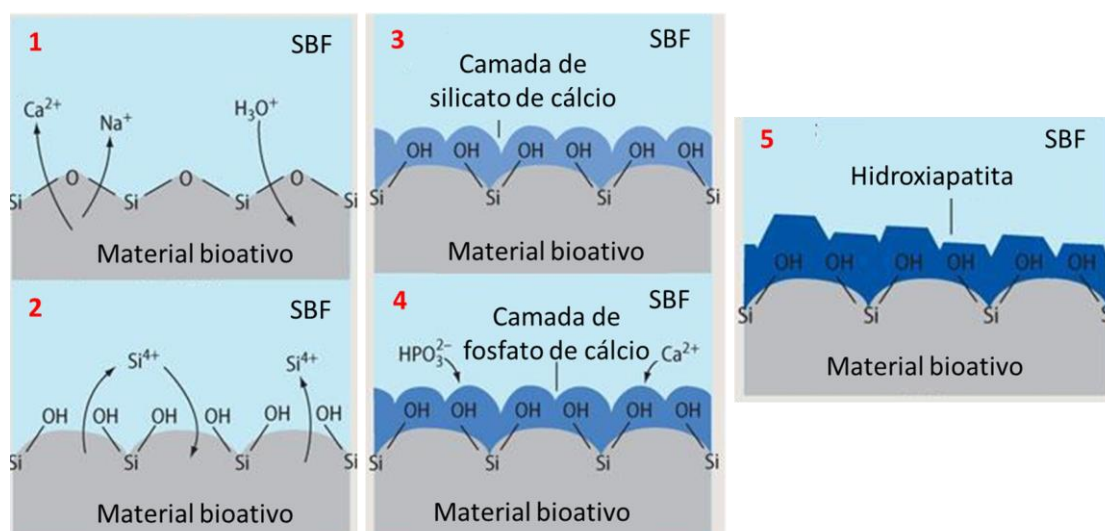


Figura 3.13 - Mineralização na superfície de um material bioativo. Adaptado de [82].

VBs devem apresentar alta bioatividade, propriedade relacionada à capacidade de um material implantado se ligar a um tecido vivo. Biomateriais podem ser caracterizados por meio do índice de bioatividade Ib, função da quantidade de dias necessários para que 50% da superfície implantada seja ancorada ao osso. O Biovidro 45S5 apresenta Ib igual a 12,5. Materiais com Ib acima de 8 tem facilidade de se ligar até mesmo a tecidos moles [11]. Porém, como desvantagem, VBs apresentam baixas resistência mecânica e tenacidade à fratura [12,80]. Como solução, em compósitos poliméricos, VBs podem ser usados na forma de fibras. O pequeno diâmetro das fibras limita o tamanho de seus defeitos, responsáveis pelas perdas em propriedades mecânicas. Com uma concentração menor de defeitos, a resistência à tração das fibras se aproxima do valor teórico do material [14]. A orientação da estrutura vítrea também melhora o desempenho mecânico desse tipo de carga na direção da fiação [83].

Vidros com mais de 52% em massa de sílica não tem capacidade para se ligarem a tecidos moles como tendões e ligamentos. Aqueles com mais de 60% de fração molar apresentam baixa taxa de dissolução quando submetidos aos fluidos corporais, pois o grande número de oxigênios ponteantes elevam a estabilidade da estrutura vítrea. Essa característica atrasa a formação da

camada de HA [84]. A maioria dos VBs apresentam fração molar de sílica entre 45% e 53%. Esse teor relativamente baixo facilita a devitrificação, ou seja, a cristalização do material. Por isso a fabricação de fibras de VBs é dificultada, pois a energia fornecida ao material durante o processamento quebra as ligações da estrutura vítrea, incentivando a formação de domínios com ordem de longo alcance. Por vezes essa cristalização é acompanhada por uma redução de I_b [13]. A devitrificação descontrolada também traz perdas em propriedades mecânicas, já que os cristais podem atuar como defeitos nas fibras [16,85]. A Figura 3.14 é um esquema da estrutura de vidros silicatos. A rede vítrea é composta por unidades tetraedrais de sílica. Átomos de oxigênio podem servir como pontes entre dois silícios, ou podem se conectar aos modificadores que interrompem a rede, como átomos de cálcio ou sódio [86].

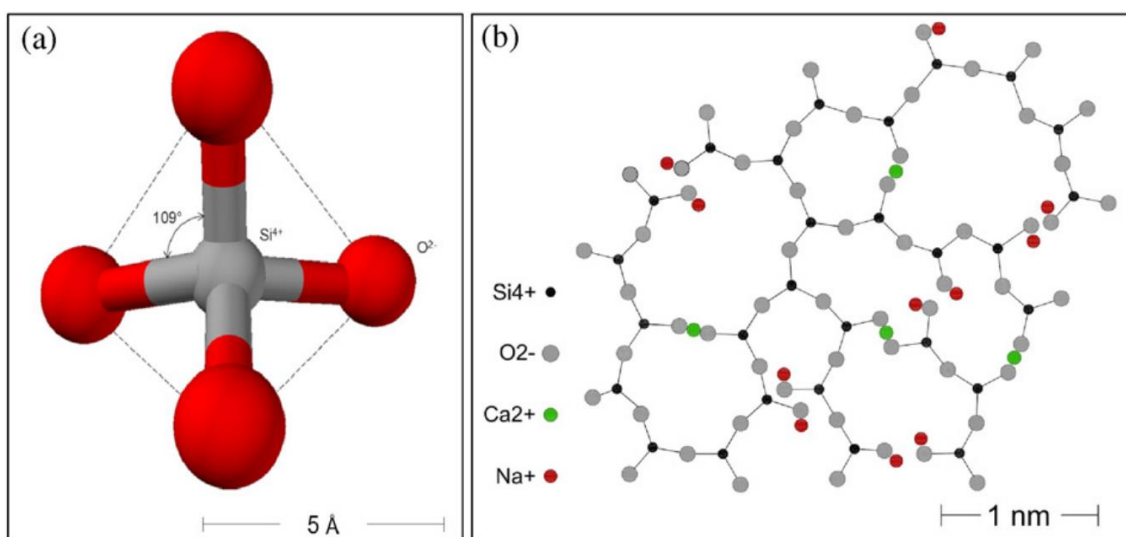


Figura 3.14 - Tetraedro de sílica (a) e estrutura do vidro silicato (b) [86].

Além da tendência à cristalização, a variação da viscosidade do fundido em função da temperatura também é um fator que influencia a obtenção de fibras de VBs. O *downdrawing* a partir de um fundido, processo de fabricação de fibras de vidro mais simples e conhecida, só pode ser aplicada para materiais cuja viscosidade aumenta moderadamente com a redução da temperatura. Esses VBs que apresentam boa processabilidade, e que por isso podem ser obtidos na

forma de fibras sem cristalizar, frequentemente são menos osteocondutores em relação ao Biovidro 45S5 [13].

Existem alguns relatos sobre compósitos poliméricos contendo CFs bioativas. Huttunen et al. [87] produziram fibras de VB 13-93 por meio de *downdrawing* a partir de um fundido. Essas fibras foram impregnadas em solução de PLA e, em seguida, as fibras pré-impregnadas foram incorporadas em fitas de PLA, previamente extrudadas, por meio de moldagem por compressão. Os autores obtiveram compósitos com módulo de elasticidade em flexão próximo ao do tecido cortical encontrado no exterior dos ossos. Hu et al. [88] produziram fibras do sistema $6\text{Na}_2\text{O}-8\text{K}_2\text{O}-8\text{MgO}-22\text{CaO}-18\text{SiO}_2-36\text{B}_2\text{O}_3-2\text{P}_2\text{O}_5$, composição molar, por meio de fiação por sopro em estado fundido. As fibras, com aspecto de algodão-doce, foram impregnadas em solução de poli(ácido láctico-co-glicólico), sendo que o compósito resultante mostrou ser promissor como curativo no tratamento de feridas na pele. Kim H.-W., Kim H.-E. e Knowles [89] produziram VB de composição molar $70\text{SiO}_2-25\text{CaO}-5\text{P}_2\text{O}_5$ a partir de uma solução submetida a eletrofiação. As nanofibras obtidas foram posicionadas em um molde para a formação de um *scaffold*, cuja estrutura foi consolidada após tratamento térmico. Finalmente, o VB foi impregnado em solução de PLA. O compósito não foi caracterizado, mas a combinação de materiais inorgânico bioativo e orgânico biodegradável pode ser um método promissor para a obtenção de produtos bioativos e resistentes, cujo formato pode ser facilmente controlado. Como mencionado anteriormente, a investigação de compósitos poliméricos contendo CFs de VB, produzidos por meio de FFF, ainda não foi relatada na literatura.

3.3.1 Vidro bioativo F18

Diversos autores estudaram composições de VBs em relação à tendência de cristalização, viscosidade e bioatividade [13]. Em um esforço para obter um material de alta bioatividade que pode ser empregado efetivamente em aplicações médicas na forma de fibras, Zanotto, Peitl e Souza [16] formularam o VB denominado F18, do sistema $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$. Durante

levantamento bibliográfico, foram identificados 17 artigos científicos envolvendo o VB F18, publicados a partir de 2015. Em ensaios *in vitro*, células endoteliais [90] e células-tronco humanas [91], além de osteoblastos e fibroblastos de roedores [92], foram utilizados para avaliar a genotoxicidade e citotoxicidade desse material. Ensaios *in vivo* foram conduzidos para avaliar a bioatividade do F18 na recuperação de ratos, na forma de implante subcutâneo posicionado na região dorsal [92], e de implante posicionado em defeito na tíbia [93]. Implantes na mandíbula de cães, após extração de dentes, foram estudados com o objetivo de verificar a influência do F18 no crescimento de novo tecido [94]. O VB também já foi aplicado em dentes humanos extraídos para estudo de sua eficácia como agente dessensibilizante [95].

A mineralização, ou seja, a formação da camada de HA, é observada em apenas 12 horas quando o F18 é submetido a solução de SBF. Em ensaios *in vitro*, comprovou-se que o material é bioabsorvível, possui propriedades antibacterianas e antifúngicas, e colabora para a proliferação das células que participam do processo de regeneração dos tecidos vivos, não apresentando toxicidade a elas. Em ensaios *in vivo*, foi observado que o F18 auxiliou na regeneração, sem causar efeito negativo ao material genético das células. Devido a essas características, o F18 tem potencial para ser empregado de diferentes formas, incluindo como material para remineralização do esmalte dental e para tratamentos de hipersensitividade dentinária, de fraturas de tecido ósseo, de doenças na gengiva, de queimaduras e feridas da pele, entre outros [16].

Esse material já foi investigado na forma de partículas [95], mantas e tubos [79]. *Scaffolds* foram produzidos a partir de fibras picotadas de F18 comprimidas em um molde, Figura 3.15a [92]. Partículas de F18 foram utilizadas para recobrir superfícies de implantes, por meio de atomização pneumática [94], e para infiltrar *scaffolds* vitrocerâmicos [96]. O VB foi utilizado em compósitos poliméricos em três investigações. Por meio de eletrofiação, nanofibras de PCL foram depositadas sobre mantas e tubos de fibras de F18 com o objetivo de se obter *scaffolds* para o reparo de nervos, Figura 3.15b [79]. A eletrofiação também foi utilizada para produzir membranas com potencial de impedir a migração de

tecido conectivo na região do defeito ósseo, e para promover crescimento do tecido após cirurgia, Figura 3.15c. Para isso, a manufatura partiu de uma solução de PCL com partículas de F18 [97]. Finalmente, *scaffolds* de poli(glicerol sebacato) (PGS) foram obtidos por meio de lixiviação de sal para investigação de um material voltado à regeneração de tecidos moles como cartilagens, Figura 3.15d. A resina contendo fibras picotadas de F18 e sal foi levada a um forno e, após a reticulação, o sal foi solubilizado com água [98].

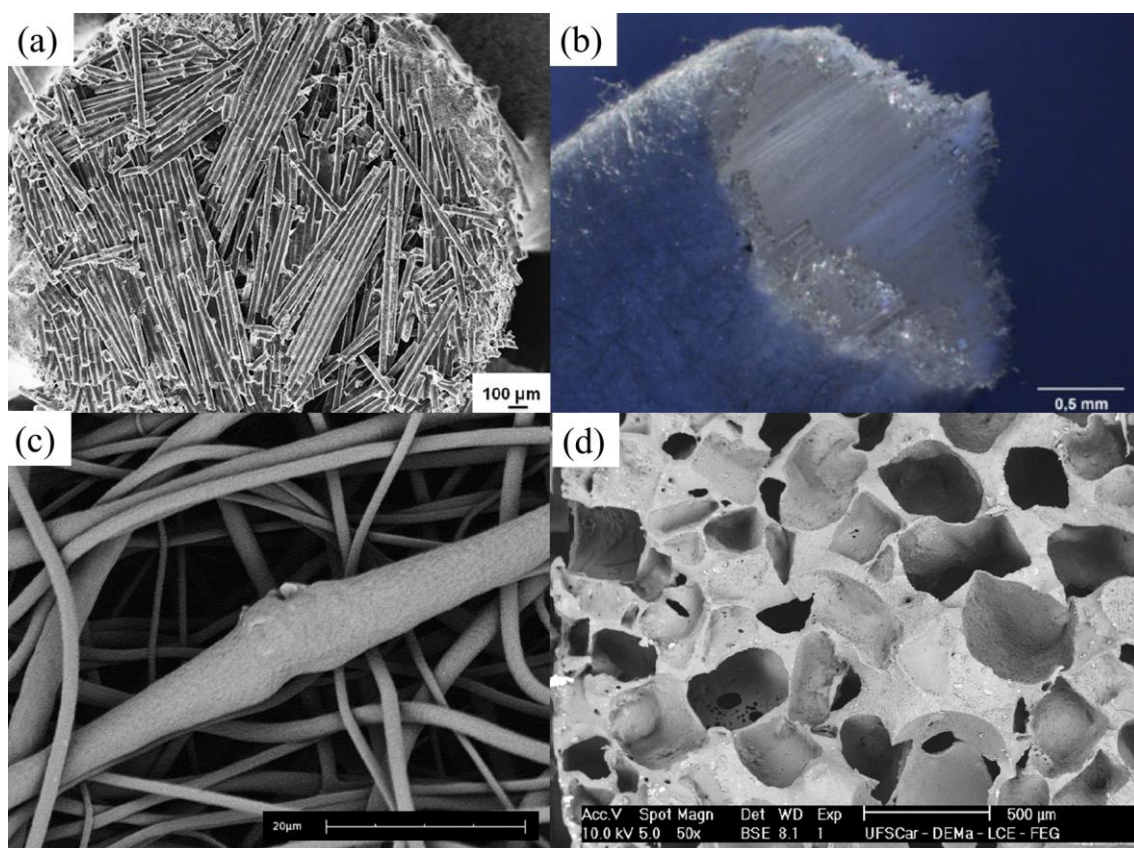


Figura 3.15 - Investigações com F18: *scaffold* de fibras curtas (a), tubo de PCL e fibras contínuas (b), membrana de PCL com partículas (c) e *scaffold* de PGS com fibras curtas (d) [79,92,97,98].

Ainda não existem estudos sobre compósitos poliméricos contendo F18 processados por extrusão ou FFF. A ampla faixa de processamento do F18 possibilita sua obtenção na forma de CFs, e a criação de impressos com combinação de boas propriedades mecânicas e biológicas. Não existem relatos sobre compósitos com CFs de VB obtidos via FFF. Hedayati et al. [18] se

aproximaram desse tema ao produzirem *scaffolds* de PCL com HA nanoparticulada contendo CFs de PGA. A incorporação dessa fibra polimérica elevou hidrofiliabilidade, adesão celular e propriedades mecânicas. Melhores respostas bioativas devem ser alcançadas com CFs de composições vítreas como F18.

A impregnação de CFs utilizando fundido polimérico possibilita a obtenção de filamentos que podem ser processados por meio de FFF. Assim, essa técnica de MA pode ser empregada para a produção de CFRCs com arquitetura controlada, e desempenho mecânico superior em relação aos compósitos com cargas descontínuas. Melhores resultados são alcançados conforme esse processo é melhor compreendido. Para isso, torna-se útil uma modelagem que descreve o fluxo de fundido durante a impressão com CFs. Existem poucos relatos sobre modelos relacionados a esse tema, sendo que esses focam na FFF com impregnação *in situ*, em vez da FFF a partir de CFs pré-impregnadas em equipamento convencional.

Esse tipo de MA pode ser de interesse para a área de biomédica. Em aplicações da Engenharia de Tecidos, CFRCs podem ser utilizados na forma de *scaffolds*, proporcionando estabilidade mecânica e estimulando crescimento de tecido novo. As CFs bioativas, recobertas com polímero, podem oferecer suporte à região do defeito tecidual no início do tratamento. No final do tratamento, porém, podem ser rapidamente bioabsorvidas uma vez que são expostas ao ambiente fisiológico, após a biodegradação da matriz, dando lugar ao novo tecido. A matriz polimérica pode conter cargas descontínuas bioativas, para que o efeito bioativo seja significativo logo no início da recuperação. Os teores desses dois tipos de cargas bioativas podem ser controlados com o objetivo de alterar a bioatividade e a taxa de degradação do compósito ao longo do tempo.

PCL é uma opção promissora de matriz polimérica, por ser biocompatível, bioabsorvível, apresentar boa processabilidade, e ter maior estabilidade térmica em relação ao PLA, que tende a degradar excessivamente quando misturado em estado fundido com cargas bioativas. O vidro F18, por ter ampla faixa de processamento, pode ser obtido na forma de CFs, sendo então um material interessante para prover efeito bioativo ao compósito. Até então, a formulação

de *scaffolds* poliméricos contendo F18 se deu apenas por meio de eletrofiação ou mistura em resina.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nessa seção são descritos os materiais e métodos utilizados para o estudo da MA de PCL pura e com incorporação de cargas de vidro de diferentes formas. Foram utilizados equipamentos do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), a não ser onde especificado. Antes de etapas que requerem a fusão da PCL, materiais poliméricos e compósitos foram secos a 50°C em estufa de circulação forçada por 24 horas.

A atual investigação busca descrever a modelagem de fluxo e parametrização da FFF com CFs de vidro visando a produção de impressos macroporosos voltados à Engenharia de Tecidos. Para isso, foi adotado um procedimento que pode ser dividido em duas partes. Na primeira parte, esquematizada na Figura 4.1a, CFs foram submetidas a revestimento de PCL e o filamento resultante foi processado por meio de FFF. Esse processo foi descrito por meio de modelo de fluxo, e os impressos resultantes foram caracterizados. Como parte da segunda parte do procedimento, esquematizada na Figura 4.1b, cargas de F18 foram obtidas e incorporadas em PCL por meio de extrusão. Impressos bioativos foram produzidos por meio de FFF, a partir dos filamentos extrudados, e então caracterizados. Durante toda a investigação, diferentes formulações são comparadas, para que seja possível compreender a influência de composição e formato da carga de vidro em relação às propriedades e processamento.

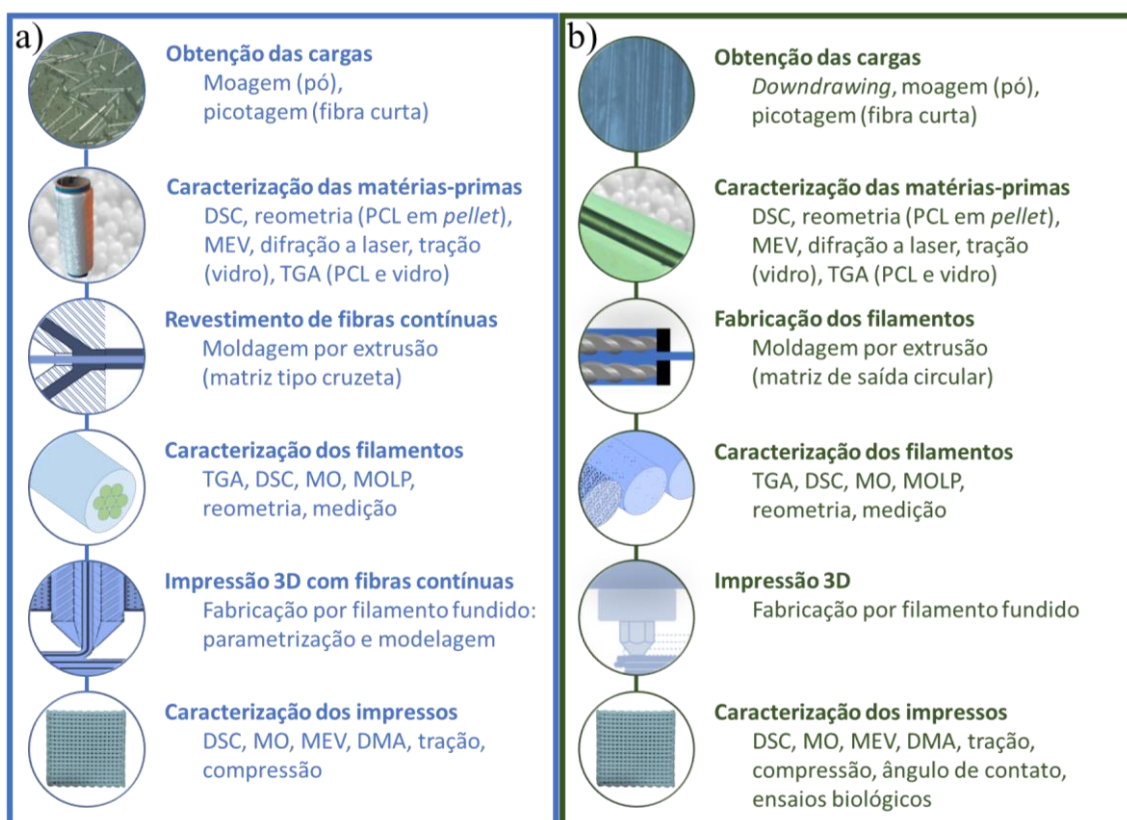


Figura 4.1 - Esquema das duas frentes da atual investigação: FFF com fibras contínuas de vidro convencional para obtenção de peças macroporosas, incluindo modelagem (a); e extrusão e FFF de compósitos poliméricos contendo carga de F18 (b).

4.1 Materiais

O polímero matriz é a PCL CAPA 6500, fornecida pela Perstorp de Malmö, Suécia, na forma de *pellet*. De acordo com o fabricante, a massa molar ponderal média equivale a 50.000 g/mol, e T_g e T_m equivalem a -60 e 60°C , respectivamente. O VB F18 foi fornecido na forma de bloco de 300 g pelo Laboratório de Materiais Bioativos da UFSCar, conforme Figura 4.2. O vidro convencional (VC) foi adquirido na forma de bobina de feixe de fibras para enrolamento filamentar designado SE2307 408 da Owens Corning, Brasil, com densidade linear de 408 g/km e diâmetro médio do monofilamento de $16\ \mu\text{m}$. O VC atende a norma da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) D578-98 [100] para vidros do tipo E-glass.



Figura 4.2 - Bloco de vidro bioativo F18.

4.2 Obtenção das cargas de vidro

Os monofilamentos contínuos de F18 foram produzidos em equipamento de *downdrawing* da Figura 4.3a. A Figura 4.3b é um esquema simplificado. A umidade relativa variou entre 53 e 66% durante o processo. A fusão do vidro aconteceu no forno na parte superior do equipamento, onde foram posicionados dois cadinhos de zircônia, alumina e sílica. No cadinho superior, o bloco de F18 foi fundido a 1.175°C, acima da temperatura *liquidus* do material, por 30 minutos. Em seguida, a temperatura foi reduzida até 915°C e mantida por 30 minutos, para que o fundido atinja uma viscosidade adequada para a fiação, entre $10^{2,5}$ e 10^3 dPa.s [99]. O fundido foi vertido no segundo cadinho, cujo fundo apresenta dois furos de 5 mm de diâmetro, servindo como buchas fiadoras.

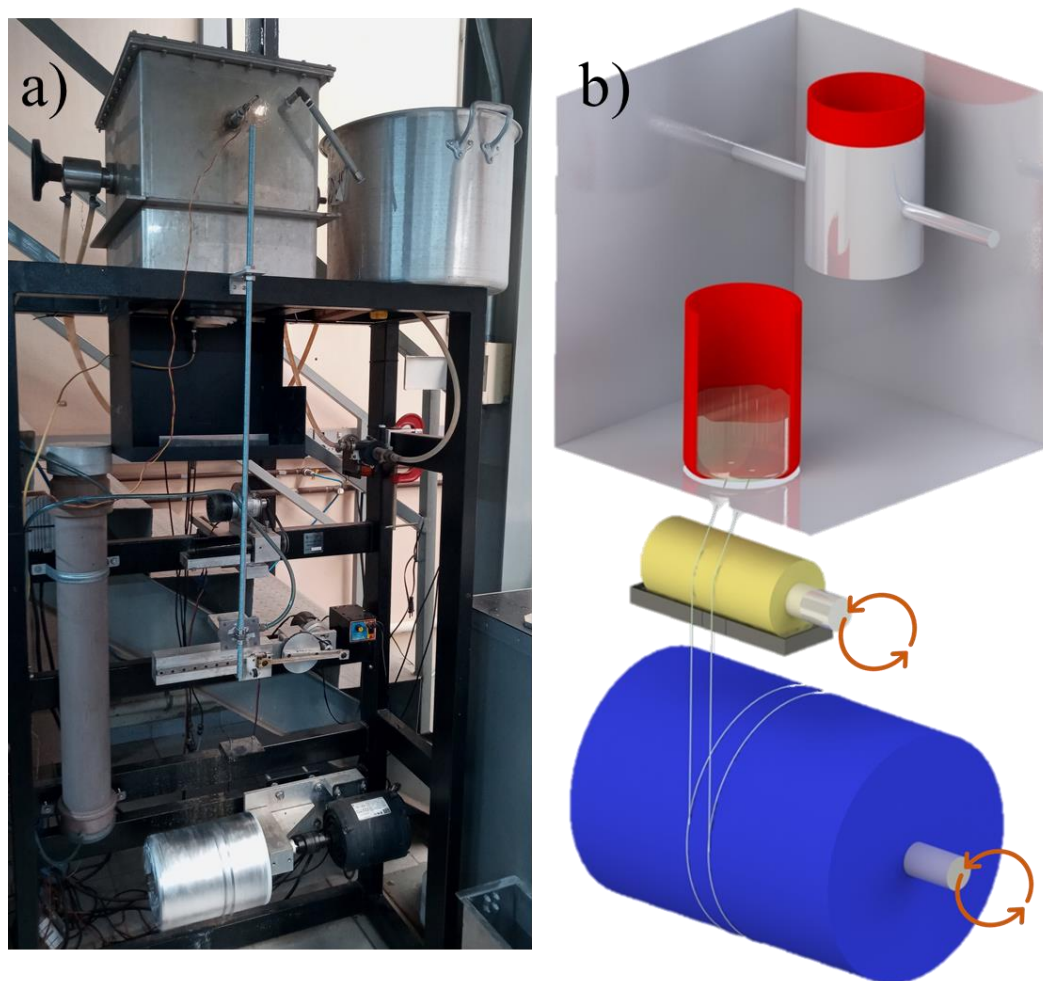


Figura 4.3 - Equipamento de *downdrawing* (a) e esquema simplificado (b).

Ao fluir através dos furos, o material foi puxado manualmente até o bobinador de aproximadamente 200 mm de diâmetro na parte inferior do equipamento, que arrasta e enrola os monofilamentos. O bobinador foi coberto com papel cartão, para remoção e manipulação dos monofilamentos produzidos. A velocidade de puxamento foi de cerca de 4,9 m/s. Entre o forno e o bobinador, os monofilamentos receberam banho de solução de 0,2% m/v de concentração, feita a partir de pó de colágeno hidrolisado tipo I solubilizado em álcool etílico. A solução, preparada em agitador magnético, forma um revestimento, ou *coating*, que protege os monofilamentos contra manipulação e umidade. Acima do bobinador, os monofilamentos foram secos com ar-comprimado e soprador térmico para evitar aglutinação.

As CFs foram picotadas manualmente para obtenção das SFs de cerca de 2 cm de comprimento. Pó de F18 foi obtido moendo as grandes gotas de vidro que caem no início do processo de *downdrawing*. A moagem aconteceu a 500 rpm, em moinho planetário Fritsch PULVERISETTE 6, com jarro e esferas de nitreto de silício. Três esferas de 30 mm de diâmetro foram utilizadas na primeira etapa de 30 minutos, enquanto 30 esferas de 10 mm de diâmetro foram utilizadas na segunda etapa de 120 minutos. O procedimento foi repetido para obtenção de pó de VC a partir das fibras picotadas. Porém, antes da moagem, o VC foi levado a um forno a 400°C por 24 horas para remoção do recobrimento.

Na atual investigação, o termo “monofilamento” se refere a uma única fibra de vidro, enquanto o termo “feixe” é empregado para um conjunto de monofilamentos não torcidos, também conhecido como *roving*. O material alimentado na impressora 3D será chamado de “filamento”. A Figura 4.4 destaca essas diferenças.

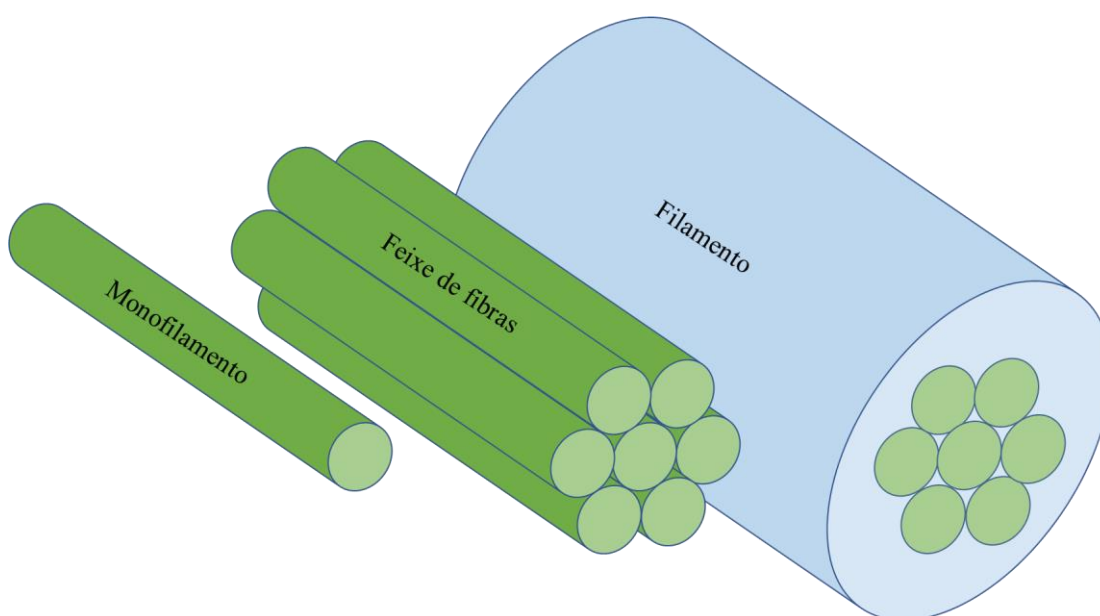


Figura 4.4 - Representação de monofilamento, feixe de fibras e filamento de impressão 3D.

4.3 Caracterização da policaprolactona

A PCL foi caracterizada por meio de análise termogravimétrica (TGA, do inglês *Thermogravimetric analysis*), calorimetria exploratória diferencial (DSC, do inglês *Differential scanning calorimetry*) e ensaios reológicos, todos realizados em ambiente inerte de nitrogênio.

A estabilidade térmica da PCL foi avaliada por meio de TGA em equipamento TGA Q50 da TA Instruments. Uma amostra foi aquecida de 25 até 700°C, com taxa de aquecimento de 20°C/min. O colágeno em pó utilizado como recobrimento das fibras de F18 também foi caracterizado nas mesmas condições.

A PCL pré-extrusão foi submetida a ensaio de DSC em equipamento Q2000 da TA Instruments, para avaliação das transições térmicas e grau de cristalinidade X_c . Uma amostra foi aquecida de 0 até 80°C e mantida nessa temperatura por cinco minutos para eliminação de histórico térmico. Em seguida, a amostra foi resfriada até 0°C e, após cinco minutos, reaquecida até 100°C. A taxa de variação de temperatura foi de 10°C/min. A Equação 4.1 foi utilizada para determinação do X_c :

$$X_c = \frac{\Delta H_m \times 100}{\Delta H_m^0 \times m_{PCL}} \quad 4.1$$

onde ΔH_m é a entalpia de fusão determinada por meio do ensaio de DSC, m_{PCL} é a fração mássica de polímero determinada por meio de TGA, e ΔH_m^0 é a entalpia de fusão de uma amostra teórica 100% cristalina de PCL, considerada 135 J/g [101].

O comportamento reológico da PCL no regime estacionário foi avaliado em reômetro rotacional de placas paralelas e de tensão controlada ARG2 da TA Instruments. A caracterização aconteceu a 95°C, na faixa de taxa de cisalhamento de 0,01 a 100 s⁻¹, considerando espaçamento de 1 mm entre superfícies. A viscoelasticidade da PCL também foi avaliada por meio da técnica de reometria oscilatória, com frequência angular variando de 0,02 até 500 rad/s

e amplitude de deformação de 0,1%. Foi realizada uma corrida no regime permanente, e uma no regime oscilatório.

Esses procedimentos se repetem para filamentos e impressos, como descrito nas próximas subseções.

4.4 Caracterização dos vidros

Os monofilamentos de VC e VB com colágeno foram caracterizados por TGA, como descrito em 4.3, sendo que as cargas foram aquecidas até 800°C. Foi realizada uma corrida para cada tipo de fibra.

O microscópio ótico (MO) Nikon Eclipse LV100N foi utilizado para a mensuração dos diâmetros das fibras, posicionadas sobre lâminas de vidro. Foram medidos 50 segmentos de cada tipo de fibra: VC, VB com colágeno e VB sem colágeno.

Os monofilamentos também foram avaliados em relação às propriedades mecânicas em tração, por meio de ensaio em máquina universal Instron 4442, realizado menos de 24 horas após a manufatura das fibras de VB. Cola quente foi aplicada nas extremidades dos segmentos de fibra para fixação em guia de papel, vista na Figura 4.5a. Uma vez posicionada nas garras pneumáticas da máquina, a guia teve suas laterais cortadas, tal como Figura 4.5b. Esse procedimento é baseado na norma ASTM D3379-75 [102]. A velocidade de ensaio e a célula de carga foram de 1 mm/min e 500 N, respectivamente. Foram ensaiados 30 segmentos de 30 mm de cada tipo de monofilamento. A variabilidade dos resultados foi avaliada pelo método de Weibull. O módulo de elasticidade foi determinado a partir da inclinação da reta dos gráficos tensão *versus* deformação. Dez feixes de fibras de cada tipo também foram submetidos a ensaio de tração no mesmo equipamento, porém com célula de carga de 5 kN. Nesse caso, os parâmetros de caracterização foram 50 mm/min de velocidade de ensaio e 100 mm de distância entre apoios.

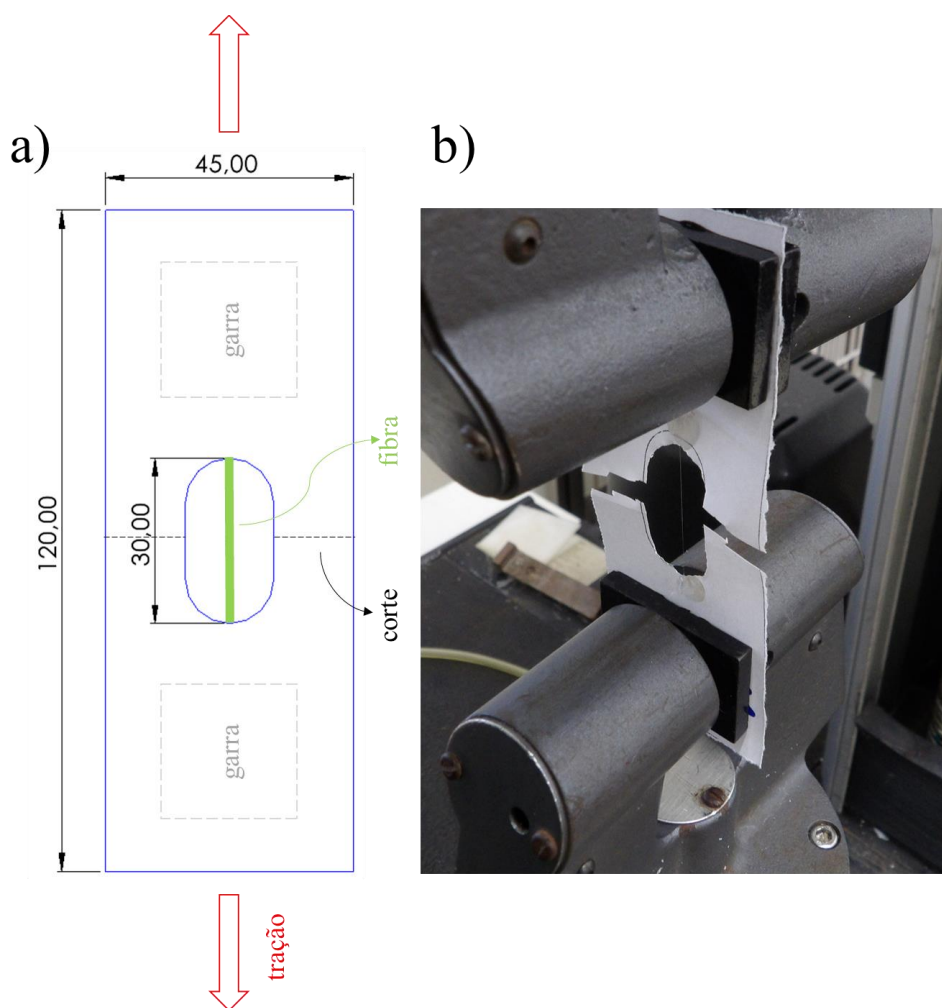


Figura 4.5 - Guia para fixação dos monofilamentos durante tração, com medidas em mm (a), e preparação do conjunto para o ensaio de tração (b).

A distribuição do tamanho de partículas dos vidros em pó foi avaliada por meio de difração a laser, em analisador Horiba LA930. Foi realizada uma corrida para essa caracterização. Para isso, as partículas foram dispersas em álcool isopropílico anidrido, formando solução de 0,15% m/v de concentração. A norma ASTM E799-03 [103] foi aplicada para a determinação da mediana e da largura da distribuição. As partículas também foram fixadas sobre suporte de amostra com fita de carbono e observadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) FEI Quanta 400 do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da UFSCar. Foi utilizado modo baixo vácuo, detector de elétrons secundários, filamento de tungstênio e 15 kV de tensão de aceleração.

4.5 Fabricação dos filamentos

Os feixes de CFs passaram por processo de impregnação em fase fundida em extrusora monorroscas ($D=16$ mm e $L/D=40$) de bancada laboratorial desenvolvida pela AX Plásticos, Brasil, modelo LAB-16. A empresa também desenvolveu a matriz do tipo cruzeta utilizada como unidade de impregnação, Figura 4.6a e Figura 4.6b. Um esquema simplificado é mostrado na Figura 4.6c. A rotação da rosca de extrusão foi ajustada em 7,6 rpm e a velocidade de puxamento do feixe de fibras e do filamento em 16 mm/s. Para adequada refrigeração por ar forçado, os rolos puxadores foram posicionados a 1,6 m de distância da matriz.

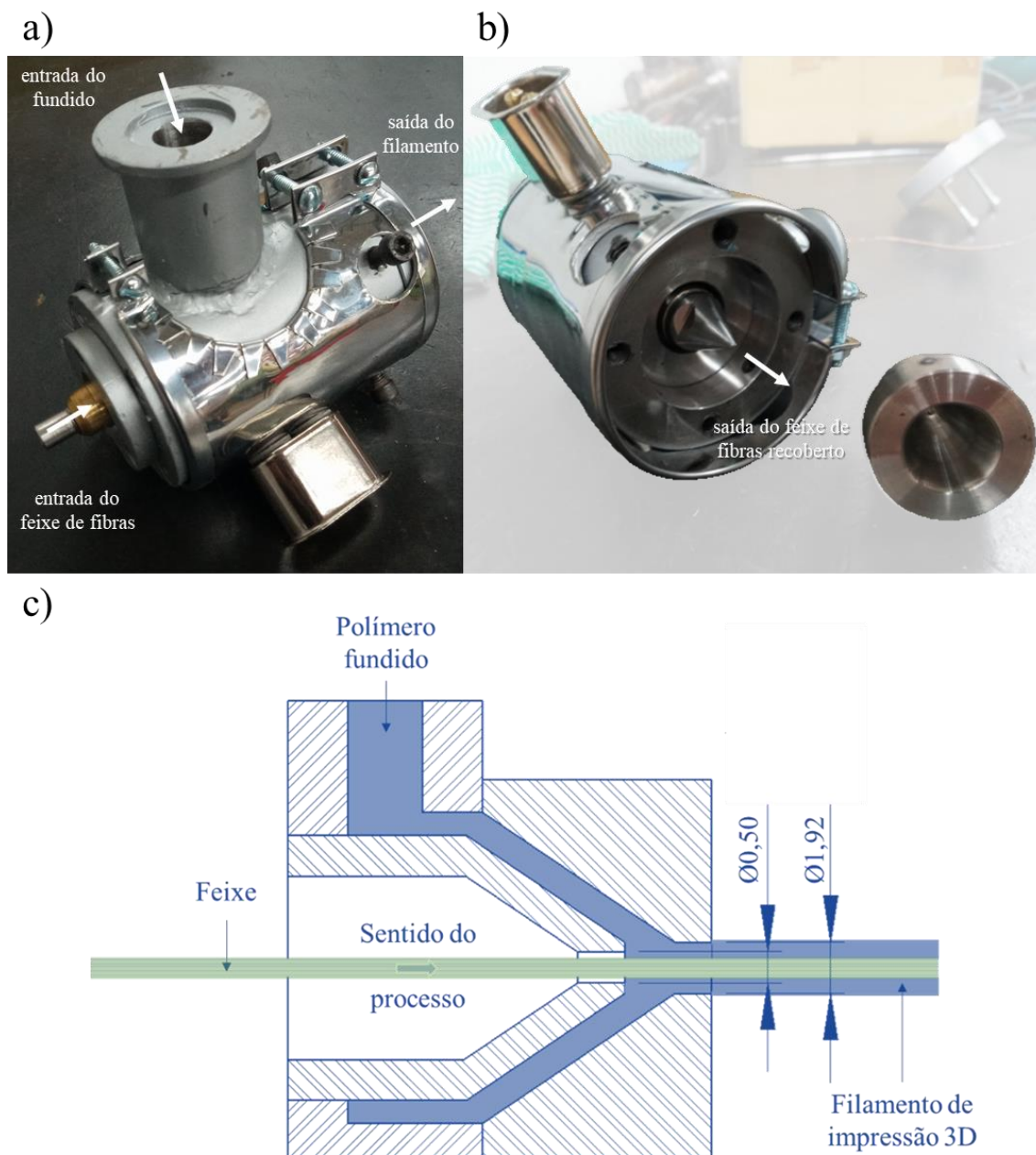


Figura 4.6 - Matriz de recobrimento (a), sua geometria cônica interna (b) e esquema simplificado, mostrando as dimensões do final do cone e da saída da matriz em mm (c).

Filamentos de PCL pura e com incorporação de cargas descontínuas foram produzidos em extrusora dupla-roscas ($D=19$ mm e $L/D=25$), modelo MP-2019 da B&P, Estados Unidos, com matriz de abertura circular de 2,4 mm de diâmetro. A rotação da rosca de extrusão foi ajustada em 40 rpm. Anexo A revela a configuração das roscas, típicas para mistura [104]. Nesse caso, os filamentos

foram refrigerados em água a temperatura ambiente. Após a extrusão, esses extrudados foram mantidos em estufa de circulação forçada por 24 horas a 50°C. Buscou-se obter compósitos com cargas descontínuas com fração mássica igual ao do compósito com CFs convencionais. Essa fração foi determinada por meio de ensaio de TGA, e também por meio de comparação entre as massas de um mesmo comprimento de filamento e de feixe de fibras, determinadas em balança eletrônica semianalítica. As cargas descontínuas foram misturadas com os *pellets* de PCL por meio de tamboreamento manual.

A Tabela 4.1 mostra todas as formulações obtidas. Os códigos de cada formulação vêm do inglês: PCL pura (*neat PCL*), ou com vidro convencional ou bioativo (*conventional/bioactive*) na forma de pó, fibras curtas ou fibras contínuas (*powder/short fiber/continuous fiber*). O filamento híbrido (*hybrid*) é um compósito bioativo que apresenta feixe de fibras contínuas recoberto com compósito de PCL e fibras curtas. Compósitos bioativos e não bioativos são representados por círculos verdes e azuis, respectivamente.

Tabela 4.1 - Formulações obtidas por meio de extrusão.

Representação	Formulação	Código
	PCL pura	nPCL
	PCL + pó de vidro convencional	PCL CP
	PCL + pó de vidro bioativo	PCL BP
	PCL + fibra curta de vidro convencional	PCL CSF
	PCL + fibra curta de vidro bioativo	PCL BSF
	PCL + fibra contínua de vidro convencional	PCL CCF
	PCL + fibra contínua de vidro bioativo	PCL BCF
	PCL + carga bioativa híbrida	PCL HYB

A Tabela 4.2 mostra as temperaturas de processo e velocidades de puxamento utilizadas para cada formulação. Essas velocidades dos rolos puxadores foram ajustadas com o objetivo de obter extrudados com diâmetro de $1,75 \pm 0,05$ mm, medida de filamentos comerciais. O diâmetro foi monitorado por meio de medição com paquímetro digital durante o processo.

Tabela 4.2 - Parâmetros de extrusão.

Formulação		Temperaturas do barril (°C) (entrada → saída)				Temperatura da matriz (°C)	Velocidade de puxamento (mm/s)
	nPCL	54	60	58	59	40	60
	PCL CP	56	62	65	68	54	35
	PCL BP	56	62	65	68		35
	PCL CSF	56	62	61	63		43
	PCL BSF	56	62	65	68		43
	PCL CCF	70		75		70	16
	PCL BCF						
	PCL HYB						

4.6 Caracterização dos filamentos

Os filamentos foram medidos com paquímetro digital, em dez diferentes seções ao longo do comprimento, para avaliação do diâmetro obtido. O filamento PCL CCF foi cortado e posicionado sobre lâmina de vidro, fixado com massa de modelar, para avaliação da seção transversal em MO, descrito em 4.4. Com o objetivo de avaliar como as cargas contínuas e descontínuas de vidro influenciam as propriedades do polímero após extrusão, a PCL foi caracterizada

por meio de TGA, DSC e ensaios reológicos, seguindo procedimentos já descritos em 4.3. Quando necessário, as cargas foram removidas por meio de filtragem a vácuo, solubilizando o compósito em ácido acético glacial, concentração de 15% m/v. No MO, descrito em 4.4, foram medidas o comprimento de 1.000 SFs filtradas de cada tipo, posicionadas sobre lâmina de vidro.

Para determinar os parâmetros reológicos da PCL, possibilitando assim o estudo da MA com CFs, o filamento nPCL foi picotado e submetido a ensaio de reometria capilar a 100°C em equipamento Göttfert Rheograph 25. Antes de ser pressionado pelo pistão de 12 mm de diâmetro e extrudado através do capilar de 0,8 de diâmetro e 30 mm de comprimento, o polímero foi aquecido a 100°C por 180 segundos. Foi realizada uma corrida dessa caracterização.

A cristalização da PCL na presença de VC em diferentes formas foi observada por meio de MO de luz polarizada (MOLP), em equipamento Leica DMRXP, com câmera de vídeo AxioCam ERc 5s Rev.1-2 e sistema de estágio a quente Linkam Scientific Instruments Cambridge Shearing System CSS450. Um segmento de filamento, posicionado sobre uma lamínula de vidro, foi aquecido até 100°C a uma taxa de 30°C/min e, após cinco minutos, resfriado até 30°C, a uma taxa de 10°C/min, tal como utilizada em DSC. Esse ensaio foi realizado em duplicata. Taxas de resfriamento de 1 e 30°C/min também foram adotadas para avaliar a influência desse parâmetro na cristalização da PCL.

4.7 Fabricação dos corpos de prova

A MA ocorreu em ambiente com temperatura controlada de 22°C, em impressora convencional, do tipo FFF, Sethi3D S2, cujo sistema tracionador é de configuração direta. O movimento do eixo Z, perpendicular à superfície de impressão, é realizado pelo próprio substrato. A programação da impressão (G-code) foi criada por meio do *software* de fatiamento UltiMaker Cura 5.2.1, e alterada manualmente quando necessário. Cola bastão comercial baseada em polivinilpirrolidona foi aplicada na superfície de impressão de vidro para melhorar a adesão da primeira camada depositada.

Foram produzidas peças planas para estudar a influência dos parâmetros de impressão na presença de CFs, e assim ajustá-los. Após a parametrização descrita em 5.5, foram impressas cinco placas porosas de tamanho teórico 135x39x2,7 mm de cada formulação, com condições de processamento conforme Tabela 4.3. A Figura 4.7a mostra uma placa de nPCL e as regiões de onde amostras foram extraídas para diferentes ensaios. Os impressos foram estampados, com auxílio de moldes metálicos, em prensa hidráulica para a obtenção de corpos de prova de tração e compressão. Com o objetivo de submeter os materiais a ensaios biológicos, também foi utilizada estampagem para obtenção de *scaffolds* de 7,5 mm de diâmetro, Figura 4.7b, das formulações de PCL pura e com cargas bioativas. Optou-se por realizar a estampagem, em vez da impressão 3D já nas geometrias necessárias, uma vez que a presença de CFs em FFF limita resolução, qualidade e estratégias de preenchimento.

Tabela 4.3 - Parâmetros de impressão.

Parâmetros de impressão	
Temperatura de impressão T_p (°C)	95
Temperatura de mesa T_{bed} (°C)	30
Velocidade do cabeçote V_{xy} (mm/s)	4,1
Velocidade de extrusão V_{ext} (mm/s)	4,1
Diâmetro do bico d_b (mm)	1,0
Altura de camada H (mm)	0,9
Número de camadas	3
Número de paredes, saias, camadas inferiores ou camadas superiores	0
Distância entre o centro das linhas de preenchimento D_{infill} (mm)	3,3
Porcentagem de preenchimento (%)	76
Padrão de preenchimento	Retilíneo em zigue-zague (0°/90°/0°)

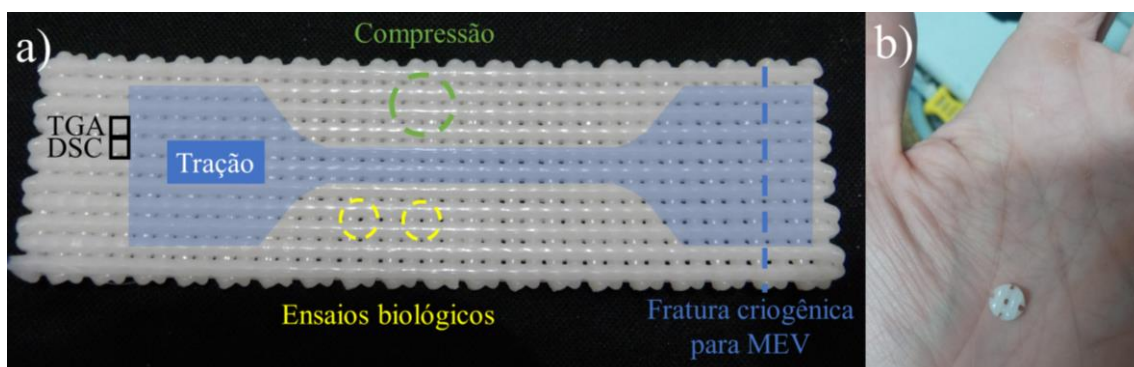


Figura 4.7 - Impresso de nPCL e regiões de extração de amostras (a). *Scaffold* de nPCL (b).

Corpos de prova com 100% de preenchimento foram produzidos para medição de ângulo de contato e análise dinâmico-mecânica (DMA, do inglês *Dynamic mechanical analysis*). Nesse caso, foi utilizada distância D_{infill} entre linhas de preenchimento de 2,0 mm.

Soluções matemáticas para a modelagem do processo foram obtidas por meio do *software* voltado à computação matemática GNU Octave.

4.8 Caracterização dos impressos

Estereomicroscópio Leica MZ7.5 foi utilizado para avaliar as limitações da FFF na presença de CFs e o tamanho dos poros. Cinco corpos de prova estampados de cada formulação, com geometria baseada na norma ASTM D638-22 tipo IV [105], foram submetidos a ensaio de tração em máquina universal Instron 5569. A velocidade de ensaio, a distância entre garras e a célula de carga foram de 5 mm/min, 65 mm e 5 kN, respectivamente. O mesmo equipamento foi utilizado para ensaios de compressão. No caso, foram estampados cinco discos de 17 mm de diâmetro de cada formulação. A velocidade de ensaio e a célula de carga foram de 1,3 mm/min e 50 kN, respectivamente.

Superfícies dos corpos de prova de tração foram recobertos com ouro e observados em MEV, descrito em 4.4, em modo alto vácuo. Foram analisados os modos de falha e interfaces. Também foram observadas as seções de ruptura

do ensaio de tração, assim como as seções de fratura criogênica, realizada manualmente na extremidade dos espécimes, na maior largura. O detector de elétrons retroespalhados foi utilizado para verificar a dispersão das cargas nos compósitos contendo pó de vidro.

Para avaliar como vidro em diferentes formas influencia a T_g , o módulo de armazenamento e o fator de amortecimento dos impressos, foi realizada DMA, em ambiente inerte de nitrogênio, em equipamento TA Instruments modelo Q800 do CCDM. Foram produzidos dois tipos de corpos de prova de cada formulação, com 100% de preenchimento e três camadas, sendo um tipo com deposições orientadas na direção de maior comprimento, e o outro tipo com deposições perpendiculares. Os corpos de prova de 58x12x2,7 mm foram apoiados em suas extremidades e então submetidos a carregamento cíclico de flexão. Os parâmetros foram 1 Hz de frequência de carregamento, 20 μ m de amplitude de deformação e 35 mm de distância entre apoios. Durante o ensaio, o material foi aquecido a uma taxa de 3°C/min, de -90 até 50°C. Foi realizada uma corrida para cada tipo de impresso.

Monocamadas com 100% de preenchimento, de dimensões 20x20x0,9 mm, foram impressas para avaliação de ângulo de contato com água ultrapura, informação relacionada à hidrofiliabilidade do material. Foi utilizado equipamento Biolin Theta Flex Plus. Gotas de 8 μ L foram derramadas sobre a superfície do impresso. Após 10 s, tempo para a estabilização da gota, esta foi fotografada a cada 30 ms por 10 s, e os ângulos à direita e à esquerda da gota foram medidos pelo *software* do equipamento para a determinação de um valor médio. Em dois impressos de cada formulação, foram feitas três coletas em diferentes regiões.

Para avaliar como as cargas contínuas e descontínuas de VC e VB influenciam as propriedades da PCL, após a impressão, os materiais também foram caracterizados por DSC.

Scaffolds estampados de 7,5 mm de diâmetro, das formulações nPCL, PCL BP e PCL BSF, foram lavados com água destilada e mantidos em SBF a 37°C, temperatura normal do corpo humano, para avaliação da formação de camada de fosfato de cálcio, fenômeno que indica comportamento bioativo do material. O período de ensaio variou entre 1 e 28 dias. O procedimento, inclusive

a formulação do SBF, foi baseado na norma 23317 de 2017 da *International Organization for Standardization* [106]. Após ensaio, os *scaffolds* foram lavados com água destilada e secas à vácuo em dessecador. A identificação da camada de fosfato de cálcio ocorreu por meio de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier-transform infrared*) no modo reflectância total atenuada, em equipamento Thermo Fisher Scientific Nicolet 6700. Foi utilizado cristal de diamante, e a varredura aconteceu na faixa de 400 e 4.000 cm^{-1} . Posteriormente, os *scaffolds* foram recobertos com ouro para observação da precipitação de HA por meio de MEV, descrito em 4.4. Foi utilizada tensão de aceleração de 5 kV e modo alto vácuo. Esse ensaio e subsequentes caracterizações não foram feitas em duplicata.

4.8.1 Ensaios biológicos

Scaffolds também foram submetidos a ensaio de viabilidade celular realizado no Laboratório de Bioquímica e Biologia Molecular do Departamento de Ciências Fisiológicas da UFSCar. Incubações ocorreram a 37°C, em ambiente umidificado contendo 5% em volume de CO_2 , em incubadora Thermo Fisher Scientific 3110 Series II. Amostras foram esterilizadas com álcool isopropílico 70% e luz ultravioleta por 15 minutos, enxaguadas com solução PBS, posicionadas em microplaca para cultivo celular, e submetidas a pré-incubação por 24 horas em 500 μL de solução contendo 89% em volume de meio essencial mínimo, modificação alfa (α -MEM, Gibco), com sais, aminoácidos, vitaminas e outros nutrientes essenciais para sobrevivência e crescimento das células. A solução também tem 1% em volume de antibiótico-antimicótico Vitrocell, para prevenir contaminação por bactérias ou fungos, e 10% em volume de soro bovino fetal Vitrocell, que contém proteínas, lipídios e outros elementos que complementam a composição do meio de cultura.

Após pré-incubação, cada amostra foi movida para um novo poço da microplaca de cultura, onde foi adicionado 500 μL do meio descrito anteriormente, dessa vez contendo 50.000 células pré-osteoblásticas MC3T3-E1 de camundongos, previamente cultivadas. Após 24 horas de incubação, as

amostras foram transferidas para um novo poço. O meio de cultura foi trocado a cada 2-3 dias. Após 1, 7 ou 14 dias de incubação, os *scaffolds* foram movidos para um novo poço, onde foi adicionado 500 µL de solução contendo 90% em volume de meio de cultura e 10% em volume de corante resazurina #R7017 Millipore-Sigma, que muda de azul não fluorescente para vermelho fluorescente com a redução causada pela atividade celular. *Scaffolds* foram então incubados no escuro por 4 horas.

O equipamento SpectraMax M5 foi utilizado para leitura da fluorescência de 100 µL de cada cultura a partir da intensidade de emissão a 590 nm de comprimento de onda, causada por excitação a 560 nm. Para cada formulação, foram ensaiadas três amostras para 1 dia, e três amostras para 7/14 dias. Foram realizadas duas leituras para cada amostra. Quatro amostras adicionais de cada formulação não receberam células, servindo como controle negativo, sendo duas para 1 dia, e duas para 7/14 dias. Soluções de resazurina totalmente reduzida foram utilizadas como controle positivo.

Após cada período de cultura, o meio foi removido e as amostras foram lavadas três vezes com 1 mL de solução PBS e mantidas em 1 mL de solução aquosa com 10% em volume de paraformaldeído por 30 minutos. Em seguida, as amostras foram submetidas a outra sequência de três lavagens com solução PBS, e então a uma série de desidratação por meio de imersão em solução aquosa com etanol, em etapas de 15 minutos. Foram utilizadas duas vezes, e em ordem, concentrações de 50, 70, 90 e 100%. Após secagem e término do processo de fixação das células, as amostras foram recobertas com ouro para observação em MEV Philips XL-30 FEG, modo alto vácuo, detector de elétrons secundários, com 5 kV de tensão de aceleração. O equipamento pertence ao Laboratório de Caracterização Estrutural da UFSCar.

4.9 Tratamento estatístico

Quando aplicável, o tratamento estatístico por meio de análise das variâncias, considerando fator único e 95% de intervalo de confiança, foi utilizado como ferramenta nas etapas de comparação das propriedades dos materiais,

em diferentes etapas. O valor p menor que 0,05 indica que a hipótese nula está rejeitada, ou seja, a diferença entre os resultados comparados é estatisticamente relevante.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nessa seção são apresentados os resultados em relação às manufaturas e a modelagem da FFF com compósito contendo CFs. Também são apresentados os resultados das caracterizações dos materiais, sejam polímero, vidros ou compósitos, em diferentes formas. Esses resultados baseiam discussões sobre a impressão 3D de compósitos de PCL com CFs de VB voltados à Engenharia de Tecidos. A seção será separada em subseções sobre caracterização das cargas de vidro (5.1), processo de extrusão (5.2), caracterização dos filamentos (5.3), modelagem da FFF com CFs (5.4), FFF com CFs (5.5) e caracterização dos impressos (5.6). Para fins comparativos, a caracterização do *pellet* de PCL será apresentada junto à caracterização dos filamentos.

5.1 Cargas de vidro

Os monofilamentos de VB F18 foram obtidos por meio de processo de fiação *downdrawing* a partir de um fundido em equipamento laboratorial, tal como descrito por Souza [99]. Houve grandes perdas durante a fabricação. A cada bloco de vidro de 300 g, foram obtidos aproximadamente 30 g de CFs em cerca de 30 minutos. O restante do fundido cai na forma de grandes gotas antes e durante o processo, ou solidifica no fundo do cadinho. Esse material residual foi moído para obtenção de pó de F18. Em comparação, Pirhonen et al. [107] converteram cerca de 50% da massa de seu bloco de VB 13-93 em fibras por meio de processo similar. A caracterização das cargas de vidro utilizadas é importante para que as propriedades dos compósitos obtidos sejam compreendidas.

5.1.1 Pó de vidro

Pó de VC foi obtido a partir da moagem das fibras comerciais. Para permitir a comparação entre pós similares, as fibras de VC foram levadas a forno

antes da moagem, para remoção do recobrimento, ou *sizing*, normalmente presente nos produtos comerciais. Os principais componentes desse *sizing* geralmente são formadores de filme à base de polímeros, que protegem, lubrificam e unem os monofilamentos, além de melhorar a molhabilidade durante a impregnação; e agentes de acoplamento à base de silanos organofuncionais, que promovem melhor interface fibra-polímero [108].

A Figura 5.1 mostra a distribuição de tamanho de partícula dos pós obtidos. Metade das partículas têm tamanho menor que o valor mediano, enquanto a outra metade têm tamanho maior. Para VC e VB, os tamanhos medianos D_{50} encontrados foram 6,7 e 6,0 μm , respectivamente. O índice *span* foi de 1,3 para VC e 1,4 para VB, indicando larguras de distribuição de tamanho próximas. Esses resultados mostram que foi possível obter pós de tamanho de partícula similar para a comparação entre materiais convencional e bioativo. A Figura 5.2a e Figura 5.2b são micrografias de MEV das partículas de VC e VB, respectivamente, com magnificação de 600x. Como o pó de VC foi originado de fibras, é possível observar algumas partículas com razão de aspecto se afastando do valor unitário, circuladas em vermelho. Aglomerados são observados no caso do pó de VB.

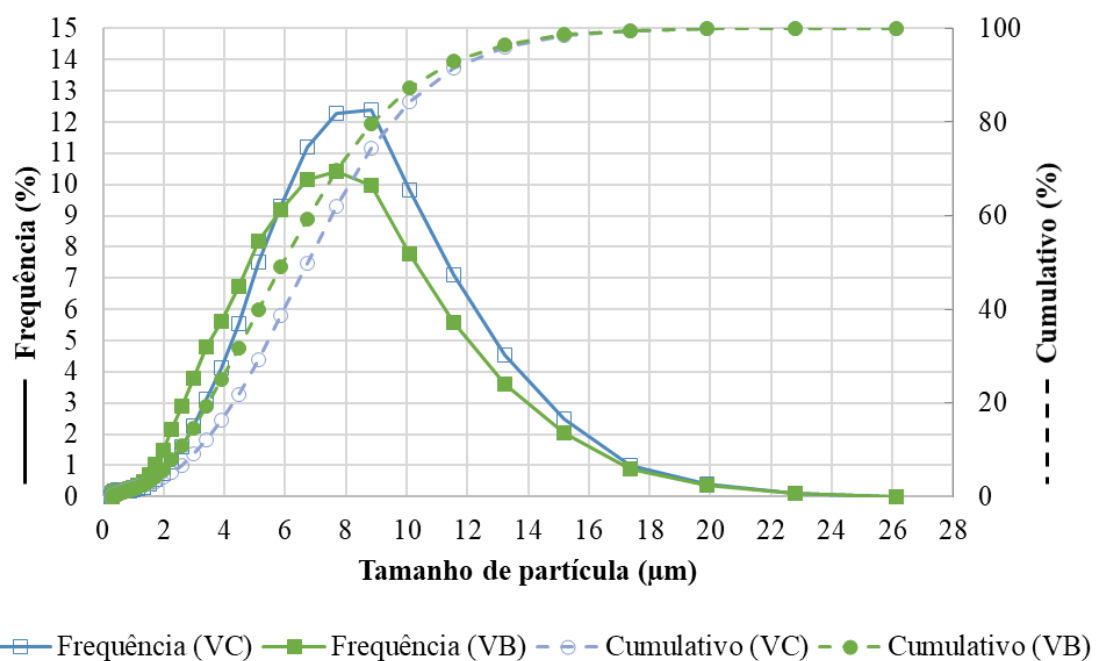


Figura 5.1 - Distribuição de tamanho de partículas dos pós de vidro convencional (VC) e bioativo (VB).

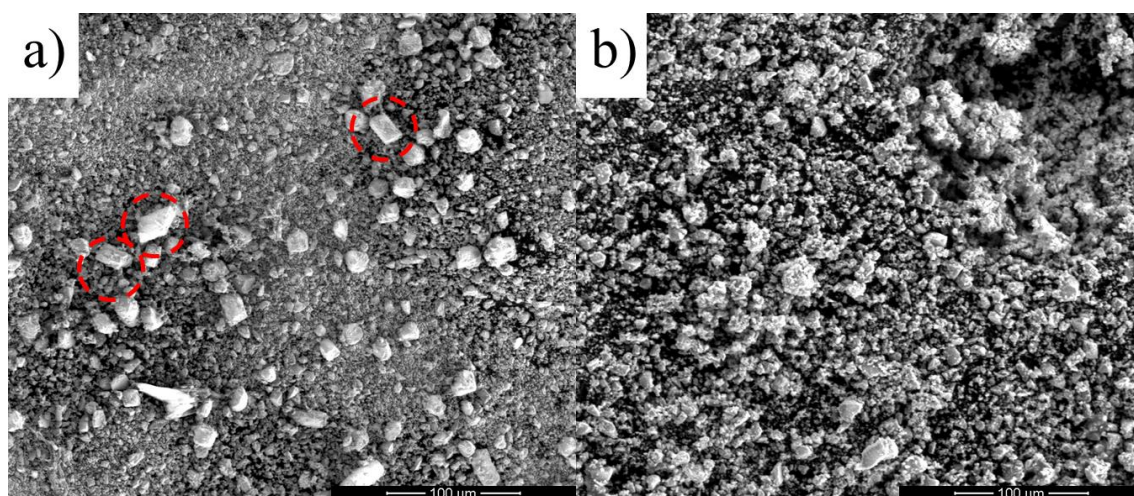


Figura 5.2 - Micrografias dos pós de vidro convencional (a) e bioativo (b).
Círculos vermelhos indicam partículas com razão de aspecto se afastando do valor unitário.

5.1.2 Monofilamentos de vidro

Figura 5.3a e Figura 5.3b são curvas de TGA dos monofilamentos de VC e VB, respectivamente. Qualquer quantificação de resíduo e variação de massa seria imprecisa, pois as fibras são leves e possivelmente são movidas pela vazão de gás inerte na panela rasa utilizada, influenciando o formato da curva obtida. Porém, o ensaio comprova a estabilidade térmica dos vidros em até 800°C, temperatura acima das temperaturas de processamento dos compósitos. É possível que a pequena redução de massa observada para os monofilamentos esteja relacionada à decomposição dos materiais de revestimento, seja *sizing* no caso do VC, ou colágeno no caso do VB.

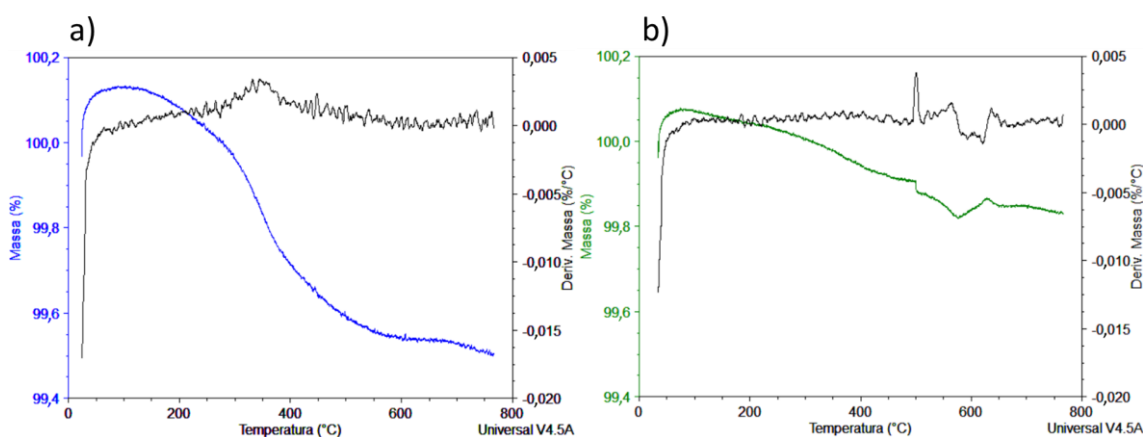


Figura 5.3 - Curvas de TGA dos monofilamentos de vidro convencional (a) e bioativo com colágeno (b).

A Figura 5.4 é a curva de TGA do colágeno em pó, utilizado como revestimento dos monofilamentos de VB. É possível notar decomposição em dois estágios, com temperaturas de máxima taxa de decomposição T_{dec} em 77,19 e 318,68°C. Na literatura [109,110], o primeiro estágio é atribuído à evaporação de água, enquanto o segundo estágio é associado à decomposição das macromoléculas do colágeno. Possíveis produtos da degradação térmica do colágeno incluem monóxido de carbono, óxido nítrico e compostos orgânicos como formaldeído, butadieno e benzeno [111]. Na atual investigação, o *coating* que reveste os monofilamentos de F18 não deve sofrer degradação excessiva nas temperaturas de processamento dos compósitos. Porém, a liberação de

água pode causar hidrólise na PCL, resultando em efeito negativo nas interfaces dos compósitos.

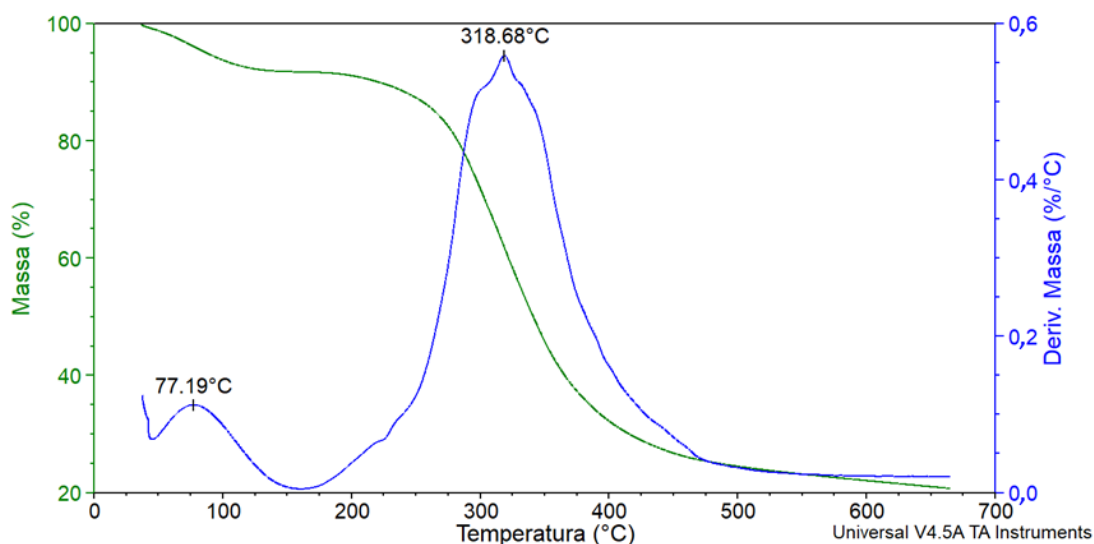


Figura 5.4 - Curva de TGA do colágeno utilizado como *coating*.

Thomason et al. [112] demonstraram que a degradação do *sizing* das fibras de vidro comerciais também pode afetar negativamente as propriedades dos compósitos. Porém, os autores caracterizaram *sizings* para fibras a serem incorporadas em PP e resina epóxi e comprovaram que esses materiais são termicamente estáveis a temperaturas abaixo de 200°C.

Segmentos de monofilamentos foram submetidos a ensaio de tração. As propriedades mecânicas das fibras de F18 até então não foram estudadas. Com esse tipo de investigação, é possível compreender as propriedades finais de compósitos contendo esse tipo de carga. Figura 5.5a, Figura 5.5b e Figura 5.5c mostram os valores de resistência na ruptura, módulo de elasticidade e deformação na ruptura dos monofilamentos, respectivamente. As curvas tensão-deformação, com retas típicas de materiais frágeis, estão no Apêndice A. A resistência média do VC, 1.923 MPa, é até quatro vezes maior em relação ao VB, 480-522 MPa. A resistência mecânica de fibras de vidro é função da uniformidade da superfície, sendo que defeitos superficiais tendem a fragilizar o material, atuando como concentradores de tensão. Outro fator que explica a resistência mecânica relativamente alta de fibras de vidro é sua estrutura interna,

incluindo a orientação de sua rede, introduzida durante a fiação [83,113,114]. O menor teor de formadores de rede, tal como visto em VBs, tende a gerar uma estrutura vítrea mais aberta e fraca [115]. Por exemplo, o Biovidro 45S5, vidro de alta bioatividade, tem 45% em massa de sílica [116], composto formador de rede, enquanto fibras de E-glass para aplicações gerais tem de 52 a 62% em massa [100]. O VB F18 pode ter de 43-52% em massa de sílica [16].

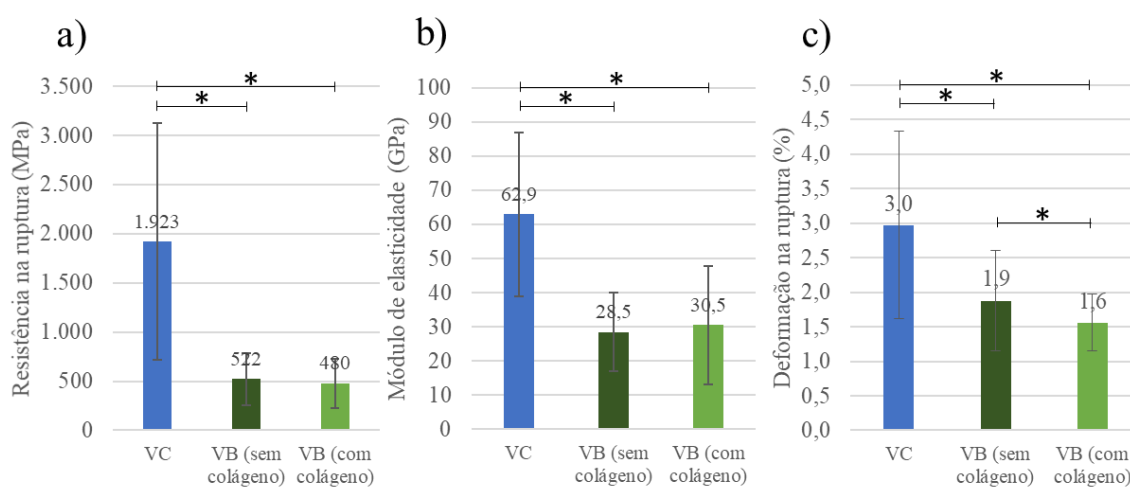


Figura 5.5 - Resistência na ruptura (a), módulo de elasticidade (b) e deformação na ruptura (c) dos monofilamentos de vidro convencional (VC) e bioativo (VB). * indica diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$).

Os valores médios de módulo de elasticidade e deformação na ruptura para VC são 62,9 GPa e 3,0%, respectivamente. Para VB, o módulo de elasticidade é de 28,5-30,5 GPa, enquanto a deformação na ruptura é de 1,6-1,9%. A rigidez reflete a ordem da estrutura do material, algo que tende a ser interrompido por modificadores de rede [113]. Além da presença de falhas superficiais, a baixa ductilidade de vidros é justificada pela falta de mecanismos de deformação plástica, tal como o movimento de discordâncias visto em metais cristalinos [117].

Observou-se tendência do VB produzido sem colágeno apresentar maior deformação na ruptura em relação ao material com colágeno. Porém, devido ao desvio padrão, é possível que essa diferença seja desprezível. Os grandes

desvios padrões obtidos vêm do fato que as propriedades dos vidros são altamente sensíveis à presença de defeitos superficiais [113,114]. A presença de falhas e irregularidades nas fibras tende a aumentar a variabilidade dos resultados de resistência à tração e módulo de elasticidade de fibras submetidas a ensaios de tração [118].

As diferenças de resistência na ruptura e módulo de elasticidade dos VBs com e sem colágeno não foram estatisticamente significativos. É possível que o efeito do colágeno seja significativo apenas para ensaios realizados vários dias após a manufatura, quando o material não revestido apresenta maior degradação devido ao contato com o ar úmido. O colágeno é um material biocompatível, de natureza osteocondutiva, que pode até mesmo promover melhor ancoragem do implante no local a ser regenerado, além de impedir que o corpo humano tenha reações de corpo estranho [119].

Como discutem Clyne e Hull [120], a resistência à tração de materiais frágeis é dependente do tamanho e orientação da maior falha encontrada no material, geralmente em sua superfície. Essas falhas, presentes ao longo do comprimento da fibra, geram variações nos resultados de resistência mecânica obtidos para um conjunto de monofilamentos. A análise de Weibull é uma ferramenta para estudar essa variabilidade. Para isso, torna-se útil traçar gráficos envolvendo a probabilidade S de cada monofilamento sobreviver ao carregamento *versus* o logaritmo natural de sua resistência à tração σ_{fibra} . O mesmo procedimento foi realizado por Pirhonen et al. [107], para investigar a resistência à tração de fibras de VB 13-93. Os N monofilamentos ensaiados foram classificados por resistência à tração, onde o monofilamento mais resistente recebeu classificação $j=1$, o segundo classificação $j=2$, e assim por diante. S_j é determinada pela Equação 5.1.

$$S_j = \frac{j}{N + 1} \quad 5.1$$

Figura 5.6a, Figura 5.6b e Figura 5.6c mostram os diagramas de Weibull, $\ln(\ln(1/S_j))$ *versus* $\ln(\sigma_{\text{fibra}})$, para VC, VB sem colágeno e VB com colágeno, respectivamente. O comportamento linear obtido indica que os dados se

aproximam da distribuição de Weibull. O gradiente da reta é o módulo de Weibull m_{Weibull} . Os valores encontrados para cada tipo de monofilamento foram similares, variando entre 1,6 e 2,2.

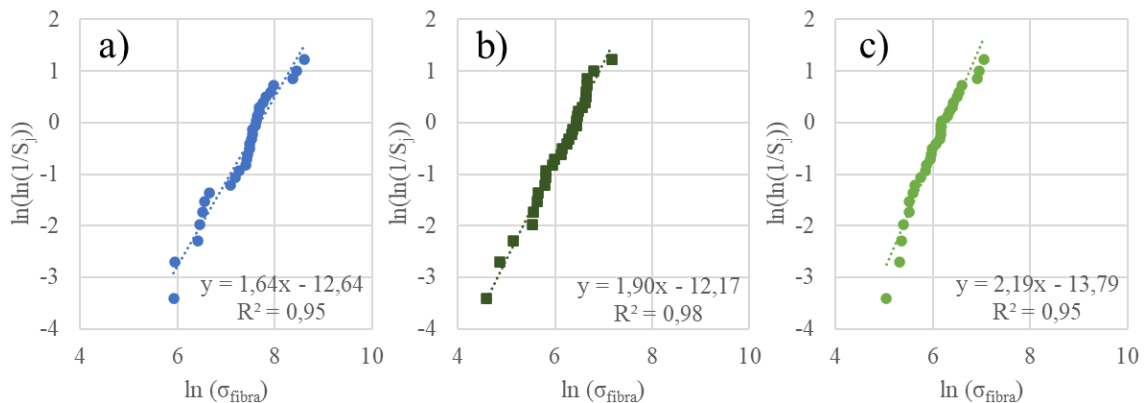


Figura 5.6 - Diagrama de Weibull do vidro convencional (a) e bioativo sem (b) e com colágeno (c). O módulo de Weibull m_{Weibull} , utilizado para estudar a variabilidade de resultados, é determinado pelo gradiente das retas.

Materiais cerâmicos geralmente apresentam m_{Weibull} entre 2 e 10. Quanto menor este valor, maior a incerteza sobre a resistência da fibra. Houve grande variabilidade de resultados na atual investigação, o que indica que a fratura dos monofilamentos ocorre em defeitos não distribuídos uniformemente ao longo do comprimento dos monofilamentos. Um compósito polimérico contendo um feixe composto por esses monofilamentos terá regiões de fratura de fibra distribuídas aleatoriamente, e não concentradas, algo vantajoso para a tenacidade do material. Um feixe com monofilamentos com pouca variabilidade de resistência tende a sofrer falha catastrófica, onde todos os monofilamentos rompem ao mesmo tempo [120]. Porém, com a grande variação de resistência entre monofilamentos, espera-se que o feixe composto por esses monofilamentos apresente menor resistência à tração, como demonstrado por Coleman [121]. O desvio padrão observado para o VC pode ser atribuído à manipulação e falta de controle das condições de armazenamento dos monofilamentos, caso propício à introdução de falhas.

No caso dos VBs, acrescenta-se o efeito da infraestrutura laboratorial para produzir as fibras, com menor controle comparado a processos industriais, como descrito por Loewenstein [122]. No equipamento utilizado para produzir fibras de F18, não há absorção de vibrações, controle da temperatura e umidade ambientes, nem controle da temperatura das buchas fiadoras. Além disso, o vidro não é alimentado continuamente, e sim uma única vez, resultando em redução contínua da massa que tende a empurrar o fundido na parte inferior do cadinho através das buchas fiadoras. Isso altera a vazão de vidro, que é proporcional ao diâmetro da bucha e à altura de fundido sobre a bucha, e inversamente proporcional à viscosidade do fundido. Um oscilador mecânico, conhecido como *traverse*, também não foi empregado. Esse mecanismo movimenta a fibra para que ela pouse sobre o bobinador em diferentes posições e ângulos, facilitando a desbobinagem e evitando um excesso de monofilamentos sendo depositados uns sobre os outros. Por fim, o colágeno utilizado não deve apresentar as mesmas propriedades requeridas de um *sizing* aplicado na indústria. Esses exemplos de condições de processo podem justificar o baixo rendimento na obtenção de CFs, além da variabilidade de resultados observados para as propriedades mecânicas dos monofilamentos de VB.

Um total de 50 segmentos de cada monofilamento foi caracterizado por MO. Figura 5.7a, Figura 5.7b e Figura 5.7c mostram a medição de um segmento de monofilamento de VC e VB, sem e com colágeno, respectivamente. Para as fibras convencionais, foi observado diâmetro de $16,29 \pm 1,74 \mu\text{m}$, valor próximo de $16 \mu\text{m}$, informado pelo fornecedor. Os monofilamentos bioativos sem e com colágeno são maiores, com $34,87 \pm 8,86$ e $35,79 \pm 13,18 \mu\text{m}$ de diâmetro, respectivamente. A diferença de diâmetro entre os monofilamentos bioativos com e sem colágeno não é estatisticamente significativa.

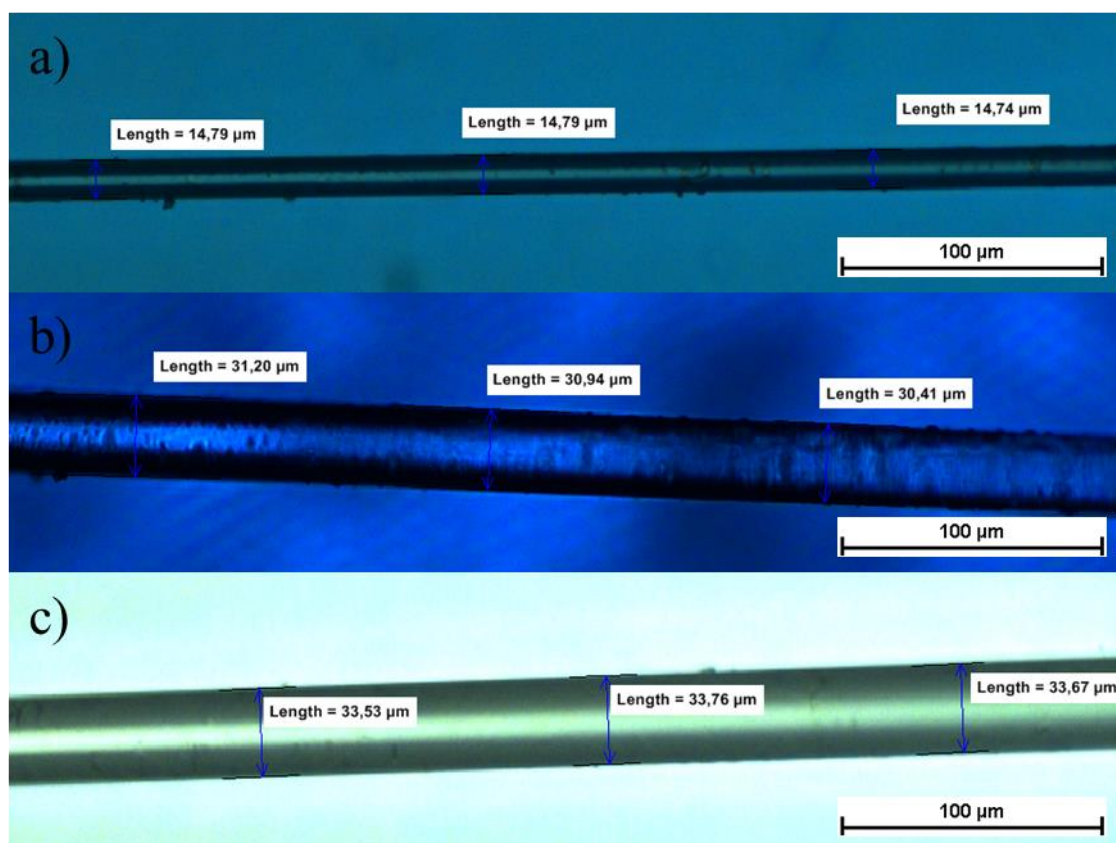


Figura 5.7 - Micrografias dos monofilamentos de vidro convencional (a) e bioativo sem (b) e com colágeno (c).

A aplicação do colágeno não teve efeito significativo nas dimensões dos monofilamentos. Por meio de micrografias de MEV, Souza [99] estimou que esse *coating* tem aproximadamente 50 nm de espessura. A autora obteve diâmetros menores de monofilamentos ao aumentar a velocidade de puxamento ou ao diminuir o diâmetro das buchas fiadoras, modificação que permite processamento com fundidos menos viscosos. Na atual investigação, buscou-se obter monofilamentos de diâmetro entre 25 e 40 μm , dois tamanhos de fibra que geraram mantas de fácil manipulação e alta bioatividade, como comprovou Souza [99]. Mais uma vez, as condições de processamento em ambiente laboratorial mencionados anteriormente podem justificar o grande desvio padrão das medidas dos monofilamentos de VB. A Figura 5.8 mostra regiões que indicam instabilidade no processo.

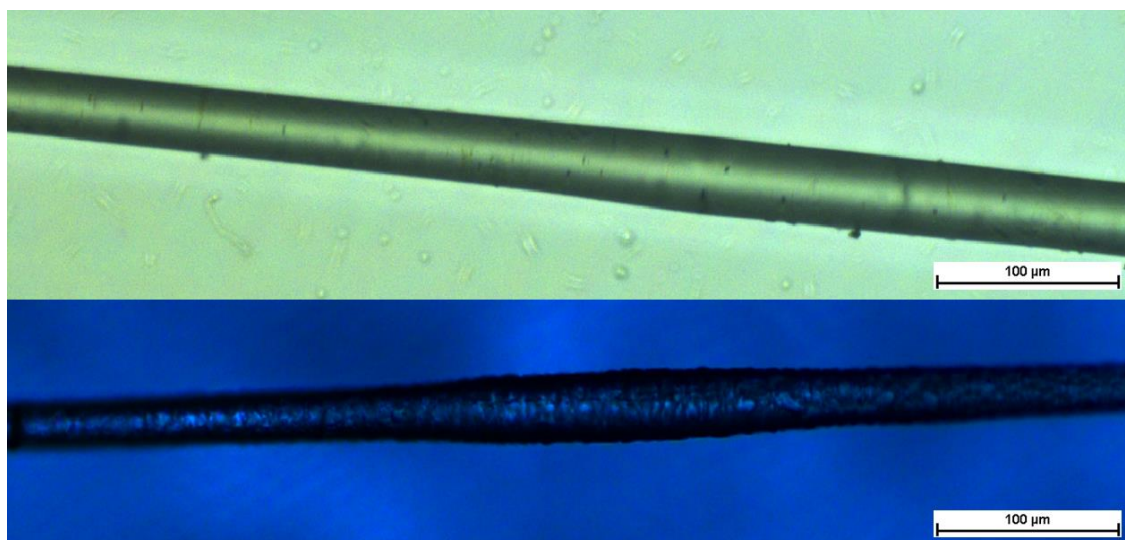
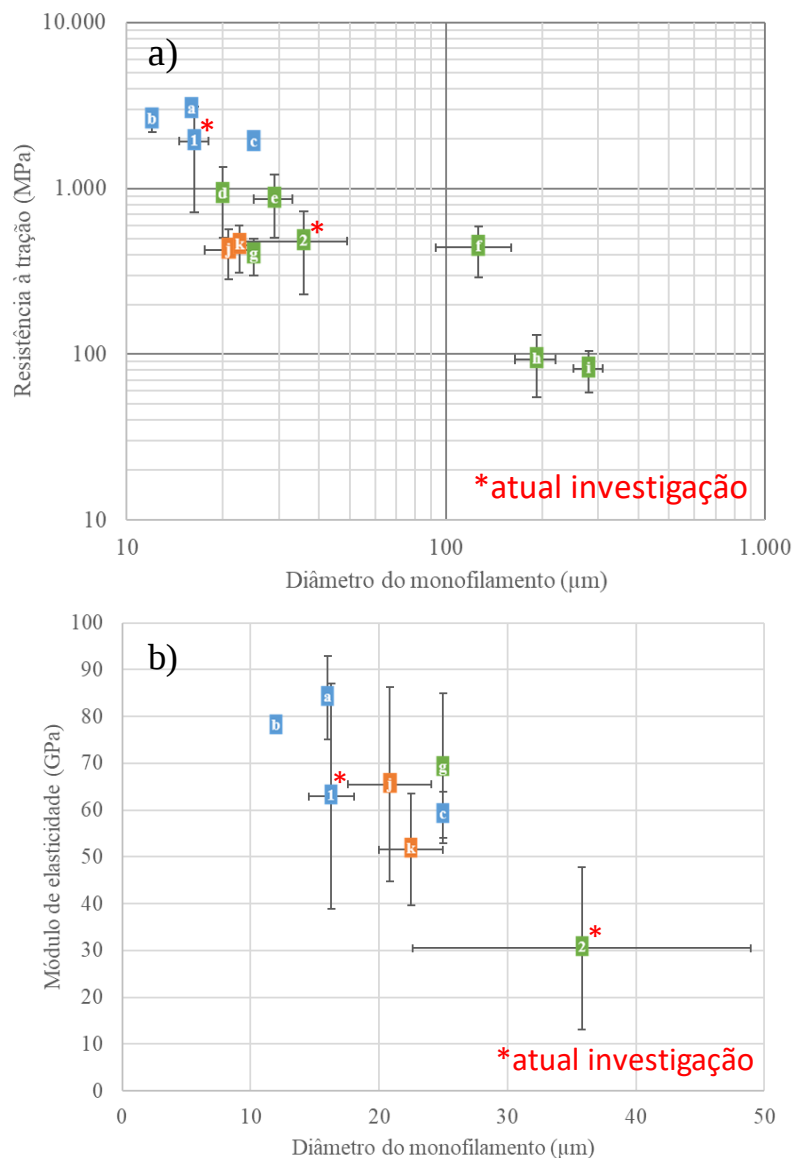


Figura 5.8 - Variações dimensionais nos monofilamentos de vidro bioativo com colágeno.

Figura 5.9a e Figura 5.9b mostram, respectivamente, uma comparação entre os valores encontrados de resistência à tração e módulo de elasticidade *versus* diâmetro dos monofilamentos nessa investigação com valores extraídos da literatura, obtidos em condições de caracterização similares para o estudo de fibras de vidro. Marcadores em azul se referem a vidros não bioativos, enquanto marcadores em verde e laranja se referem a vidros bioativos e apenas bioabsorvíveis (VBA), respectivamente. Como esperado, materiais não bioativos tendem a ser mais rígidos e, especialmente, mais resistentes. Mesmo sendo um dos VBs mais importantes, existem poucos estudos nos quais o Biovidro 45S5 é ensaiado na forma de monofilamento tal como na atual investigação. É possível que esse fato reflita a dificuldade de se obter fibras de diversas composições de VBs, já que esses materiais têm alto teor de modificadores de rede, e por isso tendem a cristalizar durante processos de conformação [123]. Na literatura, também foram encontradas caracterizações similares dos VBs 13-93 e S520, de composições $53\text{SiO}_2\text{--}6\text{Na}_2\text{O--}20\text{CaO--}4\text{P}_2\text{O}_5\text{--}12\text{K}_2\text{O--}5\text{MgO}$ [107] e $47\text{SiO}_2\text{--}19\text{Na}_2\text{O--}15\text{CaO--}9\text{P}_2\text{O}_5\text{--}10\text{K}_2\text{O}$ (porcentagem mássica) [124], respectivamente.



- | | |
|---|--|
| 1 E-glass (atual investigação) | 2 VB F18 com colágeno (atual investigação) |
| a S2 (Yazici [125]) | b E-glass (Pardini e Manhani [126]) |
| c E-glass (Parsons et al. [127]) | d VB S520 (Clupper et al. [124]) |
| e VB 13-93 (Pirhonen et al. [107]) | f VB 13-93 (Pirhonen et al. [107]) |
| g VB 45S5 (Parsons et al. [127]) | h VB 45S5 (Diego, Coleman e Hench [128]) |
| i VB 45S5 (Diego, Coleman e Hench [128]) | j VBA CorGlaes® Pure 107 (Colquhohn et al. [129]) |
| k VBA 80,90P ₂ O ₅ -1,77Na ₂ O-12,78CaO-4,55Fe ₂ O ₃ (porcentagem mássica) (Ahmed et al. [130]) | |

Figura 5.9 - Resistência à tração (a) e módulo de elasticidade (b) *versus* diâmetro de monofilamentos de vidro. Inclui valores encontrados na atual investigação e na literatura.

Na atual investigação, foram produzidas fibras de VB com resistência próxima da obtida por Parsons et al. [127] para Biovidro 45S5 (valores médios em torno de 500 MPa para F18 *versus* 400 MPa para 45S5), ainda que a rigidez tenha sido menor (valores médios em torno de 30 GPa para F18 *versus* 69 GPa para 45S5). Diego, Coleman e Hench [128] também obtiveram fibras de Biovidro 45S5, mas de diâmetros maiores, resultando em pior desempenho mecânico (82-93 MPa de resistência à tração). Maiores resistências foram observadas para as fibras finas de 13-93 de Pirhonen et al. [107] (entre 441 e 862 MPa), e para as fibras de S520 de Clupper et al [124] (925 MPa). É possível que o revestimento utilizado na produção de fibras de F18 não seja eficiente para proteger o material contra umidade. Sabe-se que umidade pode prejudicar o desempenho de fibras de vidro, sendo que moléculas de água contribuem para a quebra de ligações da rede vítrea, resultando na introdução de defeitos na superfície da fibra [131].

Nota-se que monofilamentos mais finos tendem a ser mais resistentes. Figura 5.10a e Figura 5.10b são gráficos de resistência na ruptura *versus* diâmetro de fibra para VC e VB, respectivamente. Principalmente para o material bioativo com colágeno, percebe-se leve comportamento exponencial de aumento de resistência com a diminuição do diâmetro. O fenômeno pode ser atribuído às menores dimensões das fibras, que limitam o número e tamanho de defeitos superficiais que podem ser introduzidos no material [14].

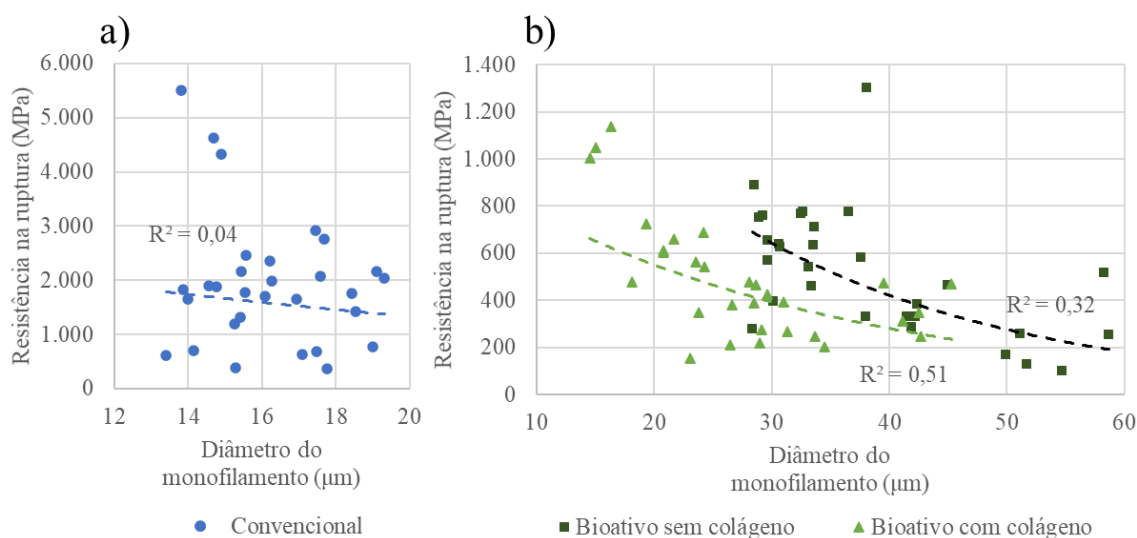


Figura 5.10 - Resistência na ruptura *versus* diâmetro para monofilamentos de vidro convencional (a) e bioativo sem e com colágeno (b), mostrando leve tendência de maior resistência no caso de fibras de menor diâmetro.

5.1.3 Feixes de fibras de vidro

Além de não representarem fração mássica significativa, os monofilamentos de VB não teriam resistência para suportar o processo de impregnação via extrusão. Por isso, foi necessário compor um feixe de fibras a partir desses monofilamentos. O cadinho utilizado durante fiação possui apenas dois furos, resultando em feixe de apenas dois monofilamentos. Extraíndo conjuntos de filamentos de diferentes partes da bobina, foi possível obter segmentos de feixes de comprimento equivalente à circunferência da bobina: cerca de 70 cm. A união entre monofilamentos e entre segmentos de feixe foi realizada com solução de 16% m/v de PCL em ácido acético. Essa concentração apresentou um balanço de efeito adesivo e facilidade na manipulação. Apenas o VB revestido com colágeno foi utilizado para compor os feixes.

A Figura 5.11 ilustra o processo de formação do feixe de fibras bioativas. Conjuntos de monofilamentos foram introduzidos através de um curto capilar de vidro como método para controlar o número de monofilamentos e diâmetro do feixe. A partir da massa de um comprimento conhecido de feixe, do valor de

densidade do F18, $2,60 \text{ g/cm}^3$ como informado por Souza [99], e do diâmetro médio do monofilamento, determinado em 5.1.2, estima-se que os feixes bioativos utilizados são compostos de cerca de 260 monofilamentos. Pelo mesmo método, estima-se que o feixe convencional tem aproximadamente 620 monofilamentos. No caso, foi utilizada densidade de $2,5 \text{ g/cm}^3$ [132]. Foi encontrado um número aproximado de monofilamentos por meio de contagem em MO.



Figura 5.11 - Fabricação de feixe de vidro bioativo por meio de aplicação manual de solução de PCL.

Obtido o conjunto de monofilamentos, solução de PCL foi aplicada manualmente, em movimentos que torciam os monofilamentos, na tentativa de ter a solução penetrando entre os monofilamentos e os revestindo. Por fim, a solução foi aplicada nas extremidades dos segmentos de feixe para formar um feixe maior, de comprimento mais apropriado para o processo de extrusão. Após secagem em ar, notou-se que a solução de PCL trouxe rigidez ao feixe bioativo, reduzindo a mobilidade dos monofilamentos.

O feixe bioativo resultante apresentou seção transversal aproximadamente circular de $0,32 \pm 0,07 \text{ mm}$ de diâmetro. Para comparação, o feixe de VC tem forma de fita com cerca de 1 mm de largura e $0,15 \text{ mm}$ de

espessura, porém, como os monofilamentos têm mobilidade, a seção transversal do feixe pode ser alterada. Assume-se que, na matriz de recobrimento, a configuração do feixe é modificada pelo fluxo de PCL, ganhando uma geometria de seção transversal mais próxima de um círculo. Por meio de algoritmos matemáticos, tais como os utilizados em Packomania [133], estima-se que 620 monofilamentos de 16 μm de VC podem ser compactados em um círculo de 0,43 mm de diâmetro.

Os feixes de fibras foram submetidos a ensaio de tração. O material de VC foi fixado em garra tipo *capstan*, apropriada para a caracterização de feixes. Devido ao curto comprimento disponível, o material bioativo foi fixado em garra pneumática, com superfícies planas emborrachadas para prevenir escorregamentos. Figura 5.12a, Figura 5.12b e Figura 5.12c mostram os valores de resistência na ruptura, módulo de elasticidade e deformação na ruptura dos feixes de fibras, respectivamente. As curvas tensão-deformação estão no Apêndice B. O ensaio com feixes de VC resulta em curvas típicas de material frágil, com comportamento linear e abrupta queda no limite de resistência. No caso do feixe de VB, a queda ocorre aos poucos, sem qualquer degrau, devido à presença de PCL. Ainda assim, a ruptura foi considerada o ponto de maior resistência do material, ao final do regime linear. O VC apresenta, em média, 2.253 MPa de resistência na ruptura, 4,3 GPa de módulo de elasticidade e 58,5% de deformação na ruptura. Os valores encontrados para VB foram 310 MPa, 24,8 GPa e 2,4%, respectivamente.

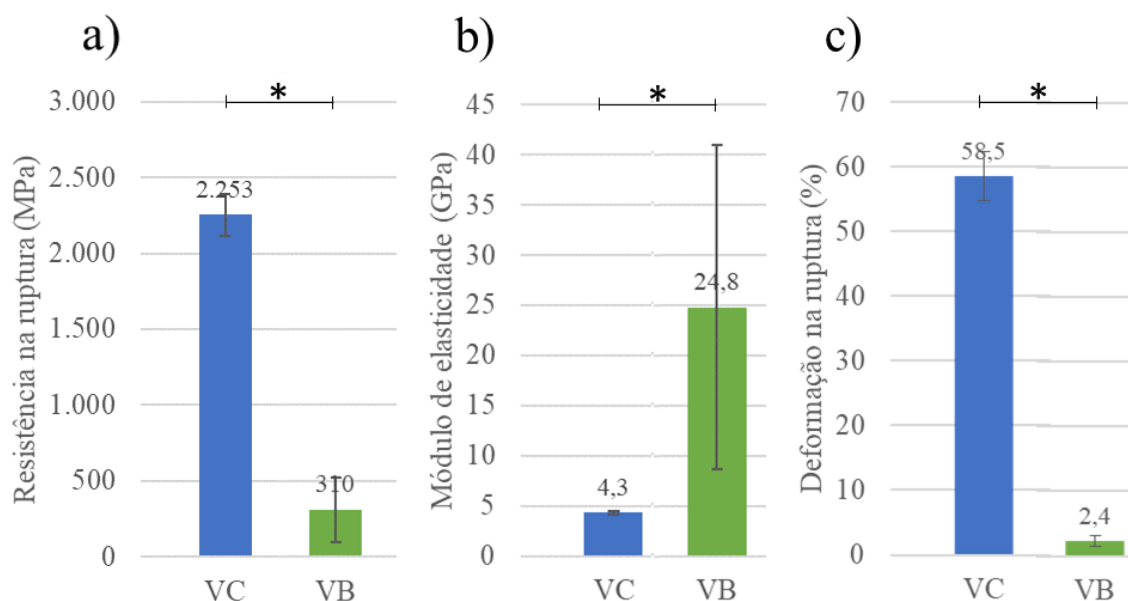


Figura 5.12 - Resistência na ruptura (a), módulo de elasticidade (b) e deformação na ruptura (c) dos feixes de fibras de vidro convencional (VC) e bioativo (VB). * indica diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$).

Em média, o feixe de VB tem 13,7% da resistência do feixe de VC e, como sugere a percepção durante manuseio, é 5,7 vezes mais rígido. Porém, é importante salientar que esses feixes contêm diferentes números de monofilamentos, sendo que os monofilamentos bioativos são de maior diâmetro. As pobres propriedades mecânicas indicam que o procedimento de confecção do feixe de VB deve ser aprimorado. A manipulação pode introduzir defeitos nas fibras bioativas, prejudicando suas propriedades mecânicas. Como descrito na próxima subseção, as propriedades do feixe de VB impossibilitam a estabilidade do processo de recobrimento via extrusão e, conseqüentemente, a obtenção de longos comprimentos de filamento. Por isso, não foi possível realizar a impressão 3D de compósitos contendo CFs bioativas.

5.2 Extrusão

Moldagem por extrusão foi aplicada para a obtenção de compósitos poliméricos, com diferentes cargas de vidro, na forma de filamento que pode ser

alimentado em um equipamento de FFF. A incorporação de VB em PCL tem como objetivo prover bioatividade ao material aplicado à Engenharia de Tecidos. O desempenho mecânico do compósito pode ser ajustado em função do formato e teor da segunda fase. Essa possibilidade de *design* é importante, uma vez que tecidos vivos apresentam uma faixa de propriedades mecânicas, dependendo de sua composição e região do corpo. Por exemplo, ossos são constituídos de tecido esponjoso em seu interior, e tecido compacto, de desempenho mecânico relativamente alto, em seu exterior [134]. A incorporação de cargas de VB na forma de CFs pode ser um método para obter materiais com comportamento mecânico similar ao dos tecidos vivos mais resistentes.

Por outro lado, compósitos com CFs bioativas revestidas com polímero podem ter maior tempo de indução do efeito bioativo, uma vez que a matriz primeiro deve degradar para que a superfície do material bioativo seja exposta ao ambiente fisiológico. Para acelerar a resposta bioativa, a matriz utilizada como revestimento pode conter cargas bioativas descontínuas como SFs ou pó. Assim, é importante compreender as propriedades de compósitos bioativos com esses diferentes formatos de carga, inclusive com a combinação desses, tal como um compósito bioativo com CFs revestidas de PCL com SFs. Por exemplo, durante a FFF, a presença de cargas descontínuas pode prejudicar a coalescência entre linhas de preenchimento adjacentes e, conseqüentemente, o desempenho mecânico do impresso, sendo então algo que deve ser estudado. Para fins comparativos, as propriedades de compósitos contendo cargas descontínuas de VC também serão estudadas.

Nessa investigação, uma ferramenta tipo cruzeta, comumente empregada no recobrimento de fios e cabos, foi confeccionada para a produção de filamento de impressão 3D contendo feixe de CFs de vidro em seu interior. A Figura 5.13 apresenta fotografias do processo. O código QR leva ao vídeo do processo. A rotação da rosca e as temperaturas de processamento foram ajustadas para os menores valores e sofreram incrementos até a obtenção de um filamento de PCL CCF adequado. Temperaturas relativamente baixas resultam em recobrimento não uniforme e instabilidade na extrusão, já que a maior viscosidade do polímero requer grande torque da extrusora. Após a definição dos parâmetros da

extrusora, a velocidade dos rolos de puxamento foi ajustada para obtenção de diâmetros médios de filamento de $1,75 \pm 0,05$ mm. Durante o processamento, observou-se torque estabilizado com valor em torno de 36 Nm.

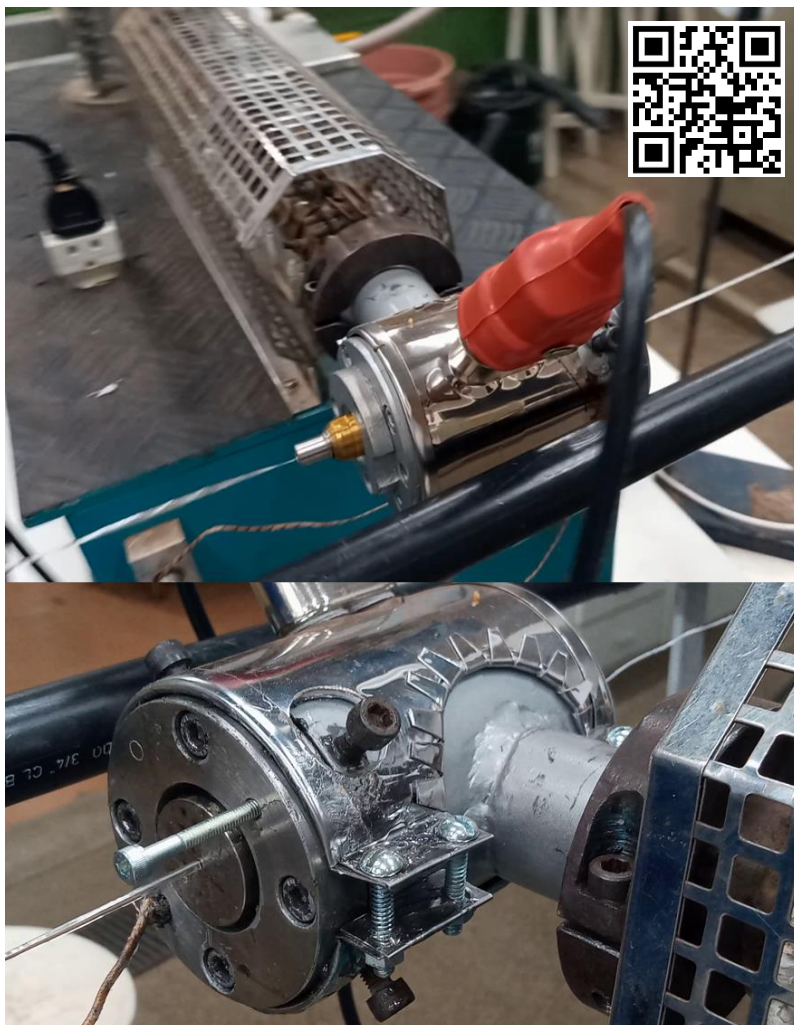


Figura 5.13 - Recobrimento de feixe de fibras de vidro via extrusão.

Não foi possível estabilizar o processo utilizando o feixe de VB criado. É possível que a PCL utilizada, com T_m próxima de 60°C conforme informado pelo fabricante [135], tenha fundido mesmo com o curto tempo de residência na matriz de recobrimento, perdendo sua função como aglutinante dos monofilamentos. Além disso, devido ao pequeno número de monofilamentos, o feixe pode não ser resistente o suficiente para suportar o atrito e tensão na matriz de recobrimento, resultando em ruptura. Porém, ao aplicar solução de PCL em um maior número

de monofilamentos, o diâmetro do feixe resultante é muito grande para passar através do furo na ponta do cone, na parte interna da matriz. Além disso, as uniões entre segmentos de feixe são pontos de fragilidade, pois a solução de PCL não oferece adequada resistência. Logo, apenas pequenos segmentos de feixe bioativo puderam ser revestidos, e ainda assim com dificuldade. Por esse motivo, as formulações PCL BCF e PCL HYB só foram caracterizadas por técnicas que requerem pequena massa amostral, e não passaram pelo processo de impressão.

Uma possível solução para obter feixes de VB mais adequados para o processo de revestimento proposto é realizar a fiação com um maior número de buchas. O feixe resultante teria um maior número de monofilamentos, tornando-o mais resistente, e estes monofilamentos teriam mobilidade para assumirem uma configuração de seção transversal mais compactada, capaz de atravessar o cone interno da matriz de revestimento com maior facilidade. Além disso, não haveria necessidade de unir segmentos de feixe, que representam pontos de fragilidade. Para referência, em indústrias de CFs de vidro não bioativo, usualmente são utilizadas 200 buchas, ou ainda números múltiplos de 200, chegando a 4.000 ou mais [122].

O feixe de fibras de vidro auxilia no suporte do extrudado. Sem o feixe, não foi possível extrudar filamentos de PCL e PCL com cargas descontínuas utilizando os mesmos parâmetros e equipamento. Isso ocorreu porque o polímero ainda apresentava forte comportamento de líquido viscoso na saída da matriz, impossibilitando o puxamento pelos rolos. A redução das temperaturas de processamento foi o método escolhido para solucionar esse problema. Porém, isso elevou a viscosidade do polímero, gerando torque próximo do limite da extrusora. Como resultado, notou-se grandes variações dimensionais nos filamentos obtidos.

Por isso, formulações de PCL e PCL com cargas descontínuas foram produzidas em extrusora dupla-roscas, onde foi possível utilizar menores temperaturas. Como esse equipamento opera a maiores rotações, foi necessário utilizar água para o resfriamento, uma vez que o filamento extrudado deve ter rigidez suficiente para resistir à pressão dos rolos puxadores. A extrusão dos

compósitos com cargas descontínuas só foi estável a temperaturas superiores em relação ao polímero puro, já que, possivelmente, a incorporação de segunda fase resulta em aumento de viscosidade.

5.3 Caracterização dos filamentos

Ao comparar as massas de um mesmo comprimento de filamento e de feixe de fibras, é possível estimar que a fração de vidro no filamento de PCL CCF é de aproximadamente 12,5% em massa. Esse valor foi confirmado por meio de TGA, tal como discutido posteriormente, na subseção 5.3.3. A mesma fração foi considerada para as formulações com cargas descontínuas, assim como para definir a quantidade de carga descontínua a ser incorporada na matriz da formulação PCL HYB. Sabendo a fração mássica de carga da formulação PCL CCF, a densidade do E-glass, e considerando $1,15 \text{ g/cm}^3$ como densidade da PCL, tal como informado pelo fabricante [135], é possível determinar que esse filamento apresenta 6,2% em volume de segunda fase.

A Figura 5.14 mostra micrografias da seção transversal do filamento de PCL CCF. Nota-se algum desvio de circularidade do filamento, assim como de concentricidade do feixe de fibras em relação ao polímero. Ao estudar o processo de revestimento de fios via extrusão, Cirak [136] notou melhor alinhamento das seções transversais das duas fases com o aumento de velocidade de puxamento e viscosidade do fundido polimérico, possivelmente devido ao maior carregamento de tração sofrido pela fibra e à maior resistência do polímero em relação aos desvios de posição do feixe, respectivamente.

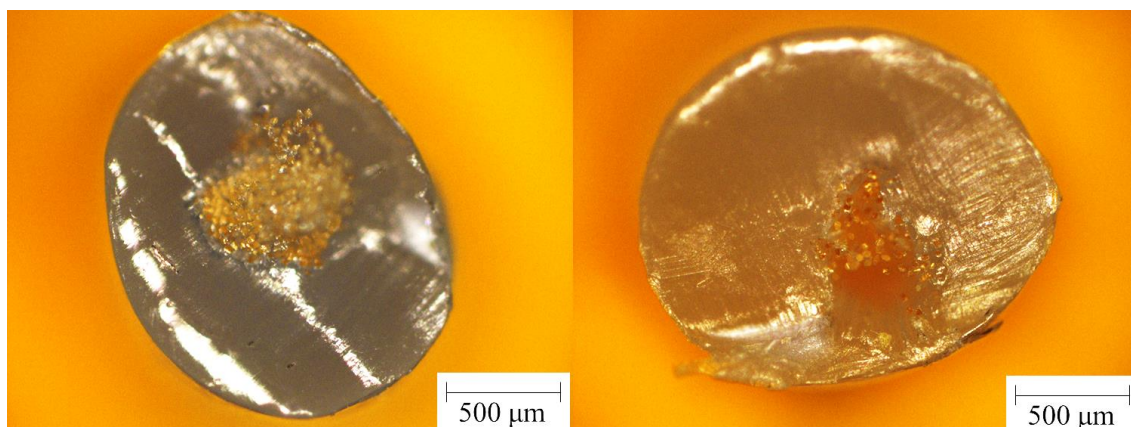


Figura 5.14 - Seção transversal do filamento de PCL CCF.

O feixe de fibras de VC originalmente tem seção transversal na forma de fita, mas, como esperado, na matriz de recobrimento, a configuração desse feixe é modificada pelo fluxo de PCL, ganhando uma geometria mais próxima de um círculo. Foi observado também que a pressão e a viscosidade do polímero foram insuficientes para que a impregnação dos monofilamentos fosse realizada. Devido às condições adversas de molhabilidade, o polímero apenas serviu como camada externa do feixe, o que pode afetar negativamente propriedades mecânicas.

A impregnação do polímero entre as fibras de um feixe em uma matriz de extrusão do tipo cruzeta é favorecida pelo aumento do índice de fluidez e da temperatura do fundido, pois nessa condição de processamento há não apenas melhora da capacidade de penetração do fundido, mas também diminuição das tensões cisalhantes entre o fundido e a superfície das fibras, efetivamente diminuindo o tracionamento do feixe e consequentemente sua contração radial. Assim, com fibras mais afastadas entre si, existe mais espaço para o polímero fluir. Essa contração radial do feixe justifica a pior impregnação para maiores velocidades dos rolos puxadores e maiores pressões na matriz. Pressões moderadas, porém, favorecem a penetração do fundido. A impregnação também é favorecida por fundidos com menor tensão superficial em relação à fibra de vidro, resultando em melhor interface e refletindo em melhor resistência mecânica do compósito [137].

Yu et al. [138] notaram que a adequada impregnação resulta em melhores propriedades mecânicas de impressos obtidos a partir de filamentos extrudados de PLA com CFs de vidro. O recobrimento, não apenas do feixe, mas dos monofilamentos individuais, é favorecido pelo maior ângulo de contato total entre o feixe e os rolos impregnadores localizados antes da região de conformação da matriz de extrusão. A redução da velocidade de puxamento aumenta o tempo de residência, enquanto o aumento de temperatura aumenta a fluidez do fundido, ambas condições que melhoram a impregnação. Altas temperaturas, porém, podem causar degradação excessiva do polímero. Steene et al. [139] atribuem a dificuldade de impregnação ao *sizing* visto em feixes comerciais, que tem o efeito de dificultar o afastamento dos monofilamentos.

5.3.1 Diâmetro

Equipamentos de FFF comumente utilizam filamentos de 1,75 mm de diâmetro, mas não possuem qualquer sistema para compensar o fluxo de fundido quando existem desvios em relação a essa medida nominal. Filamentos excessivamente grandes são impossíveis de serem introduzidos na câmara de aquecimento do equipamento, enquanto filamentos de menor diâmetro são difíceis de serem arrastados pelos roletes da impressora 3D. Desvios dimensionais trazem pobre qualidade superficial, bloqueio do bico, vazios e/ou extrusão excessiva [140]. A medição dos filamentos obtidos é uma caracterização que pode dar evidências para justificar a qualidade dos impressos obtidos.

Os filamentos foram medidos com paquímetro digital em diferentes regiões ao longo do comprimento. As dimensões dos filamentos estão na Figura 5.15. A formulação nPCL, com diâmetro médio de 1,73 mm, é até 9% maior que as formulações com menores diâmetros, PCL CP, PCL BP e PCL CCF. O filamento PCL CSF, apesar de ter diâmetro médio menor, também tem maior variação dimensional, e por isso não tem diferença estatisticamente relevante em relação ao filamento nPCL. Não houve diferenças significantes entre os pares PCL CP/PCL BP e PCL CSF/PCL BSF. Devido à instabilidade do processo de

recobrimento das CFs bioativas, descrita em 5.2, não foram obtidos filamentos longos e uniformes de PCL BCF e PCL HYB, impossibilitando a FFF. Por isso, esses filamentos não foram medidos.

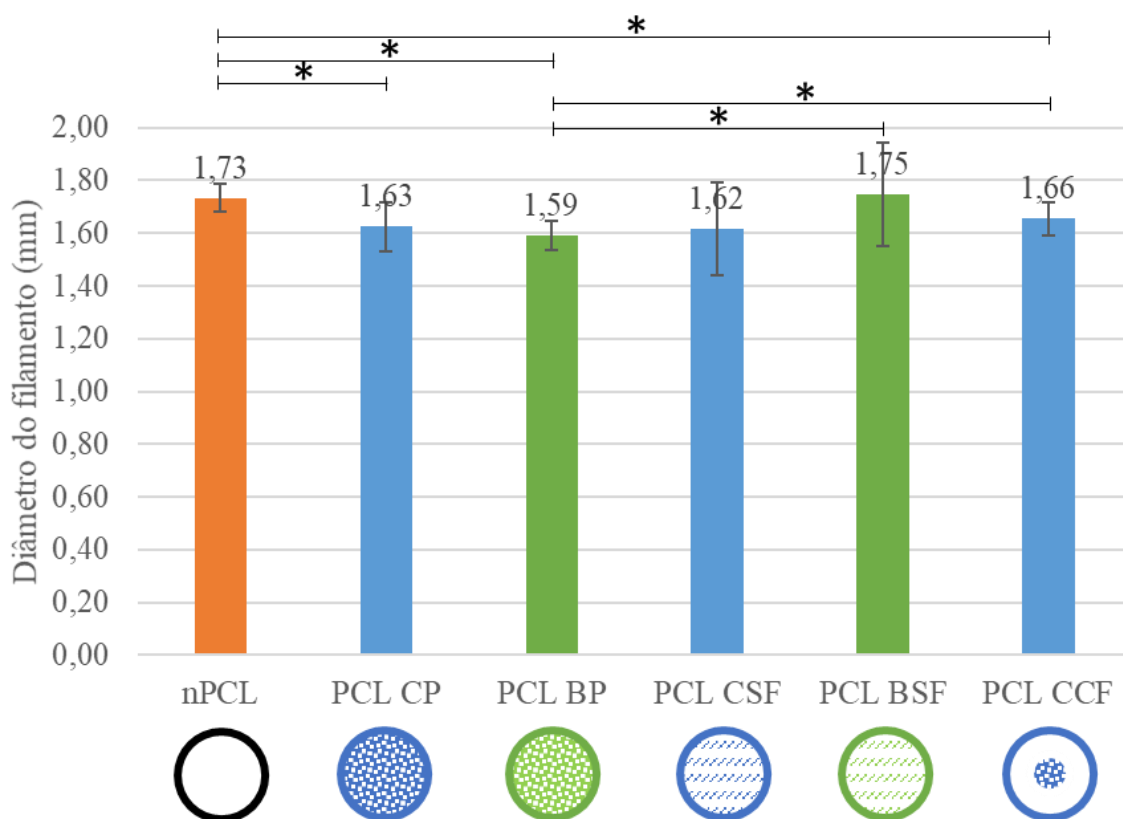


Figura 5.15 - Diâmetro dos filamentos. * indica diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$).

Para a maioria das formulações, por meio de medições com paquímetro em diversos pontos ao longo do comprimento do filamento, concluiu-se que foi possível obter extrudados sem grandes variações dimensionais que poderiam prejudicar a FFF e a qualidade do impresso. A formulação PCL BSF, porém, apresentou grande irregularidade, inclusive alcançando diâmetros acima das dimensões aceitas pela impressora 3D utilizada, impossibilitando a alimentação de grande parte do comprimento do filamento na etapa de MA dessa investigação. É possível que a presença de SFs aumentou excessivamente a viscosidade do fundido, de forma a gerar torque próximo ao limite da extrusora, tornando o processo instável. Esse aumento de viscosidade com a presença de

SFs foi verificado por meio de reometria de placas paralelas em regime permanente, subseção 5.3.4. A presença da carga também pode ter promovido o efeito de adesão-eskorregamento, ou *stick-slip*, tal como notaram Baldi, Briatico-Vangosa e Franceschini [141] durante investigação desse tipo de instabilidade de processo em matriz de polietileno (PE) de alta densidade. Cadeias poliméricas tendem a aderir em sólidos de alta energia superficial, como o interior de capilares metálicos. Porém, quando as tensões de cisalhamento ultrapassam um valor crítico, as macromoléculas eskorregam da superfície metálica, ou eskorregam das macromoléculas ainda aderidas, gerando oscilação de pressão [142]. O aumento de temperatura seria uma possível solução para ambos os casos, mas a falta de material disponível para alimentação na extrusora não permitiu que o problema fosse completamente sanado a tempo.

Outra hipótese é a variação dimensional como resultado da pobre homogeneização do material alimentado na extrusora. A formulação PCL CSF também apresentou grande desvio padrão. Na prática, notou-se dificuldade de misturar as SFs com os *pellets* de PCL por meio de tamboreamento manual, já que essas cargas tendem a formar aglomerados. Por isso, foi necessário realizar alimentação forçada e manual para essas formulações, o que prejudica o controle da fração de segunda fase da mistura. É possível que a aglomeração aconteça por causa da atração de van der Waals entre monofilamentos. Métodos para promover a dispersão das SFs incluem a melhora da interação fibra-polímero por meio da modificação da superfície da fibra com polímeros ou surfactantes. A mistura em solução ou fundido polimérico é outra alternativa, inclusive com ultrasonificação. Porém, o ultrassom tende a reduzir a razão de aspecto da fibra. Maiores taxa de cisalhamento e viscosidade de fundido têm o mesmo efeito. Outra possível melhoria é utilizar polímero em pó, em vez de *pellets*. Melhor homogeneização também pode ser obtida por meio de duas etapas de extrusão, onde a segunda etapa recebe os extrudados peletizados da primeira etapa. Como desvantagem, esse método deve resultar em um maior número de quebras de fibras. A pobre dispersão das cargas pode resultar em propriedades mecânicas indesejadas [143,144].

5.3.2 Razão de aspecto das fibras curtas

Figura 5.16a e Figura 5.16b são micrografias de MO das SFs, extraídas por meio de solubilização e filtragem a vácuo, dos filamentos PCL CSF e PCL BSF, respectivamente. O comprimento das fibras de VC é $297,87 \pm 160,64 \mu\text{m}$. Como esperado, as fibras de VB, com comprimento de $144,35 \pm 97,58 \mu\text{m}$, sofreram mais quebras, devido à menor resistência e maior diâmetro, vistos em 5.1.2. Baseado nos valores médios encontrados para comprimentos e diâmetros, a razão de aspecto (L/d) equivale a 18,29 e 4,03 para VC e VB, respectivamente. Após a extrusão, as SFs apresentaram comprimento cerca de 100 vezes menor em relação ao comprimento original de 2 cm.

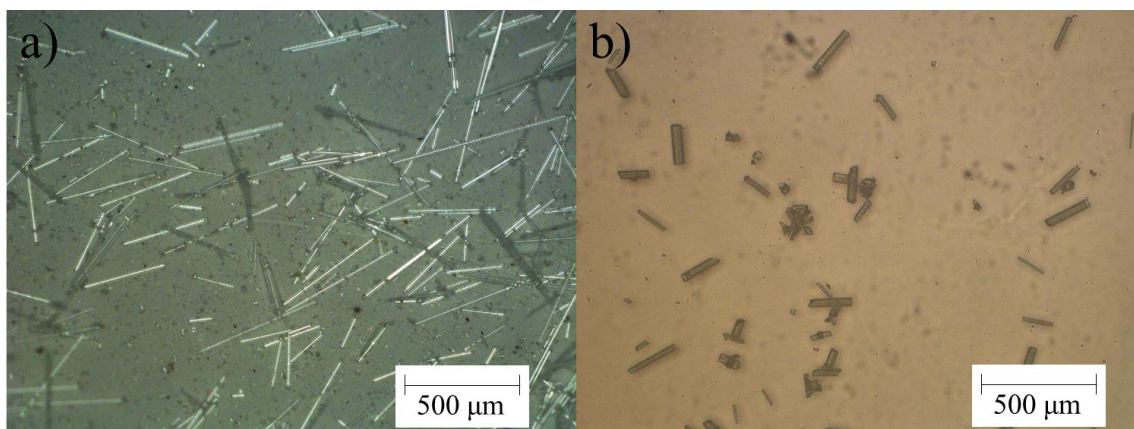


Figura 5.16 - Micrografias das fibras curtas de vidro convencional (a) e bioativo (b) após extrusão e filtragem.

Figura 5.17a e Figura 5.17b são histogramas que mostram a distribuição dos tamanhos das SFs pós-extrusão. A maior parte das fibras de VB tem 50-100 μm de comprimento. O processamento faz com que a distribuição se concentre em populações de menor tamanho. Em comparação, as medidas das fibras de VC parecem mais diversas, sendo que grande parte tem entre 50 e 400 μm de comprimento. O VC, por ser mais resistente e flexível, como visto em 5.1.2, tem maior capacidade de suportar o cisalhamento na extrusora.

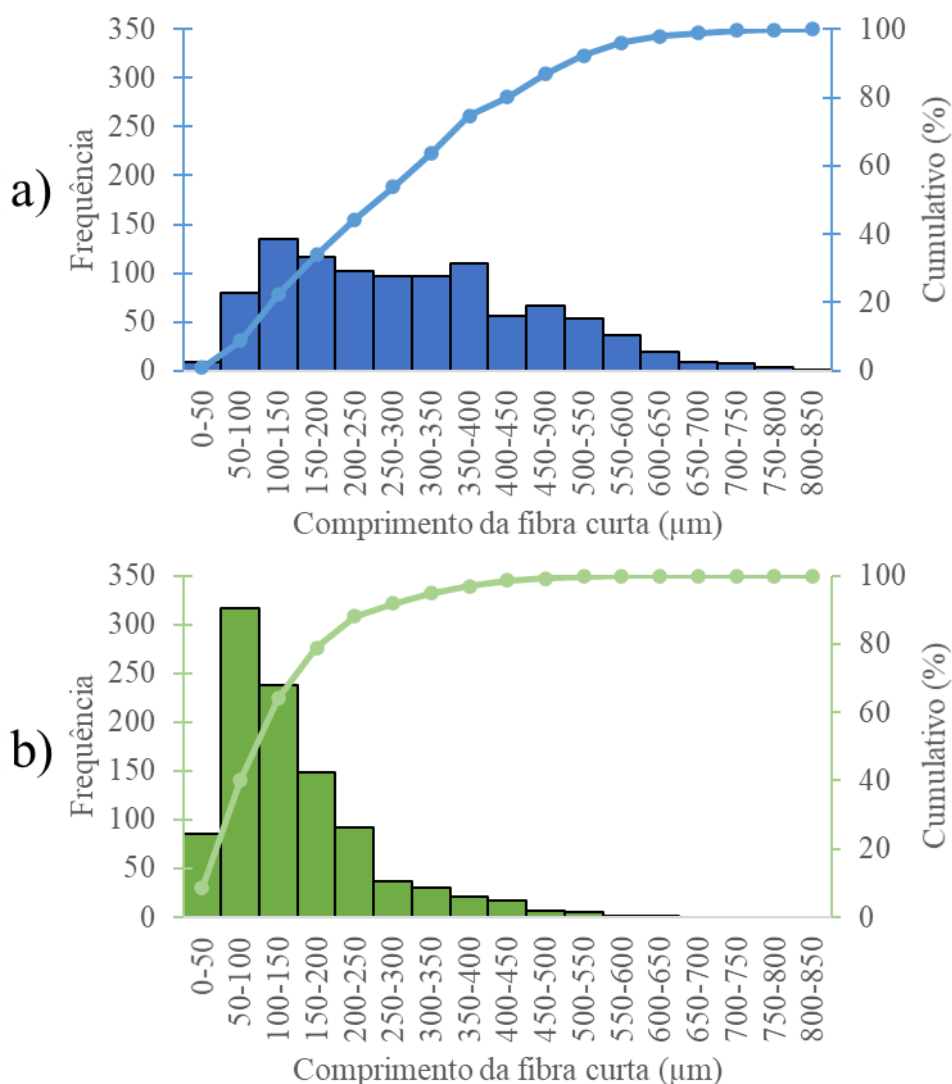


Figura 5.17 - Histograma da distribuição de comprimento das fibras curtas de vidro convencional (a) e bioativo (b) após extrusão e filtragem.

Sabe-se que o efeito reforçante das fibras é função da razão de aspecto, sendo que baixos valores limitam a transferência de esforços da matriz polimérica para a segunda fase, além de aumentar o número de locais propícios a propagação de trincas, uma vez que a ponta de SFs representam regiões de concentração de tensão. A quebra das fibras ocorre devido a interações fibra-fibra, interações entre fibra e superfícies metálicas do equipamento, e tensões de cisalhamento geradas pelo fundido. Quanto maior o teor de fibras na mistura a ser extrudada, maior a tendência de fibras interagindo entre si e quebrando [145]. O comprimento das SFs após extrusão tende a ser maior para o caso de

fundido mais fluido, e para rosca mais lenta e sem elementos de mistura, condição de menores taxas de cisalhamento [146]. Também é possível obter SFs maiores alimentando essas cargas nas últimas zonas da extrusora, diminuindo seu tempo de residência [147].

Para o caso ideal de perfeita ligação entre matriz e uma única fibra alinhada ao carregamento de tração σ , tensões de cisalhamento são criadas na interface entre as fases conforme o compósito é tracionado. Isso ocorre porque os materiais possuem diferentes módulos de elasticidade, e por isso terão deformações diferentes. A transferência de esforços da matriz para a fibra ocorre por meio dessas tensões de cisalhamento. Próxima à extremidade da fibra, a matriz tem menos restrição para deformar. Porém, a deformação do polímero nos arredores do centro da fibra é prejudicada [148], situação similar ao esquema da Figura 5.18.

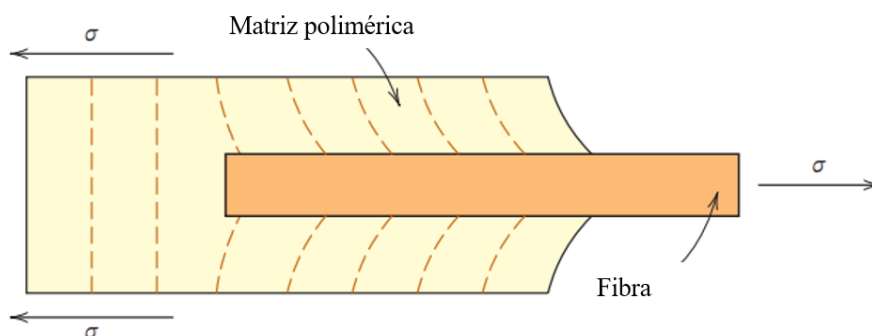


Figura 5.18 - Deformação da matriz polimérica envolvendo uma fibra [148].

Por isso, a tensão de tração sofrida pela fibra parte de zero em suas extremidades e aumenta sentido ao seu centro, chegando a uma máxima tensão dada pelo módulo de elasticidade da fibra e pela deformação do compósito. Essa máxima tensão, representando o potencial máximo de reforço da fibra, só é alcançada quando a fibra é maior que o chamado comprimento crítico l_c [148]. Fibras menores restringem o movimento da matriz tal como partículas, mas têm efeito reforçante inferior em relação a fibras de maior razão de aspecto [148,149]. A Equação 5.2 pode ser aplicada para estimar l_c :

$$l_c = \frac{\sigma_{fibra} \times d}{2 \times \tau_c} \quad 5.2$$

onde σ_{fibra} e d são a resistência à tração e diâmetro da fibra, respectivamente, e τ_c é a tensão de escoamento em cisalhamento da matriz ou a resistência à cisalhamento da interface fibra-matriz, o que for menor [148,149]. Em projetos, a resistência ao cisalhamento geralmente é considerada metade da resistência à tração [150]. O limite de escoamento em tração da PCL CAPA 6500 é 15 MPa, conforme informado pelo fabricante [135]. Considerando esse limite de escoamento, e as resistências à tração e os diâmetros dos monofilamentos apresentados na subseção 5.1.2, estima-se que l_c é 2.088 e 1.145 μm para VC e VB, respectivamente. Esses valores são maiores que os comprimentos das SFs pós-extrusão. A estimativa sugere que, nos compósitos com SFs obtidos, a transferência de esforços da matriz para a fase dispersa seja prejudicada devido ao pequeno comprimento dessas cargas. A baixa resistência ao cisalhamento da PCL requer que as fibras sejam longas para que alcancem seu potencial como carga reforçante.

Nota-se dificuldade de se obter SFs de vidro maiores que 1 mm por meio de extrusão. Grande parte das SFs de vidro dos compósitos extrudados de Rüppel et al. [151], de matriz de PP, tem 10-30 μm de comprimento, sendo o comprimento original 3 mm. Por sua vez, Assodeh et al. [152] utilizaram fibras de vidro de 350-450 μm de comprimento médio e observaram redução de até 13% após extrusão com PP. Wang et al. [153] realizaram moldagem por injeção a partir de *pellets* de PLA e fibra de vidro de 4 mm obtidos por extrusão e perceberam maiores populações de fibras com comprimentos menores que 600 μm . Thomason [154] só alcançou comprimentos médios maiores que 1 mm utilizando tecnologia de fibras longas. O autor realizou impregnação de feixe de fibras por meio de extrusão, utilizando matriz de PA 66, e então picotou o filamento obtido para obter *pellets* alongados de 12,5 mm de comprimento, que então foram alimentados em injetora.

O comprimento das SFs pode diminuir ainda mais durante a MA, devido ao cisalhamento sofrido pelo fundido no bico de impressão [155]. Sanchez et al.

[156] estimaram que, utilizando velocidade de cabeçote entre 50 e 70 mm/s, o fundido de ABS ou PLA pode sofrer taxas de cisalhamento de 1.000 s^{-1} no bico de impressão de 0,4 mm de diâmetro, mesma ordem de taxa observada na saída de extrusoras [157]. Porém, a diminuição do comprimento das fibras deve ser menor em FFF do que na extrusão. Isso porque a FFF submete o fundido a menores tempos de residência, além de já receber fibras menores, que são mais difíceis de quebrar [151]. Comumente, observa-se fibras de comprimento entre 50 e 300 μm em impressos obtidos por FFF [158].

5.3.3 Estabilidade térmica e resíduo

A partir do estudo da estabilidade térmica do polímero após processamento, é possível inferir sobre sua degradação, fenômeno que afeta seu comportamento de fluxo e, conseqüentemente, a qualidade do impresso obtido. A Tabela 5.1 revela os resultados obtidos a partir de TGA. As curvas estão na Figura 5.19. Foram determinadas as temperaturas de início de decomposição T_{dec1} , de máxima taxa de decomposição T_{decp} , de final de decomposição T_{dec2} , assim como a fração de massa residual ao final do ensaio. O valor ΔT_{dec} é a diferença entre T_{dec2} e T_{dec1} . Os resultados dos compósitos que mais se afastam daqueles obtidos para nPCL são destacados em negrito e discutidos. No geral, nota-se menor estabilidade térmica do polímero após o processo de extrusão, já que a PCL pode sofrer degradação termomecânica. De forma similar, Tsoetsi et al. [159] observaram único estágio de decomposição iniciando entre 390-400°C para PCL de mesmo *grade*.

Tabela 5.1 - Resultados de TGA de *pellet* e filamentos.

Formulações	T _{dec1} (°C)	T _{decp} (°C)	T _{dec2} (°C)	ΔT _{dec} (°C)	Resíduo (%)
 <i>Pellet</i>	392,47	420,02	439,25	46,78	0,9
 nPCL	389,30	419,74	438,67	49,37	0,6
 PCL CP	380,64	414,13	423,92	43,28	12,0
 PCL BP	308,32	356,90	371,32	63,00	10,7
 PCL CSF	389,62	419,05	435,21	45,59	9,3
 PCL BSF	375,09	409,07	419,37	44,28	11,0
 PCL CCF	390,60	417,76	435,55	44,95	12,5
 PCL BCF	388,73	417,60	434,97	46,24	4,2
 PCL HYB	381,29	420,23	433,05	51,76	9,1

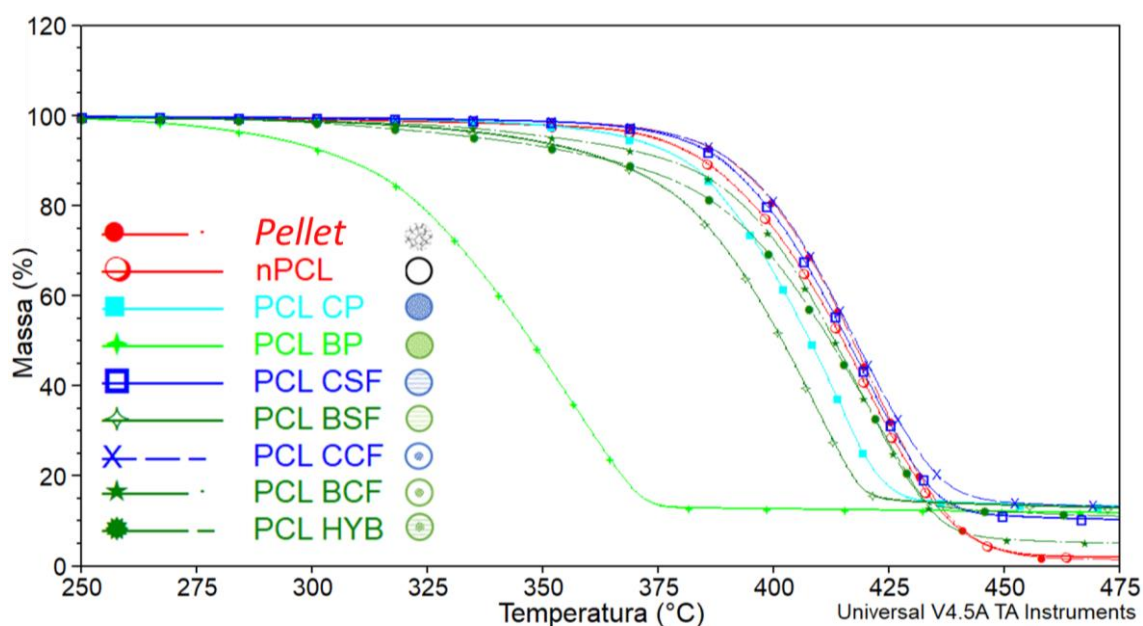


Figura 5.19 - Curvas de TGA de *pellet* e filamentos, indicando queda de estabilidade térmica significativa para as formulações PCL BP e PCL BSF.

O mecanismo de degradação térmica da PCL proposto por Persenaire et al. [160] é uma etapa de cisões aleatórias das cadeias via pirólise do éster, gerando água, dióxido de carbono e 5-ácido hexanoico; além de uma etapa mais intensa de despolimerização a temperaturas maiores, a partir das hidroxilas, formando ϵ -caprolactona. A estabilidade térmica de cadeias curtas é menor, já que as cisões aleatórias têm mais chance de formar segmentos de massa pequena suficiente para volatilizar. Segundo Chen et al. [161], os produtos de degradação térmica de PCL e PLA não são tóxicos. Inclusive, dióxido de carbono atua como tampão no sangue, balanceando pequenas concentrações de ácido para manter o pH de cerca de 7,4 [162].

Por meio de TGA, foi confirmada a fração de carga da formulação PCL CCF, 12,5% em massa, e procurou-se repetir essa fração para as demais, exceto para PCL BCF, pois, como mencionado em 5.1.3, utilizou-se um feixe bioativo menor que o feixe de VC. Como o feixe de VB da formulação PCL BSF representa 4,2% em massa, para a formulação PCL HYB procurou-se incorporar 8,3% em massa de cargas descontínuas para resultar em um compósito com

12,5% em massa de cargas. Para todos os compósitos com cargas descontínuas, foram identificadas frações menores que 12,5% em massa, possivelmente por causa do problema de dispersão mencionado durante a discussão sobre o diâmetro dos filamentos, em 5.3.1.

As maiores quedas nas temperaturas de decomposição aconteceram quando houve a incorporação de cargas descontínuas de VB. Por exemplo, as formulações PCL BP e PCL BSF apresentaram T_{dec1} 81 e 14°C menores, respectivamente, em relação a nPCL. Outro destaque é T_{dec2} da PCL BP, 67°C menor comparado ao resultado encontrado para o filamento de polímero puro.

A terceira formulação de menor estabilidade térmica é PCL CP, especialmente em relação à T_{dec2} . Comparada a nPCL, a T_{dec2} dessa formulação é 15°C menor. Porém, é possível que essa diferença seja comparável ao desvio padrão da técnica. As quedas em temperaturas de decomposição das demais formulações são menores que 10°C.

Os vidros incorporados ao polímero são termicamente estáveis na faixa de temperatura estudada, como visto em TGA, subseção 5.1.2. Sabe-se que cargas com essa característica podem elevar a estabilidade do polímero ao servirem como barreira contra o transporte de calor e dos voláteis produzidos durante decomposição [163]. Por exemplo, Wang et al. [153] notaram sutil aumento na estabilidade térmica após incorporação de mais de 10% em massa de fibra de vidro em PLA por meio de extrusão.

Na atual investigação, é possível que a restrição de mobilidade molecular causada pela presença de cargas de vidro tenha aumentado tensões de cisalhamento durante processamento, resultando em maior degradação. Além disso, umidade na superfície da carga pode ter causado hidrólise da matriz polimérica. Moléculas de água são adsorvidas na superfície de vidros por meio de forças de van der Waals [164]. PCL tem comportamento hidrofóbico, mas sabe-se que silicatos, de caráter hidrofílico, podem ser utilizados para melhorar a taxa de degradação do polímero em ambiente fisiológico [165]. Devido à baixa T_m da PCL, em torno de 60°C [135], as misturas a serem alimentadas na extrusora foram secas a 50°C. Comparado às SFs, o pó de vidro pode ter

influenciado mais a estabilidade térmica da PCL devido à sua maior área específica.

Para as cargas descontínuas bioativas, outra hipótese para justificar a queda em estabilidade térmica é o processo termomecânico induzindo liberação de íons do F18 que catalisam reações de degradação do polímero. Pitaluga et al. [97] perceberam aumento na atividade de osteoblastos em meio de cultura de células com a presença de compósito de PCL e pó de F18 obtido por meio de eletrofição, e atribuíram o fenômeno ao fato de o VB liberar íons de cálcio, sódio, silício e fósforo. Esse efeito de lixiviação de íons, ou *ion leaching*, também explica a capacidade do F18 de, quando em contato com água, formar camada de HA em sua superfície [13]. Espera-se que o fenômeno de lixiviação seja menor em VCs, uma vez que esses materiais apresentam maior teor de formadores de rede, que tornam sua estrutura mais rígida.

A lixiviação de íons durante processamento pode justificar as menores estabilidades térmicas de PCL BP e PCL BSF. No caso de PCL BP, a liberação de íons pode ter causado aumento na distribuição de massa molar, como indica seu maior valor de ΔT_{dec} . Backes et al. [19] observaram significativa degradação do PLA quando seu fundido foi processado na presença de partículas da vitrocerâmica bioativa Biosilicato, composição mássica 48,5SiO₂–23,75Na₂O–23,75CaO–4P₂O₅, em misturador interno, e propuseram que íons de cálcio originados da segunda fase podem ser responsáveis pelo fenômeno. Larrañaga e Sarasuaet [20] estudaram a estabilidade térmica de PCL e PLA na presença de partículas de Biovidro 45S5 e perceberam maior degradação desses polímeros devido à presença das cargas de VB, especialmente para PLA. Sivalingam e Madras [166] sugerem que a estabilidade térmica de poliésteres é influenciada pelo número de carbonos no monômero, sendo que a energia de ativação para degradação da PCL é maior em relação ao PLA. A presença de carbono primário no PLA, uma parte mais reativa do mero [167], também pode justificar a maior degradação desse polímero em relação ao PCL.

Blaker et al. [168] propõem que a degradação de poliésteres com incorporação de cargas de vidro silicato bioativo acontece devido às hidroxilas na superfície da rede vítrea de silício e oxigênio. Essas hidroxilas reagem com

partículas de água, e os grupos reativos resultantes SiO^- se associam aos íons de sódio e cálcio, modificadores da rede vítrea, que então catalisam as reações de cisão das cadeias poliméricas. A liberação de água do colágeno que recobre os monofilamentos pode ter favorecido esse mecanismo de degradação. A perda de água fisicamente adsorvida com o aumento da temperatura foi identificada por meio de TGA, em 5.1.2.

As cargas descontínuas bioativas representam fase dispersa na matriz polimérica. Logo, é esperado que essas cargas interajam mais com o fundido do que as CFs, que passam apenas por um processo de revestimento, e não de mistura. Assim, as formulações com CFs devem sofrer menos degradação por meio dos mecanismos discutidos anteriormente. Isso foi observado para a formulação PCL BCF, que apresentou estabilidade térmica similar à nPCL. PCL HYB sofreu queda sutil em T_{dec1} e T_{dec2} , possivelmente por apresentar pequeno teor de cargas descontínuas bioativas.

5.3.4 Comportamento reológico em regime permanente

A FFF e os impressos obtidos por esse processo são influenciados pelo comportamento reológico do fundido. A Figura 5.20 mostra as curvas reológicas obtidas por meio de reometria de placas paralelas em regime permanente. Não foi realizado ensaio reológico do fundido com CFs, pois o vidro nessa forma gera força normal próxima ao limite do reômetro. Como esperado de materiais pseudoplásticos, a viscosidade se mantém relativamente alta para baixas taxas de cisalhamento, no chamado platô Newtoniano, devido ao emaranhamento entre macromoléculas. Porém, eventualmente a tensão de cisalhamento é tanta que esses emaranhamentos são desfeitos e as cadeias poliméricas conseguem deslizar umas sobre as outras, resultando em redução de viscosidade com o aumento de taxa de cisalhamento [169]. Para o *pellet* e filamentos, essa queda de viscosidade acontece a partir de 10 s^{-1} .

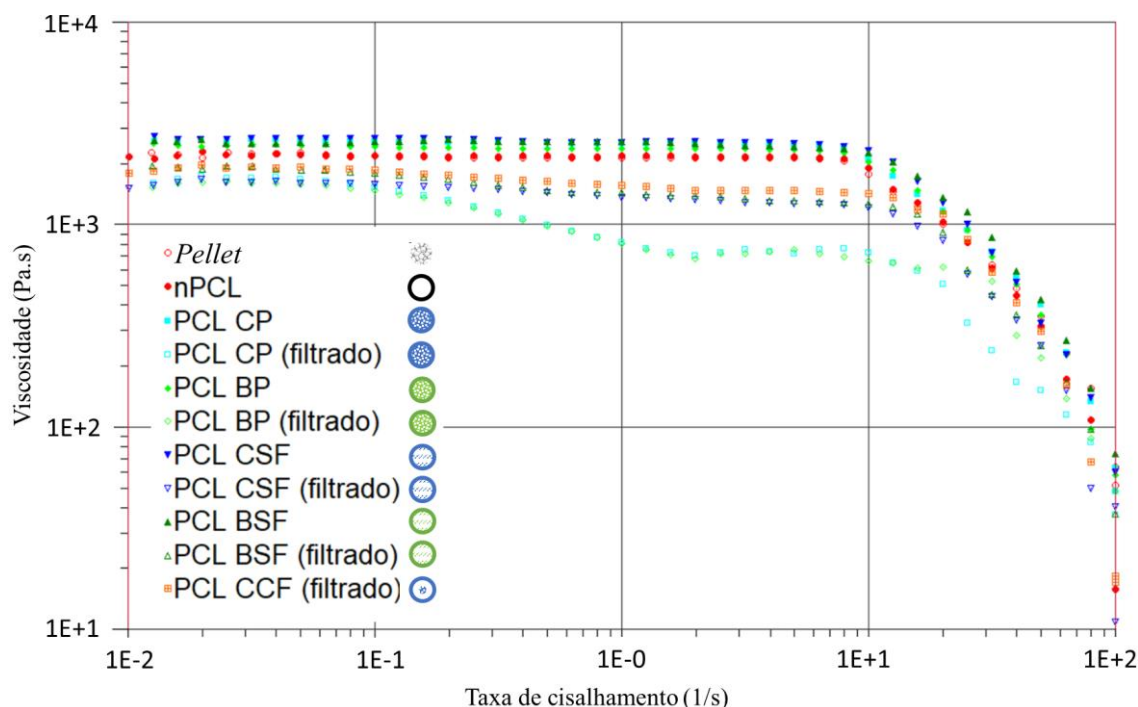


Figura 5.20 - Curvas de reometria de placas paralelas em regime permanente de *pellet* e filamentos, obtidas a 95°C. As curvas vermelhas se referem ao polímero puro. No geral, acima dessas curvas estão as curvas dos compósitos, e abaixo, as curvas dos fundidos que tiveram as cargas filtradas.

As curvas do *pellet* e do filamento nPCL, em vermelho, se sobrepõem. Acima delas estão as curvas dos fundidos com cargas descontínuas. A presença de segunda fase dispersa torna os fundidos mais viscosos. O fenômeno foi observado durante extrusão, sendo que foi necessário aumentar as temperaturas de processo para que houvesse estabilização da vazão, como discutido na subseção sobre a fabricação dos filamentos, em 5.2. A maior viscosidade dos compósitos com cargas descontínuas pode prejudicar a coalescência entre depositados, mas contribuir para o controle dimensional. Durante FFF, a taxa de cisalhamento do fundido pode chegar a 1.000 s^{-1} na superfície interna do bico [156]. Porém, taxas menores são observadas nas camadas de fundido mais afastadas das superfícies. Assim, a discussão referente às diferenças de viscosidades entre formulações pode ser relevante,

mesmo que a caracterização reológica tenha sido realizada a taxas de cisalhamento relativamente baixas.

Filtrando as cargas, é possível inferir sobre o efeito da combinação de processamento e incorporação de carga nas macromoléculas da PCL. Após filtragem, todos os fundidos dos compósitos se tornaram mais fluidos em relação à nPCL. Espera-se que moléculas menores apresentem menos resistência ao fluxo durante a caracterização reológica, explicando a menor viscosidade. Logo, essa menor viscosidade pode ser atribuída à degradação do polímero. O efeito de degradação foi menor para PCL CCF. Como sugerido a partir dos resultados de TGA em 5.3.3, é possível que o processo de revestimento resulte em menor degradação da PCL comparado ao processo de mistura realizada com as cargas descontínuas. O uso de extrusora monorroscas também pode justificar a possível degradação menos intensa no caso da PCL CCF. Compósitos com SFs ou com pó foram produzidos em extrusora dupla-roscas, com configuração de roscas típica de mistura, que pode elevar as tensões de cisalhamento sofridas pelos fundidos.

Os resultados de TGA indicaram maior degradação no caso de compósitos bioativos. Backes et al. [19] notaram redução de viscosidade do PLA com a incorporação de partículas bioativas em mistura no estado fundido. A degradação excessiva da matriz polimérica foi atribuída à bioatividade da carga. Porém, na atual investigação, o efeito da incorporação de VC e VB na viscosidade da PCL pós-filtragem é similar, sendo que apenas o formato dessas cargas teve influência no comportamento reológico. Formulações que continham pó apresentaram menor viscosidade após a filtragem, inclusive com queda entre 0,1 e 1,0 s⁻¹, não observada para as demais formulações. É possível que pó, por apresentar maior área específica em relação às SFs, interaja mais com a PCL, resultando em maior degradação do polímero.

A Figura 5.21 mostra as curvas da primeira diferença de tensão normal. Para baixas taxas de cisalhamento, por parte dos fundidos, existe o predomínio de comportamento de líquido viscoso sobre o comportamento de sólido elástico, uma vez que as tensões normais medidas são negativas e/ou próximas de zero. Porém, esses valores aumentam a partir de 1 s⁻¹ de taxa de cisalhamento,

indicando que os fundidos geram pressão sobre as placas do reômetro, tentando separá-las. Nesse caso, as cadeias poliméricas não podem relaxar a orientação promovida pelo fluxo, e por isso os materiais têm um comportamento elástico pronunciado [170].

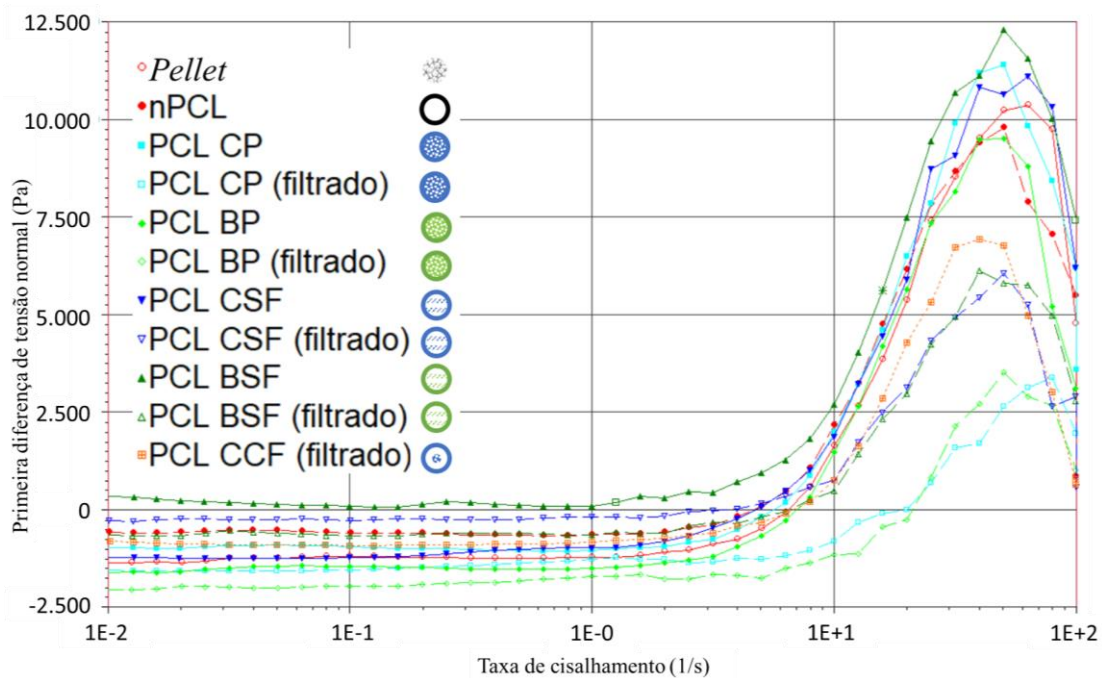


Figura 5.21 - Curvas da primeira diferença de tensão normal de *pellet* e filamentos, obtidas em reometria de placas paralelas em regime permanente, a 95°C. As curvas vermelhas se referem ao polímero puro.

No geral, em relação ao polímero puro, compósitos tem comportamentos viscoso e elástico maiores, indicando que as cargas restringem mobilidade molecular. Por outro lado, após filtragem das cargas, a PCL apresenta menor comportamento elástico. É possível que a matriz polimérica dos compósitos tenha sofrido maior degradação durante extrusão, em relação ao caso da nPCL. A degradação parece ser mais intensa em se tratando dos compósitos com cargas descontínuas, especialmente na forma de pó. Essas percepções vão ao encontro do que foi discutido com base nas curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, Figura 5.20.

5.3.5 Comportamento viscoelástico em regime oscilatório

A partir do ensaio reológico oscilatório em reômetro de placas paralelas obtém-se a Figura 5.22 contendo as curvas dos módulos de armazenamento G' e de perda G'' em função da frequência angular ω , utilizados para avaliar o comportamento elástico e viscoso do fundido, respectivamente. Para baixas ω , nota-se comportamento $G' \sim \omega^2$, além de G'' crescendo linearmente com ω , comumente observado para fundidos poliméricos [172]. Na faixa de ω considerada, G' está no regime de transição, entre o platô vítreo, encontrado em altas ω , e o platô borrachoso ou elastomérico, encontrado em baixas ω . No geral, as curvas de G'' ficam acima de G' nas condições ensaiadas, indicando predominância de comportamento de líquido viscoso [173]. As formulações apresentam valores próximos de frequências de *cross-over*, ou seja, frequências onde ocorre a intersecção entre as curvas de G' e G'' . Os altos valores, acima de 300 rad/s, indicam baixos tempos de relaxação. Assim, após serem submetidas ao cisalhamento da FFF, as macromoléculas tendem a retornar rapidamente à sua conformação emaranhada, sem orientação, algo que contribui para a coalescência entre linhas de preenchimento [174].

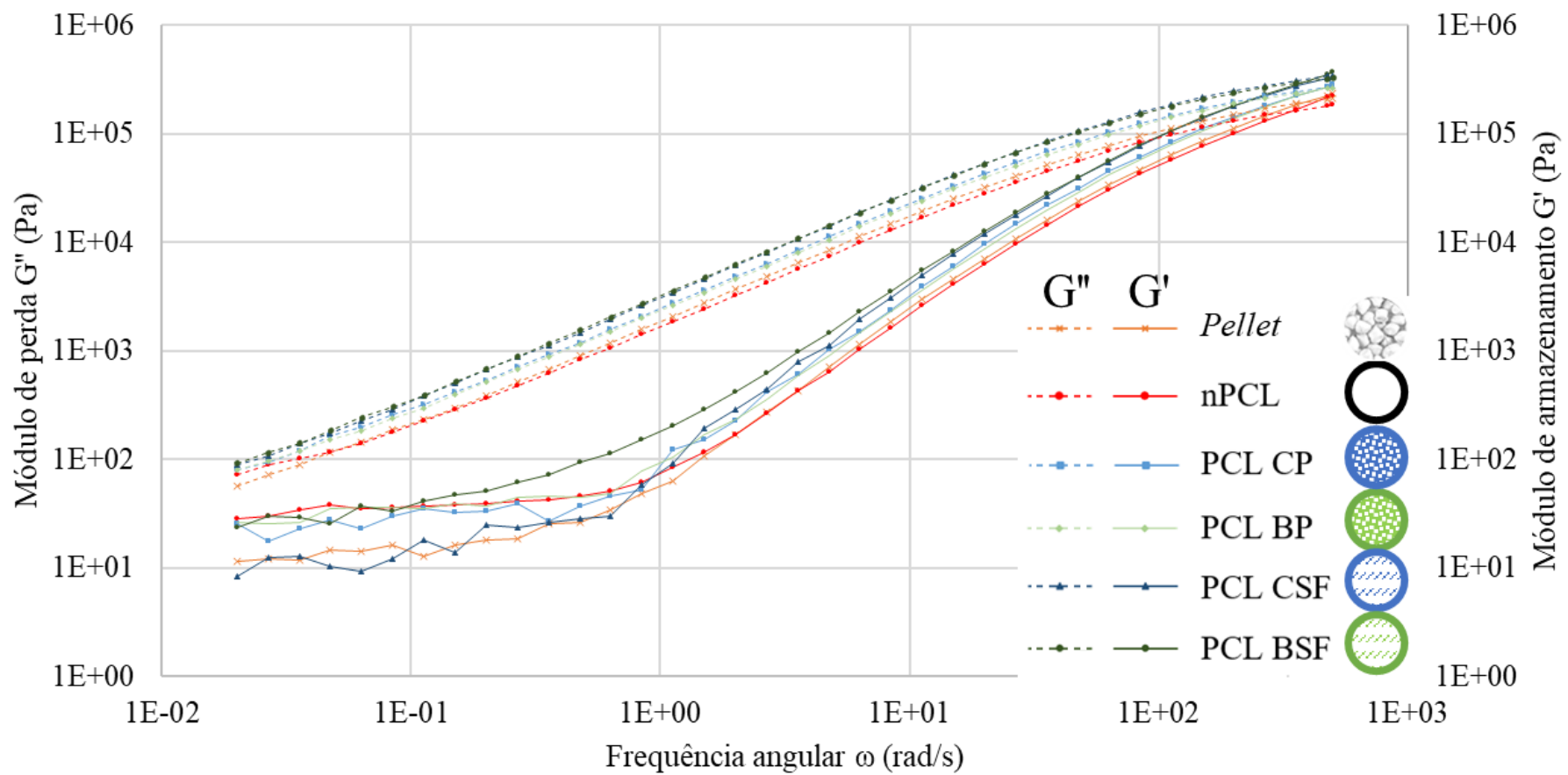


Figura 5.22 - Módulo de armazenamento G' (a) e de perda G'' (b) em função da frequência angular ω de *pellet* e filamentos. Compósitos com fibras curtas tendem a ter maior comportamento viscoelástico.

Menores valores de G' indicam diminuição de massa molar [175], porém isso não foi percebido para os compósitos quando comparados ao polímero puro. Pelo contrário, as curvas de G' das formulações com cargas ficaram acima das curvas de *pellet* e nPCL, demonstrando como a segunda fase inibe mobilidade molecular, ressaltando o comportamento de sólido elástico do fundido [176]. O comportamento elástico do fundido favorece a preservação da geometria e, consequentemente, a qualidade de impressão [156].

No geral, as curvas de G'' dos compósitos, principalmente aqueles com SFs, ficaram acima das curvas de polímero puro, mostrando como a presença de carga torna o polímero mais viscoso. O mesmo foi observado nos resultados de reometria de placas paralelas em regime permanente, em 5.3.3. Os aumentos de viscosidade em regime permanente e G' e G'' sugerem que os compósitos têm maior resistência ao fluxo. Apesar dessa característica ser benéfica em relação ao controle dimensional, a qualidade das uniões entre linhas de preenchimento pode ser prejudicada. As percepções obtidas via reometria oscilatória vão ao encontro dos resultados de primeira diferença de tensão normal, obtidos em regime permanente.

Na maior parte da faixa estudada, compósitos com SFs apresentam maiores comportamentos elástico e viscoso em relação aos compósitos com pó. De forma similar, Zhang et al. [177] notaram maior comportamento elástico de compósitos injetados de politereftalato de butileno com fibras de vidro, sendo que o efeito é maior quanto mais longas as fibras, resultando em maior restrição da mobilidade molecular. O menor comportamento elástico de PCL CSF para pequenas ω pode indicar pobre adesão interfacial com a matriz [178].

Shahin-Shamsabadi et al. [7] incorporaram microesferas de VB 58S em PCL e também notaram aumento em viscoelasticidade. Os autores afirmam que essa alteração é vantajosa, pois o compósito passa a ter comportamento mais próximo ao do tecido ósseo. Cunha et al. [179] notaram quedas nas componentes viscosa e elástica após incorporação de partículas de TCP em PCL e atribuíram o fenômeno à fraca interação entre cargas e macromoléculas poliméricas.

5.3.6 Transições térmicas e grau de cristalinidade

Degradação e cristalização são processos que influenciam a qualidade dos produtos impressos via FFF. Ambos podem ser discutidos em função de resultados obtidos por meio de DSC. Os resultados dos ensaios de DSC referentes ao resfriamento e segundo aquecimento estão na Tabela 5.2. Figura 5.23 e Figura 5.24 mostram a comparação entre curvas de resfriamento e de segundo aquecimento, respectivamente. Picos exotérmicos e endotérmicos se referem a cristalização e fusão, respectivamente. Foram determinadas a entalpia de cristalização ΔH_c e as temperaturas de início $T_{onset(c)}$, pico T_c e final $T_{offset(c)}$ de cristalização, assim como a entalpia de fusão ΔH_m e as temperaturas de início T_{onset} , pico T_m e final T_{offset} de fusão. O grau de cristalinidade X_c foi determinado a partir da Equação 4.1, em função da fração mássica de polímero m_{PCL} , determinada por TGA, e da ΔH_m . Os resultados dos compósitos mais distantes dos valores encontrados para nPCL foram destacados em negrito e discutidos. A cristalização da nPCL acontece em torno de 20 e 30°C, tal como visto na PCL extrudada de mesmo *grade* utilizada por Siqueira et al. [180], ensaiada em condições similares.

Tabela 5.2 - Resultados de DSC de *pellet* e filamentos, obtidos durante resfriamento e segundo aquecimento.

Formulações	Resfriamento				Segundo aquecimento				
	T _{onset(c)} (°C)	T _c (°C)	T _{offset(c)} (°C)	ΔH _c (J/g)	T _{onset} (°C)	T _m (°C)	T _{offset} (°C)	ΔH _m (J/g)	X _c (%)
 <i>Pellet</i>	27,5	18,4	12,1	38,1	51,5	56,5	62,9	28,4	21,3
 nPCL	34,2	29,1	23,2	40,4	53,1	58,2	66,3	27,9	20,8
 PCL CP	36,4	33,0	26,3	41,7	52,7	57,5	66,4	27,4	23,1
 PCL BP	35,8	29,3	23,9	33,4	53,0	58,8	67,1	26,5	22,0
 PCL CSF	35,4	30,8	25,1	42,4	52,8	58,6	65,2	28,7	23,4
 PCL BSF	34,4	29,7	24,1	35,0	54,1	59,2	67,1	23,9	19,9
 PCL CCF	34,2	27,0	20,9	37,2	52,2	57,9	66,1	27,0	22,8
 PCL BCF	34,0	27,4	19,7	41,4	53,1	57,9	67,6	27,7	21,4
 PCL HYB	34,7	27,5	21,7	40,2	53,5	57,8	65,7	24,1	19,6

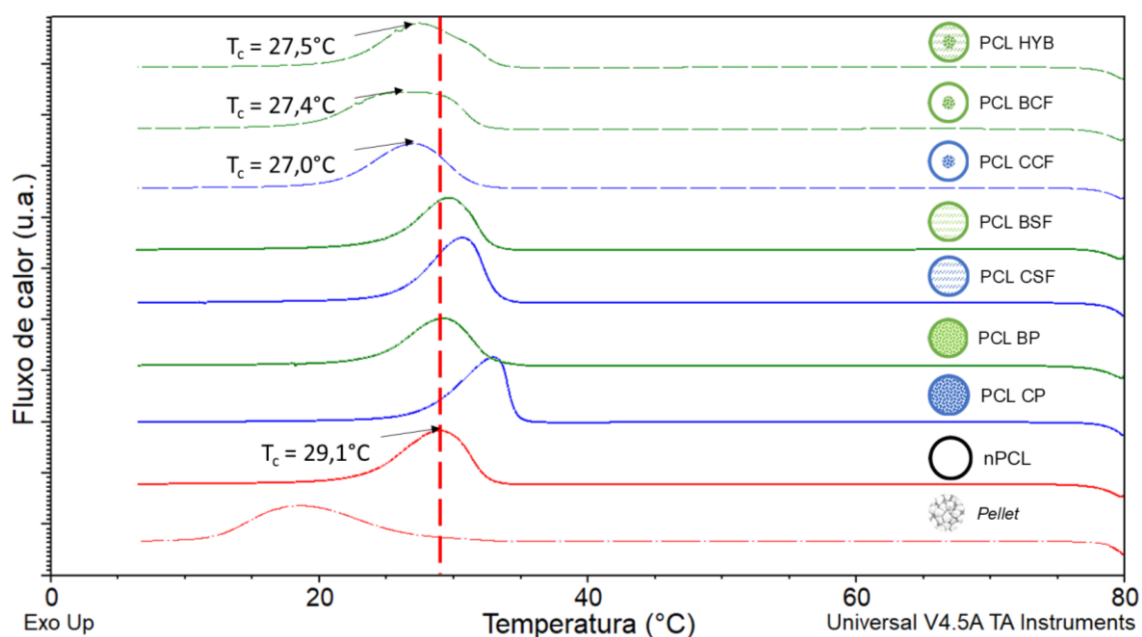


Figura 5.23 - Curvas de DSC de *pellet* e filamentos obtidas durante resfriamento, mostrando leve tendência de cristalização em menores temperaturas e em maior intervalo de temperatura para formulações com fibras contínuas.

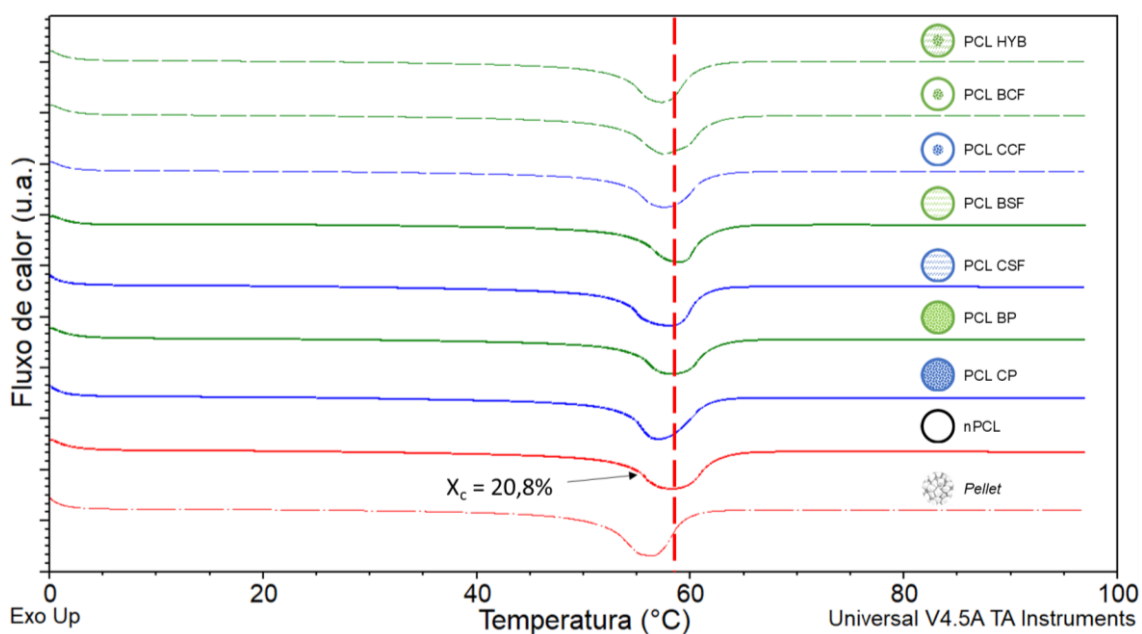


Figura 5.24 - Curvas de DSC de *pellet* e filamentos obtidas durante segundo aquecimento, todas similares entre formulações.

A cristalização do *pellet* tende a acontecer em temperaturas menores, 12,1-27,5°C, em relação aos materiais extrudados, e também em um maior intervalo de temperaturas. A cisão das cadeias poliméricas, que ocorre em processos que submetem o fundido a esforços termomecânicos, promove mobilidade molecular [181,182]. É possível que as maiores macromoléculas do *pellet* apresentem menor mobilidade, justificando a cristalização em menores temperaturas. Ensaio de reometria de placas paralelas em regime permanente, em 5.3.4, também indica que *pellet* tem cadeias maiores em relação aos extrudados. De forma similar, Skoglund e Fransson [183] observaram que T_c da PCL tende a ser menor quanto maior sua massa molar.

A cristalização das formulações com CFs tende a acontecer em temperaturas menores, 19,7-34,7°C, ao longo de um maior intervalo de temperatura. Isso pode indicar que essas formulações sofreram menos degradação, apresentando cadeias maiores, como sugerem os resultados de reometria de placas paralelas em regime permanente de PCL CCF. Por causa dessa cristalização ocorrendo em menores temperaturas e maior intervalo de temperatura, é possível que essas formulações com CFs, após deposição, demorem mais para perder fluidez, resultando em menor resistência ao fluxo. Porém, isso favorece a coalescência entre as linhas de preenchimento.

Cestari et al. [185] não notaram variações significativas em T_m e X_c de PCL e compósitos de PCL com 15% em massa de nanopartículas de HA obtidos por solução e posteriormente processados na extrusora de pistão de uma impressora 3D. Em contraste, Chouzouri e Xanthos [186] observaram que, comparados à PCL pura, compósitos de PCL e 30% em massa de partículas de Biovidro 45S5, fabricados por extrusão seguida por moldagem por compressão, apresentaram maior X_c . Nerantzaki, Papageorgiou e Bikiariset [187] obtiveram compósitos de PCL com 2,5% em massa de nanopartículas de sílica por mistura no estado fundido e notaram que a incorporação de carga não afetou T_m , mas aumentou T_c e causou sutil redução de X_c , sugerindo efeito nucleante, porém não capaz de elevar a fração de domínios cristalinos na matriz.

5.3.7 Cristalização em microscópio ótico de luz polarizada

O tipo de carga e a degradação da matriz polimérica causada pela incorporação influenciam o processo de cristalização, que por sua vez tem influência no resultado obtido via FFF. Com o objetivo de fundamentar discussões sobre o tema, os filamentos foram aquecidos até a fusão, e a cristalização durante resfriamento foi observada por meio de MOLP, conforme Tabela 5.3 a Tabela 5.10. Os códigos QR levam aos vídeos da cristalização. O resfriamento aconteceu em faixa de temperatura T_r de 100 até 30°C, a taxa de 10°C/min. Enquanto observou-se cristalização, micrografias com magnificação de 200x foram obtidas a cada grau Celsius, ou seja, a cada seis segundos, e o tempo t_r em relação ao início do resfriamento foi registrado. O fundido inicialmente não tem artefatos, mas recebe uma aparência “texturizada” conforme os esferulitos crescem e interagem com a luz. Isso ocorre porque esferulitos são estruturas birrefringentes, apresentando regiões com diferentes índices de refração. As componentes de luz difratada percorrem diferentes caminhos ópticos e por isso, quando recombinadas, resultam em cores de interferência, úteis para a observação da fase cristalina do polímero. Por outro lado, antes da cristalização, o polímero tem estrutura amorfa, opticamente isotrópica, e por isso não pode ser observado por MOLP, a não ser que suas macromoléculas estejam orientadas [188,189].

Tabela 5.3 - Cristalização do filamento nPCL.

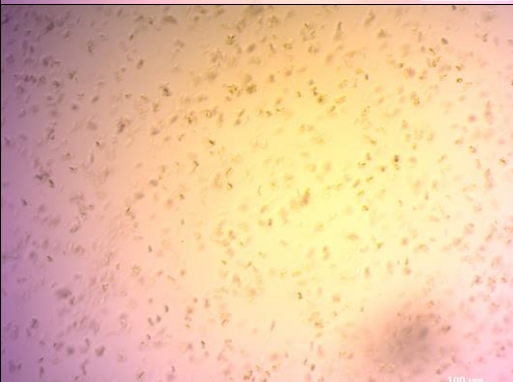
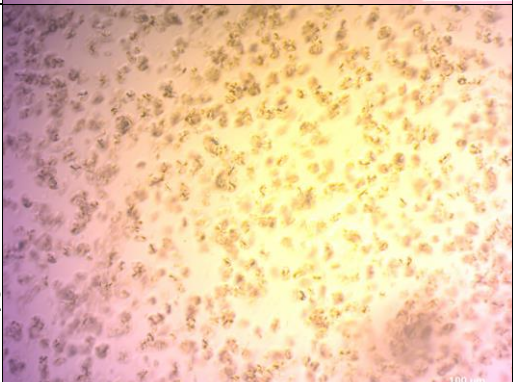
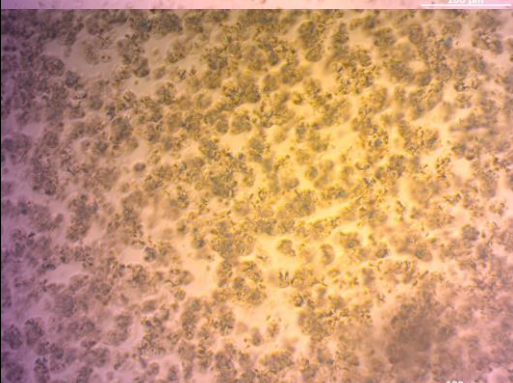
T_r 41		T_r 40	
t_r 354		t_r 360	
T_r 39		T_r 38	
t_r 366		t_r 372	
T_r 37		T_r 36	
t_r 378		t_r 384	
T_r 35		T_r 34	
t_r 390		t_r 396	
T_r em °C, t_r em s			

Tabela 5.4 - Cristalização do filamento PCL CP.

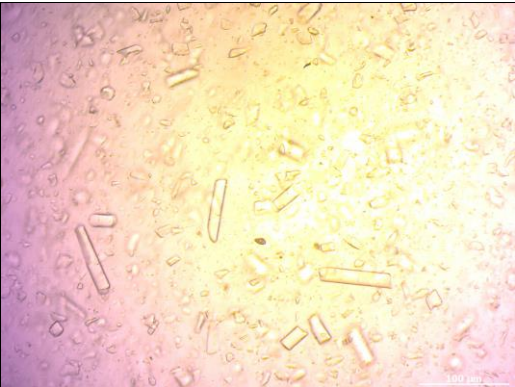
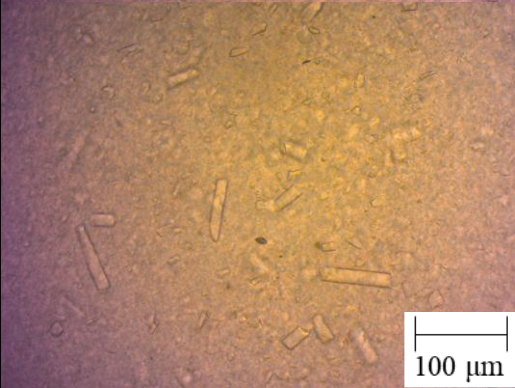
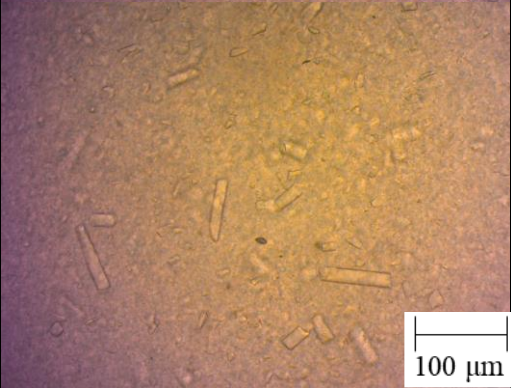
T_r 41 t_r 354 	T_r 40 t_r 360 
T_r 39 t_r 366 	T_r 38 t_r 372 
T_r 37 t_r 378 	T_r 36 t_r 384 
T_r 35 t_r 390 	T_r 34 t_r 396 
T_r em °C, t_r em s	

Tabela 5.5 - Cristalização do filamento PCL BP.

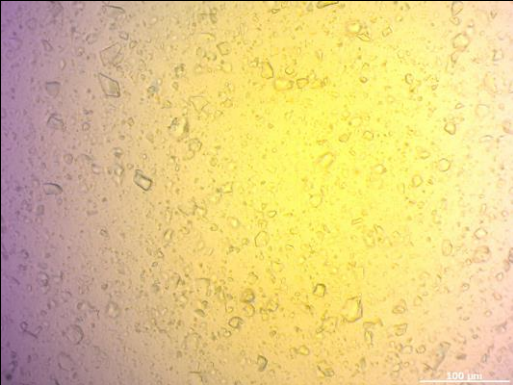
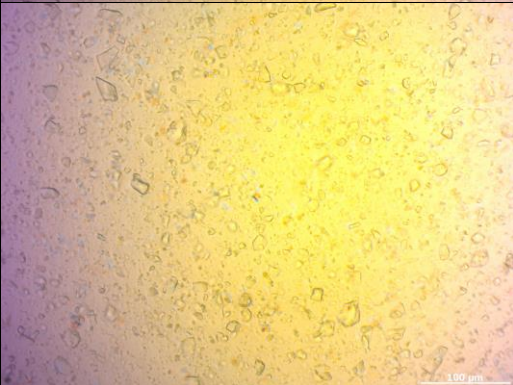
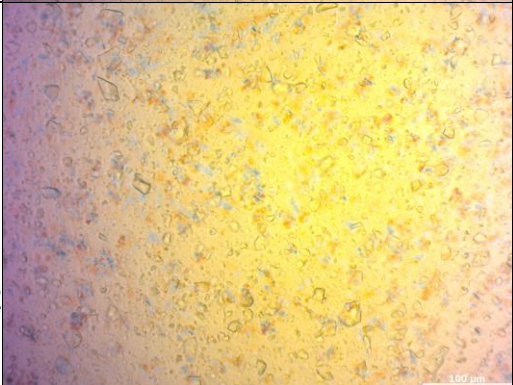
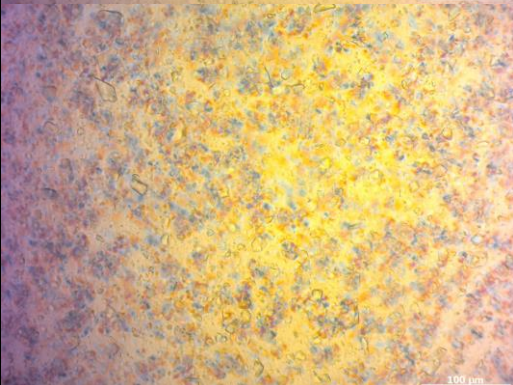
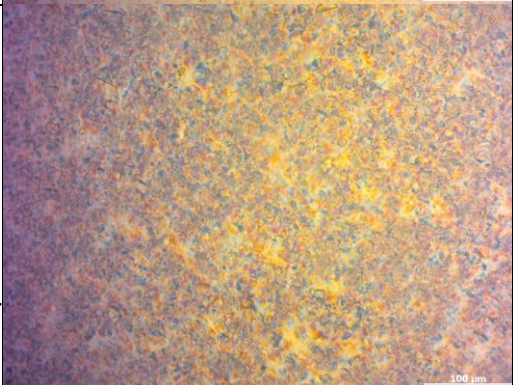
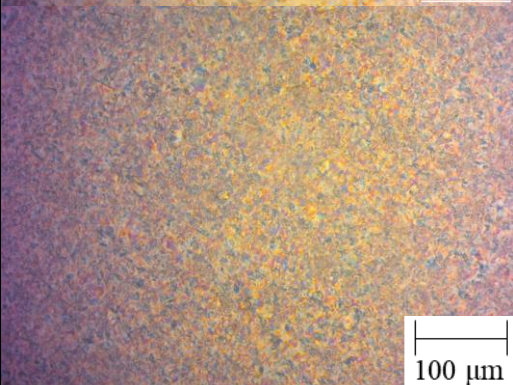
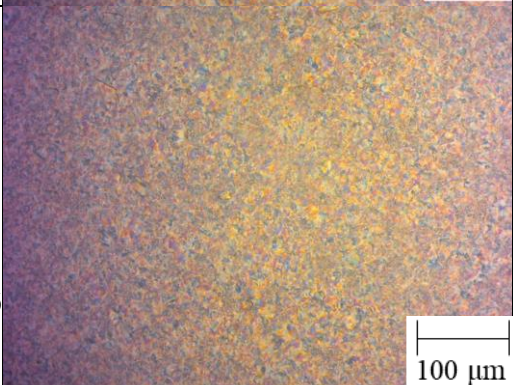
T_r 41 t_r 354 	T_r 40 t_r 360 
T_r 39 t_r 366 	T_r 38 t_r 372 
T_r 37 t_r 378 	T_r 36 t_r 384 
T_r 35 t_r 390 	T_r 34 t_r 396 
T_r em °C, t_r em s	

Tabela 5.6 - Cristalização do filamento PCL CSF.

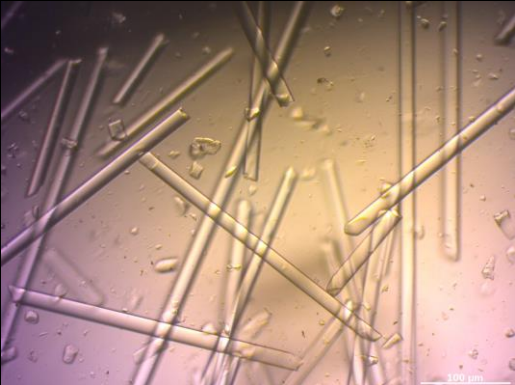
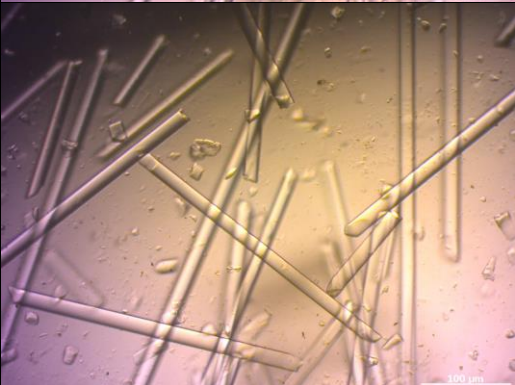
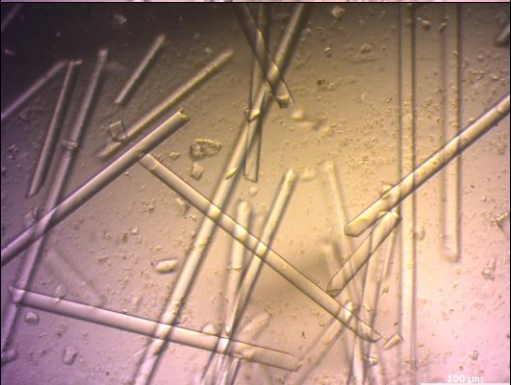
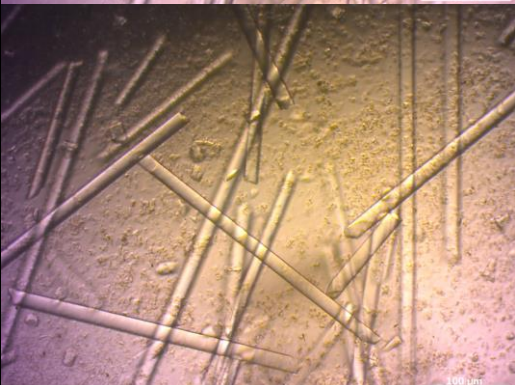
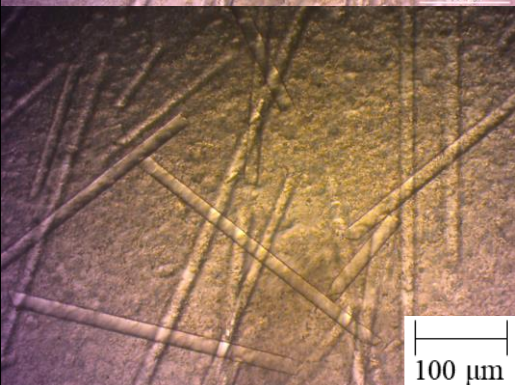
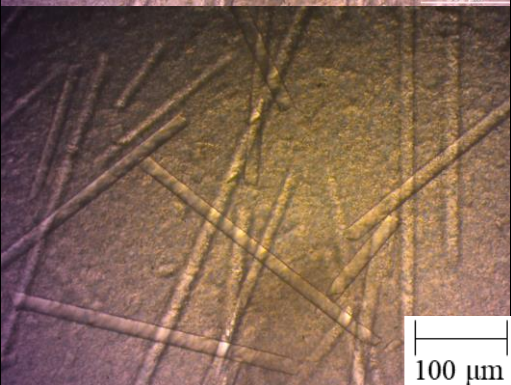
T_r 43 t_r 342		T_r 42 t_r 348	
T_r 41 t_r 354		T_r 40 t_r 360	
T_r 39 t_r 366		T_r 38 t_r 372	
T_r 37 t_r 378		T_r 36 t_r 384	
T_r em °C, t_r em s			

Tabela 5.6 - (continuação)

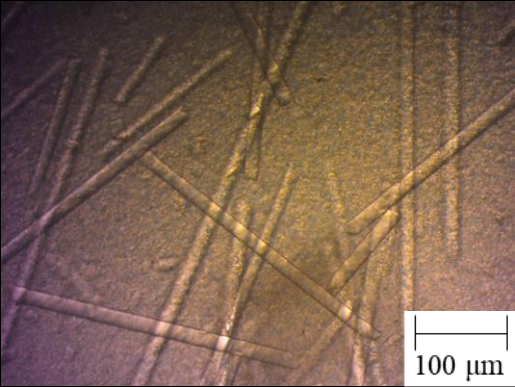
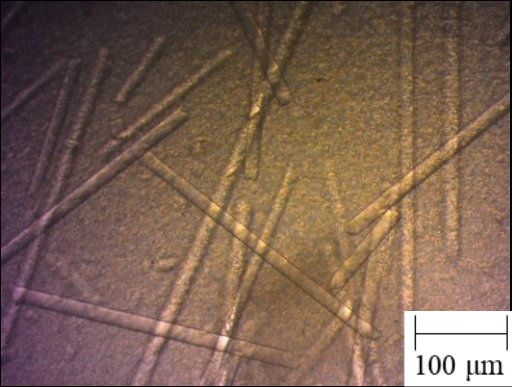
T_r 35		T_r 34	
t_r 390		t_r 396	
T_r em °C, t_r em s			

Tabela 5.7 - Cristalização do filamento PCL BSF.

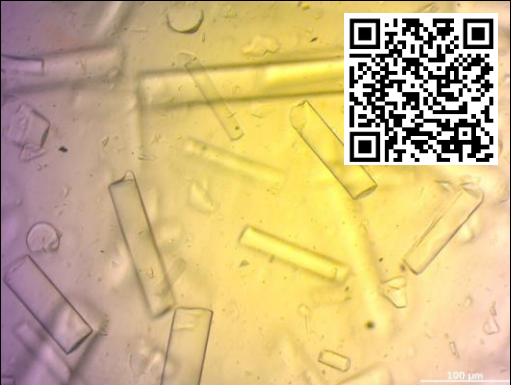
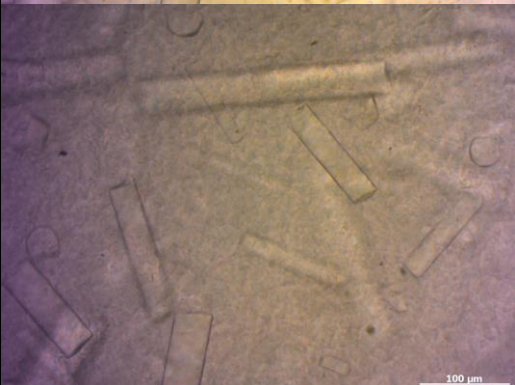
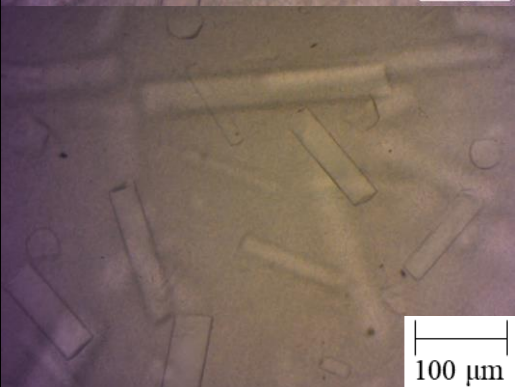
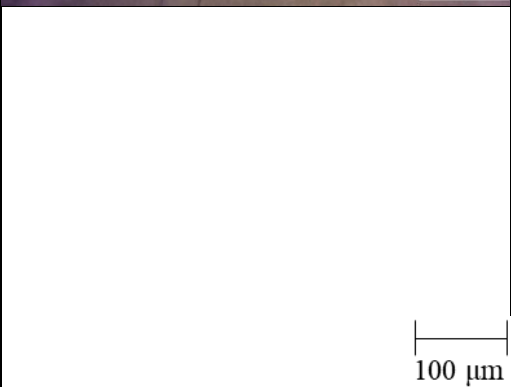
T_r 42 t_r 348 	T_r 41 t_r 354 
T_r 40 t_r 360 	T_r 39 t_r 366 
T_r 38 t_r 372 	T_r 37 t_r 378 
T_r 36 t_r 384 	
T_r em °C, t_r em s	

Tabela 5.8 - Cristalização do filamento PCL CCF. Setas azuis indicam transcrystalização.

T_r 45 t_r 330	T_r 44 t_r 336
T_r 43 t_r 342	T_r 42 t_r 348
T_r 41 t_r 354	T_r 40 t_r 360
T_r 39 t_r 366	T_r 38 t_r 372
T_r em °C, t_r em s	

Tabela 5.8 - (continuação)

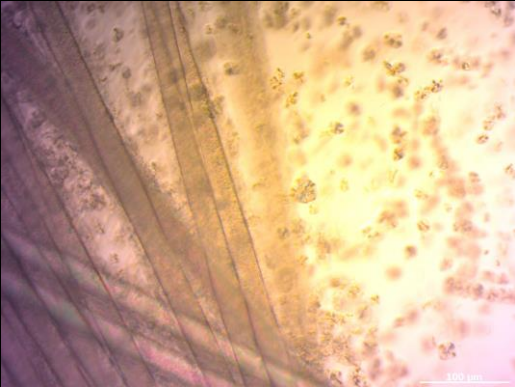
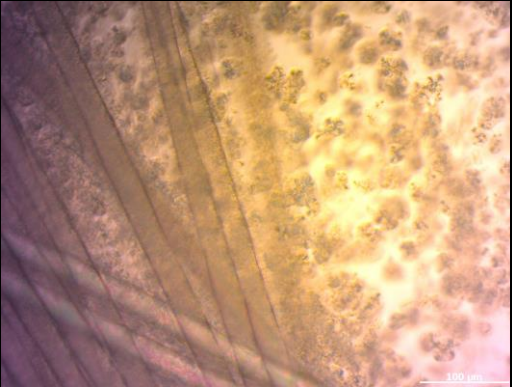
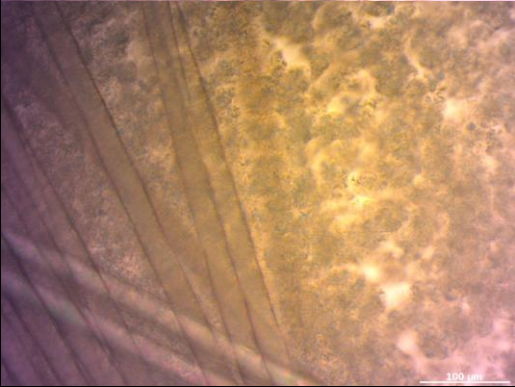
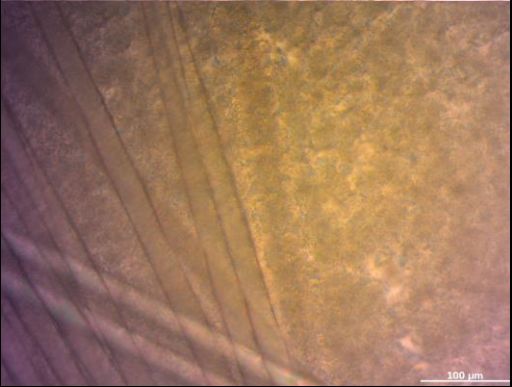
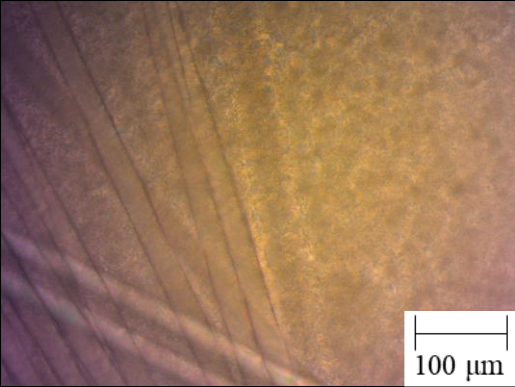
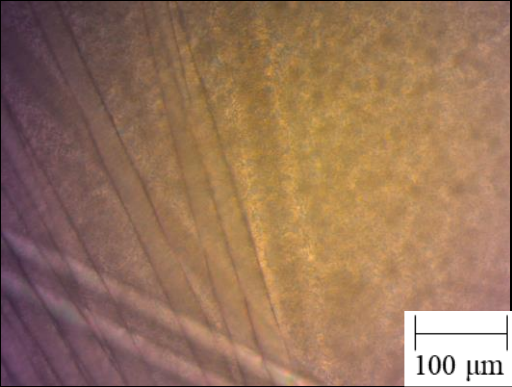
T_r 37 t_r 378 	T_r 36 t_r 384 
T_r 35 t_r 390 	T_r 34 t_r 396 
T_r 33 t_r 402 	T_r 32 t_r 408 
T_r em °C, t_r em s	

Tabela 5.9 - Cristalização do filamento PCL BCF.

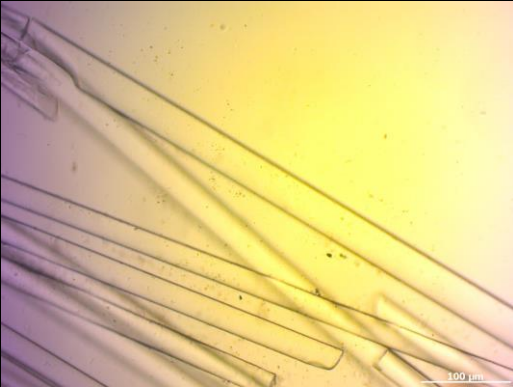
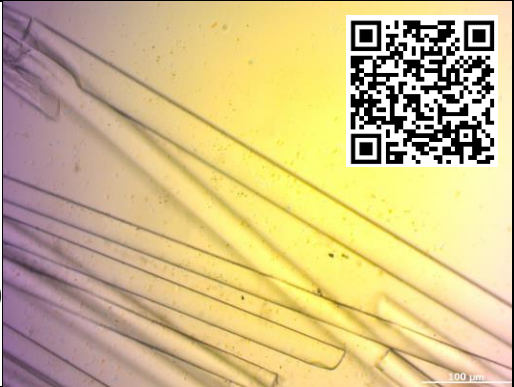
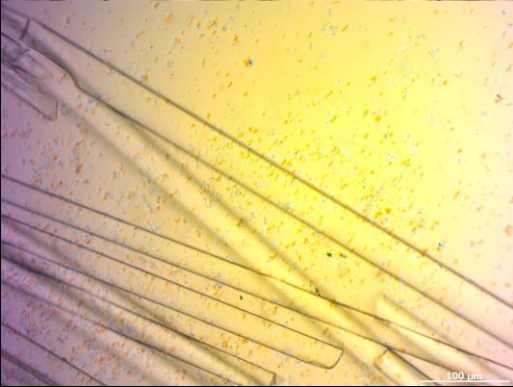
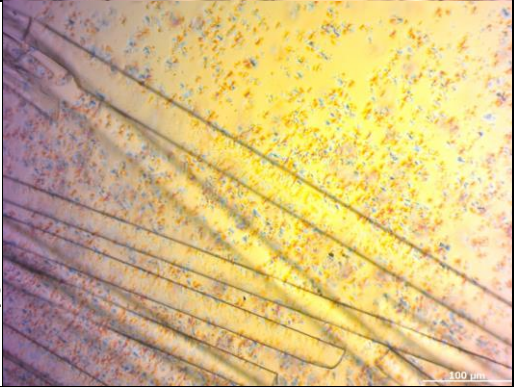
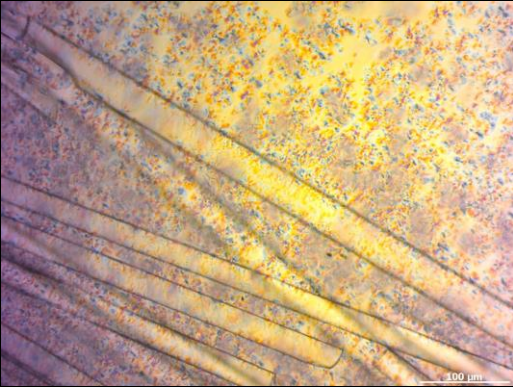
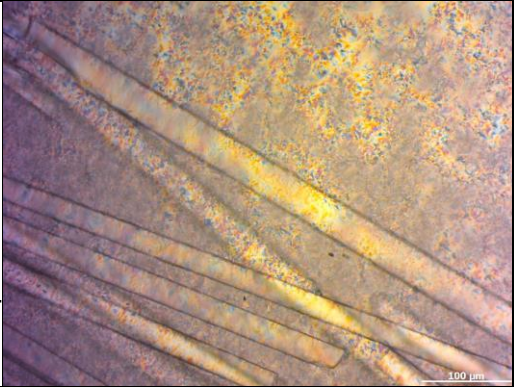
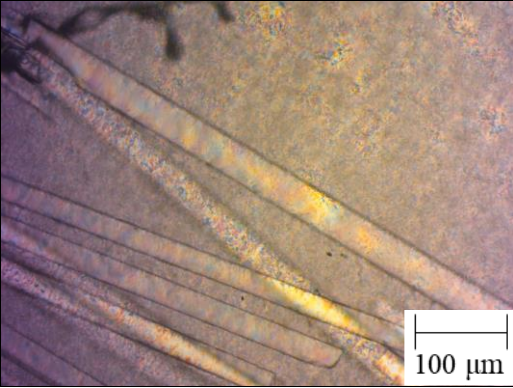
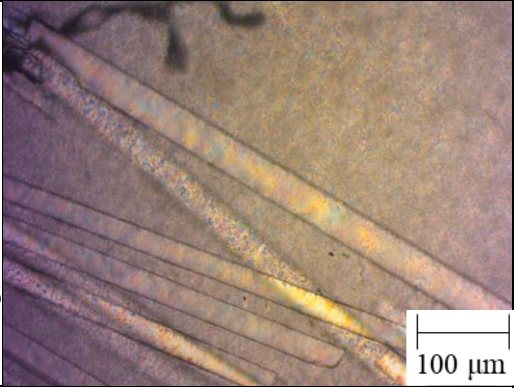
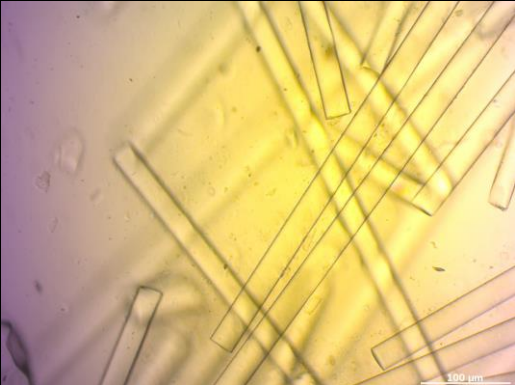
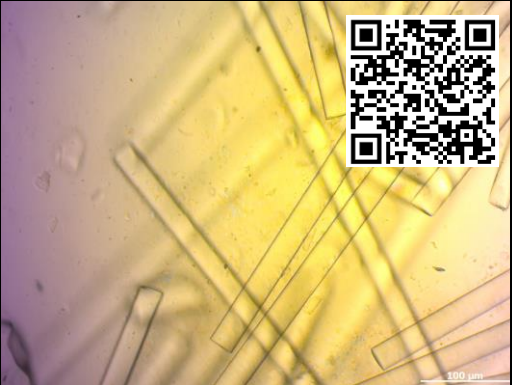
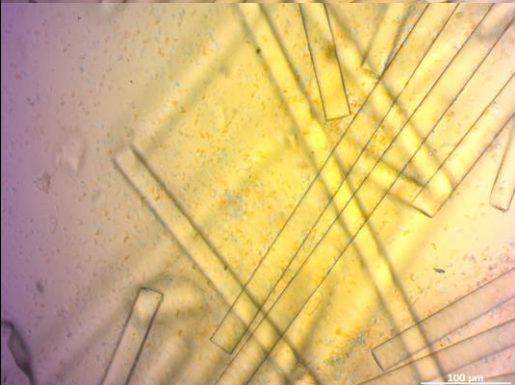
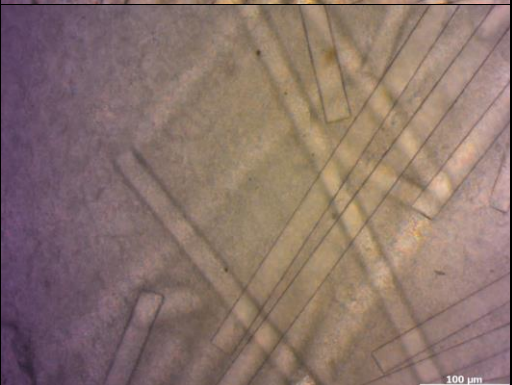
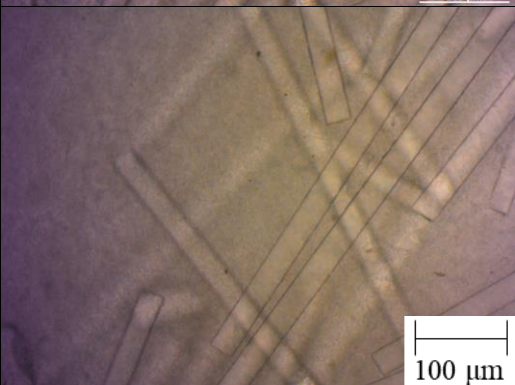
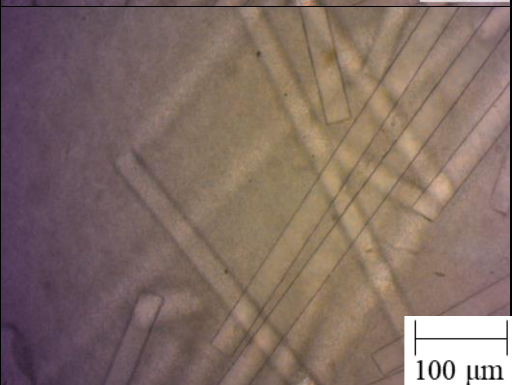
T_r 41		T_r 40	
t_r 354		t_r 360	
T_r 39		T_r 38	
t_r 366		t_r 372	
T_r 37		T_r 36	
t_r 378		t_r 384	
T_r 35		T_r 34	
t_r 390		t_r 396	
T_r em $^{\circ}\text{C}$, t_r em s			

Tabela 5.10 - Cristalização do filamento PCL HYB.

T_r 42 t_r 348 	T_r 41 t_r 354 
T_r 40 t_r 360 	T_r 39 t_r 366 
T_r 38 t_r 372 	T_r 37 t_r 378 
T_r 36 t_r 384 	T_r 35 t_r 390 
T_r em $^{\circ}\text{C}$, t_r em s	

A Figura 5.25 mostra os intervalos de temperaturas onde a cristalização foi observada para cada formulação. No geral, núcleos começam a aparecer entre 41 e 43°C, distribuídos homogeneamente pela área estudada, e os esferulitos se encontram entre 34 e 36°C, quando deixam de crescer.

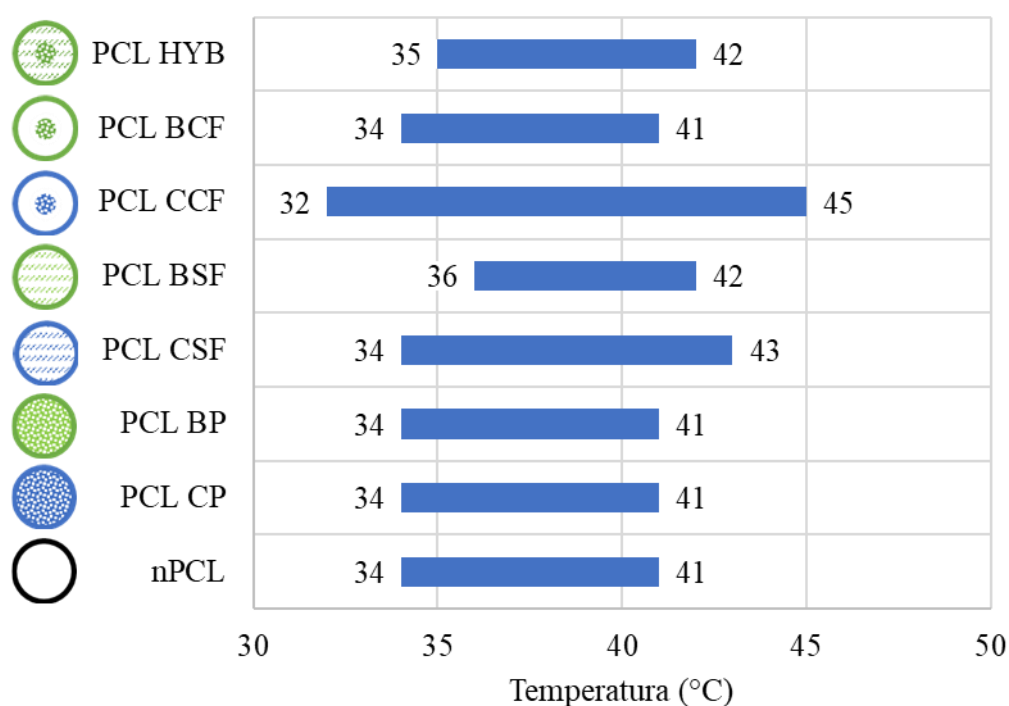


Figura 5.25 - Intervalos de temperatura onde a cristalização foi observada por meio de MOLP.

A formulação PCL BSF cristaliza em um menor intervalo de temperatura, de 42 até 36°C, o que pode ser atribuído às cadeias poliméricas menores, resultado de degradação, como indicam os resultados de TGA em 5.3.3. Para esse material, a cristalização foi observada durante 36 s. Esse comportamento durante cristalização não foi observado por meio de DSC. A cristalização ocorrendo em menor intervalo de temperatura sugere que esse compósito perde fluidez rapidamente, de forma que sua geometria de deposição é preservada. Porém, esse comportamento pode prejudicar as propriedades das interfaces de impressão.

O oposto ocorre no caso da PCL CCF. Sua cristalização inicia em temperatura maior, 45°C, e por um período maior. O ensaio de DSC também sugere que a cristalização dessa formulação ocorre em um maior intervalo de temperatura. A cristalização da PCL CCF é observada durante 78 s. O ensaio de reometria de placas paralelas em regime permanente, discutido em 5.3.3, indica que esse material apresenta cadeias maiores em relação à PCL dos demais compósitos, o que também pode justificar a cristalização ocorrendo em um maior intervalo de temperatura. A cristalização iniciando em temperaturas maiores pode ser atribuída ao efeito nucleante da carga.

Para esse material, foi observado que a grande superfície das CFs tem efeito nucleante na cristalização da PCL. Nas micrografias do início da cristalização, nota-se uma camada crescendo em volta das cargas, entre as setas azuis, como se as fibras de vidro estivessem aumentando de diâmetro. Essa camada, na verdade, é composta por cadeias poliméricas se organizando na superfície das CFs. Por meio de MOLP, o mesmo fenômeno foi visualizado por Batista et al. [190], durante cristalização de filme de poli(sulfeto de fenileno) com CFs de carbono, e por Ishida e Bussi [191], durante cristalização de filme de PCL com CF de PE de ultra alta massa molar.

Esse fenômeno é conhecido com transcristalização, cuja microestrutura resultante é esquematizada na Figura 5.26. A transcristalização, também conhecida como cristalização induzida por superfície, surge do efeito nucleante da fibra. Em sua superfície, a nucleação heterogênea é tão intensa que impede o crescimento lateral dos esferulitos, resultando em região de desenvolvimento colunar perpendicular à direção da fibra. A transcristalização é restringida em casos onde a nucleação volumétrica do fundido é alta, e é favorecida pelo aumento da taxa de resfriamento do fundido, da energia superficial e rugosidade da fibra, e da orientação do fundido. A alta nucleação gerada pela fibra promove melhor adesão entre as fases, enquanto a orientação das lamelas contribui para propriedades mecânicas superiores na direção do crescimento dos cristais [192]. Não foi visualizada transcristalização nos demais compósitos.

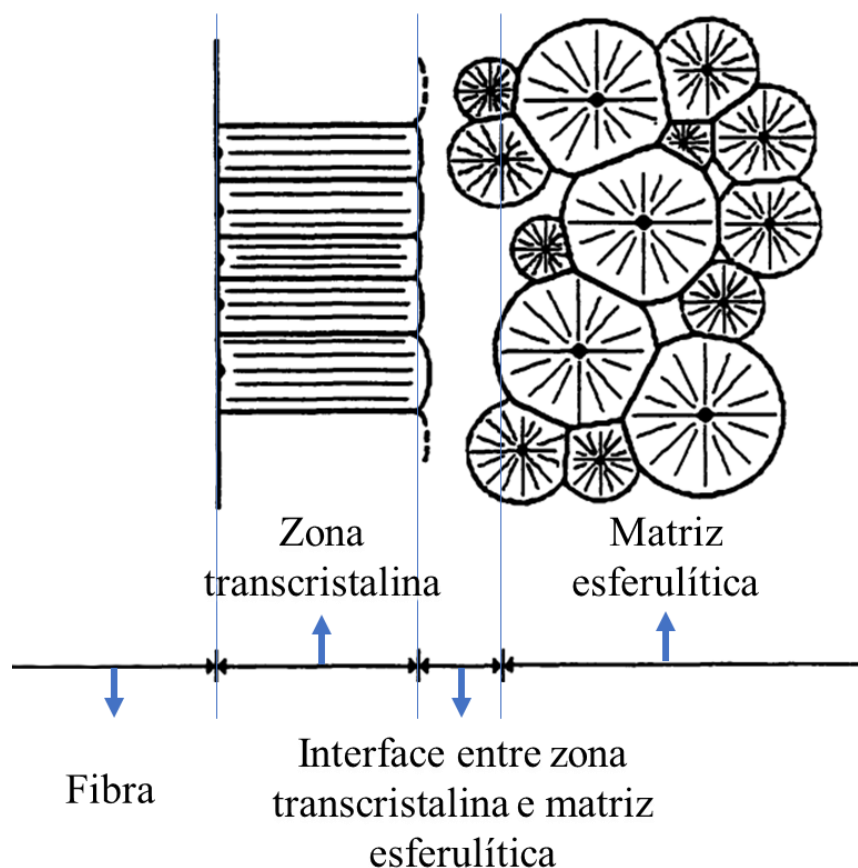


Figura 5.26 - Microestrutura interfacial de um polímero reforçado com fibras contínuas. Adaptado de [192].

As temperaturas de início e final de cristalização são maiores quando determinadas por meio de MOLP, em relação ao que se obtém em caracterização por DSC. Porém, o fato que a cristalização da formulação PCL CCF acontece em um maior intervalo de temperatura foi comprovado em ambos casos. Durante investigação da cristalização da PCL por meio de diversos métodos, incluindo MOLP e DSC, Speranza et al. [193] concluíram que os resultados dependem tanto da escala observada quanto das condições amostrais.

Durante resfriamentos em DSC e MOLP, foi considerada taxa de variação de temperatura de 10°C/min. Porém, durante FFF, é possível que o fundido seja submetido a resfriamentos mais severos ou amenos. Por isso, o fundido de PCL CCF também foi resfriado a diferentes taxas de resfriamento como parte da avaliação da influência desse parâmetro na cristalização do polímero. A Tabela

5.11 e a Tabela 5.12 mostram a cristalização durante resfriamento a taxas de 1 e 30°C/min, respectivamente. Micrografias foram obtidas a cada grau Celsius.

Tabela 5.11 - Cristalização do filamento PCL CCF: resfriamento a 1°C/min.

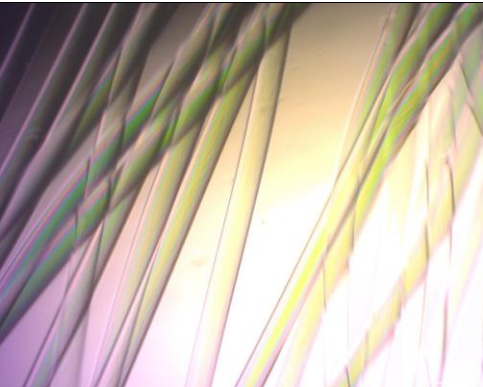
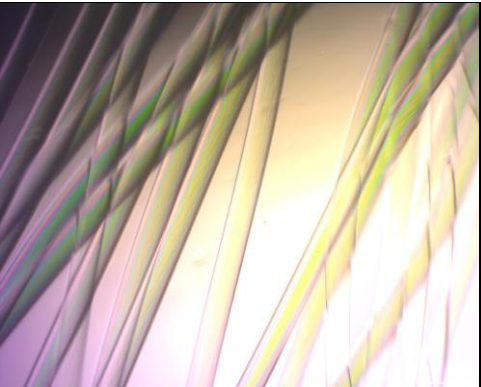
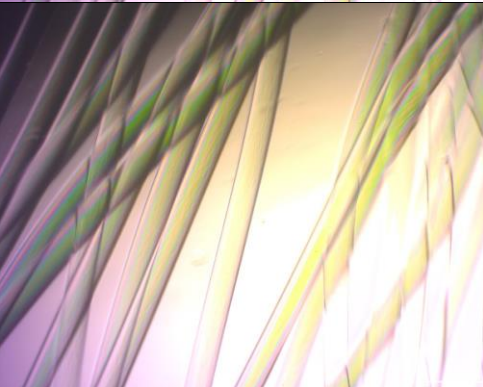
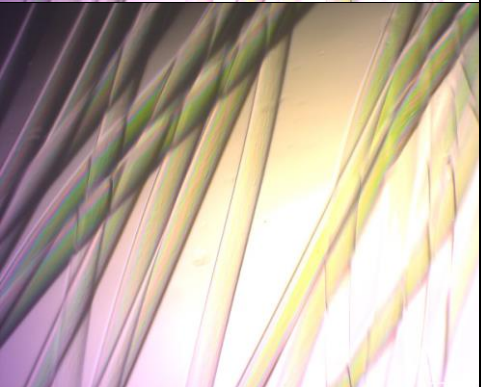
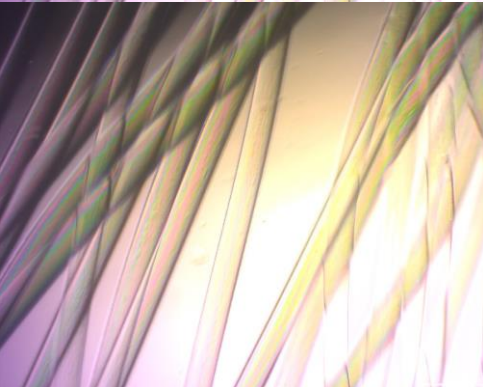
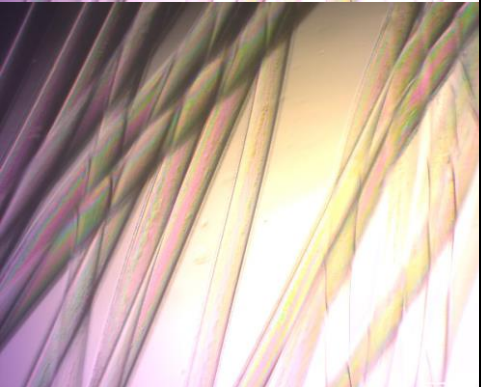
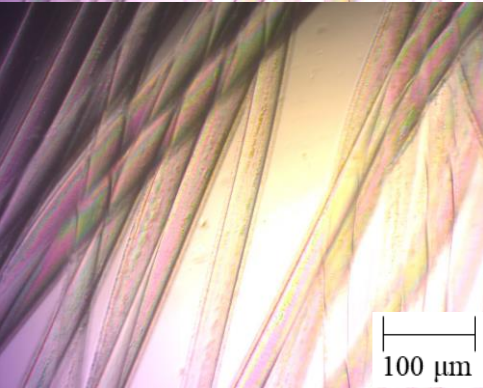
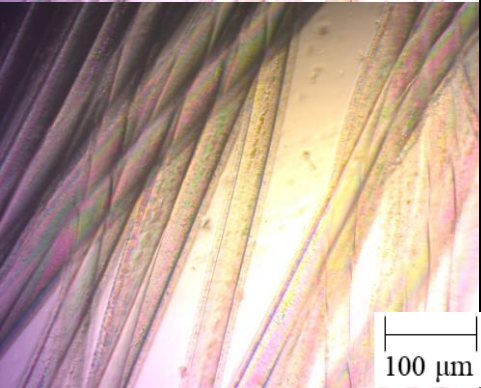
T_r 48 t_r 3.120 	T_r 47 t_r 3.180 
T_r 46 t_r 3.240 	T_r 45 t_r 3.300 
T_r 44 t_r 3.360 	T_r 43 t_r 3.420 
T_r 42 t_r 3.480 	T_r 41 t_r 3.540 
T_r em °C, t_r em s	

Tabela 5.11 - (continuação)

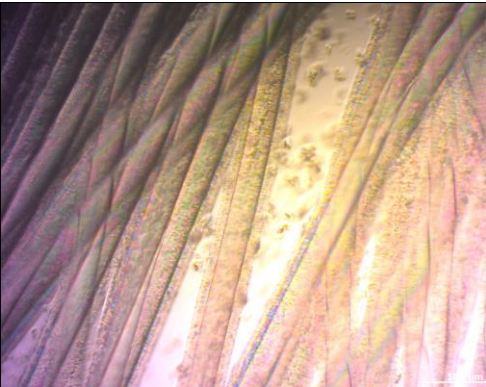
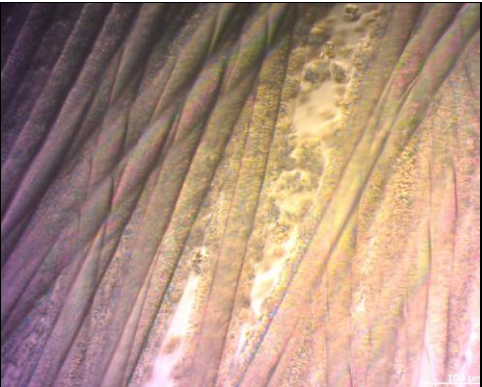
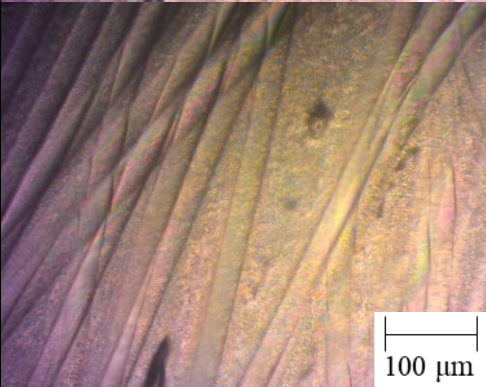
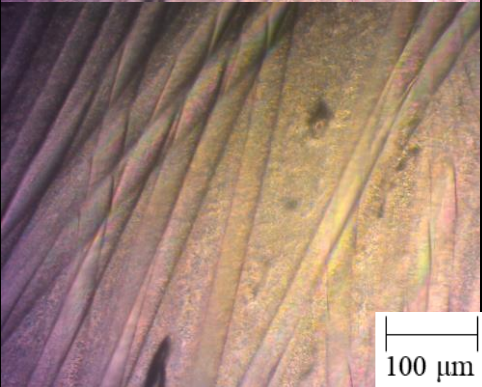
T_r 40 t_r 3.600		T_r 39 t_r 3.660	
T_r 38 t_r 3.720		T_r 37 t_r 3.780	
T_r 36 t_r 3.840		T_r 35 t_r 3.900	
T_r em °C, t_r em s			

Tabela 5.12 - Cristalização do filamento PCL CCF: resfriamento a 30°C/min.

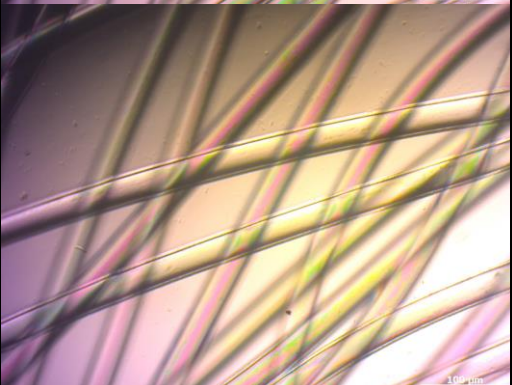
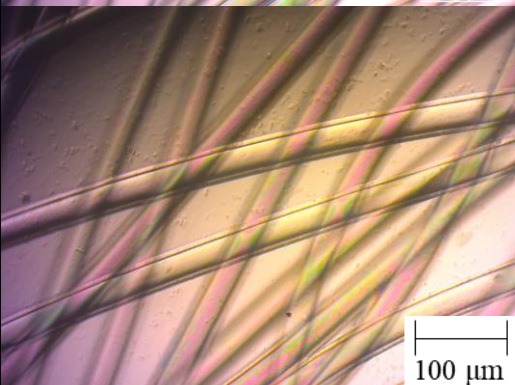
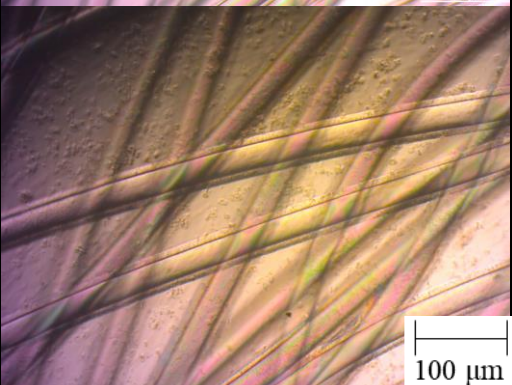
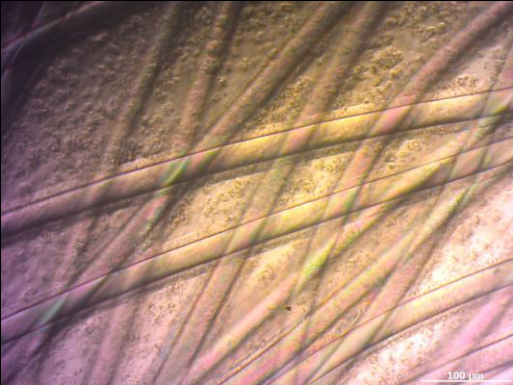
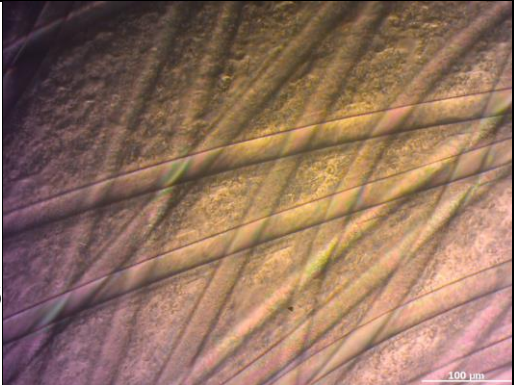
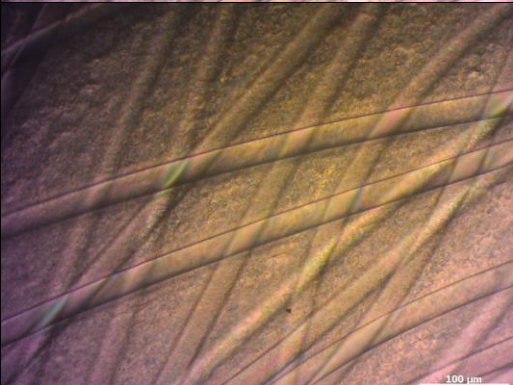
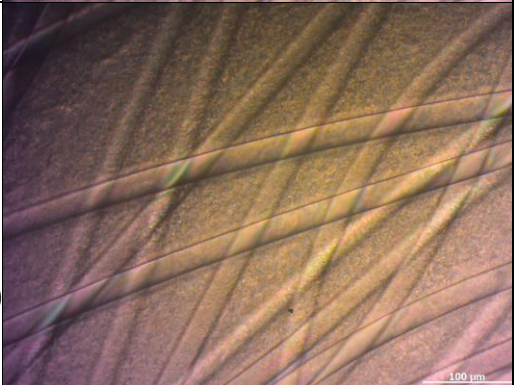
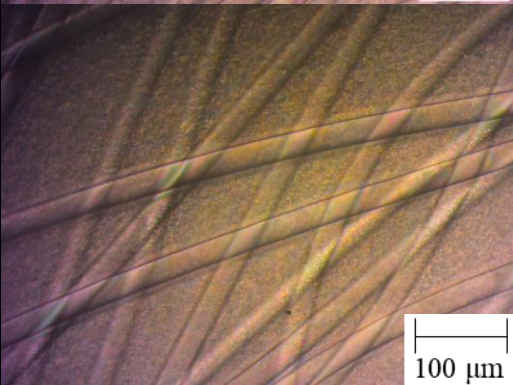
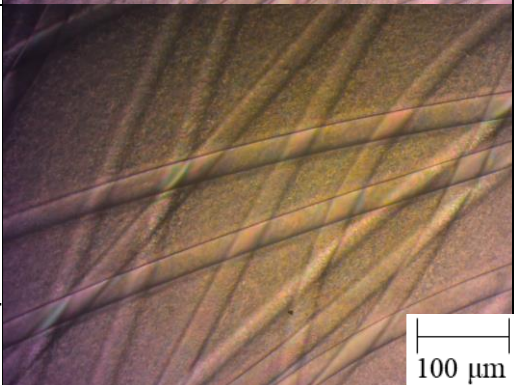
T_r 46 t_r 108		T_r 45 t_r 110	
T_r 44 t_r 112		T_r 43 t_r 114	
T_r 42 t_r 116		T_r 41 t_r 118	
T_r 40 t_r 120		T_r 39 t_r 122	
T_r em °C, t_r em s			

Tabela 5.12 - (continuação)

T_r 38 t_r 124		T_r 37 t_r 126	
T_r 36 t_r 128		T_r 35 t_r 130	
T_r 34 t_r 132		T_r 33 t_r 134	
T_r em °C, t_r em s			

Quando resfriado a 10°C/min, PCL CCF cristaliza em 32-45°C, durante 78 s. Para taxas de 1 e 30°C/min, esses intervalos foram de 35-48 e 33-46°C, com cristalizações durando 720 e 26 s, respectivamente. Em FFF, é possível que grande parte da cristalização da PCL aconteça a baixas taxas de resfriamento, devido a sua baixa $T_{onset(c)}$, menor que 50°C conforme caracterizações realizadas na atual investigação. Abaixo dessa temperatura, o material depositado demora para alcançar a temperatura da mesa ou a temperatura ambiente. Tal

comportamento térmico foi observado por Paetzold et al. [194] durante investigação sobre FFF com PCL.

Na atual investigação, como a PCL pode ser resfriada a uma baixa taxa durante a FFF, a cristalização do fundido deve ocorrer em maiores temperaturas, e em menor intervalo de temperatura, em relação aos resultados de DSC. Além disso, espera-se grau de cristalinidade dos impressos relativamente baixa. Gicheha et al. [197] observaram o mesmo fenômeno para baixas taxas de resfriamento da PCL, durante investigação de sua cristalização não-isotérmica.

5.3.8 Conclusão parcial sobre a caracterização dos filamentos

Nessa subseção é exposta uma conclusão preliminar sobre as diferenças entre propriedades do *pellet* e filamentos produzidos, e como elas podem afetar a MA.

Como esperado, a PCL em forma de *pellet*, por não ter sido submetida ao processo de extrusão, apresenta cadeias maiores, justificando a maior estabilidade térmica, como visto em TGA, em 5.3.3, e a cristalização em temperaturas menores e em um maior intervalo de temperatura, fenômeno observado por meio de DSC, em 5.3.6. A presença de cargas parece prejudicar a mobilidade molecular do polímero. Assim, tanto *pellet* como o filamento nPCL são mais fluidos em relação aos compósitos, como sugerem os resultados de reometria de placas paralelas em regime permanente, em 5.3.3, e apresentam menor comportamento elástico, como visto por meio reometria de placas paralelas em regime oscilatório, em 5.3.5. A carga de maior razão de aspecto é mais efetiva em elevar o comportamento elástico do material.

Com as cargas filtradas, o polímero que antes fazia parte dos compósitos mostrou ser mais fluido, indicando que a segunda fase promove degradação, possivelmente devido às maiores tensões de cisalhamento, à umidade e/ou à liberação de íons que catalisam reações de cisão das cadeias poliméricas. O uso de extrusora dupla-rosca também colabora para essa possível degradação mais intensa no caso dos compósitos com SFs ou pó. A degradação é maior no caso de cargas em pó, devido à maior área específica, que resulta em maior interação

com a matriz polimérica. A degradação tende a ser mais intensa quando as cargas descontínuas são bioativas. Ainda assim, foi possível obter filamento de PCL CCF, além de todos os compósitos contendo cargas descontínuas.

Não houve diferenças significativas de X_c entre formulações. Em MOLP, PCL BSF cristalizou em um menor intervalo de temperatura, indicando a presença de cadeias poliméricas menores.

Por sua vez, cargas contínuas resultam em tendência de cristalização ocorrendo em menores temperaturas, e em maior intervalo de temperatura, possivelmente devido às maiores cadeias poliméricas, algo observado por meio de DSC. No caso de PCL CCF, o mesmo foi observado por meio de MOLP. Como formulações com CFs passam por um processo de recobrimento, e não de mistura, em extrusora monorroscas, é possível que a PCL seja menos degradada. O uso de cargas bioativas na forma de feixe de fibras pode ser uma solução para obter compósitos biomédicos com matrizes poliméricas mais sensíveis à degradação.

Os aspectos discutidos até então podem influenciar a qualidade do impresso. Fundidos de baixa viscosidade tendem a gerar produtos com mais problemas dimensionais [23], porém a fluidez favorece coalescência entre linhas de deposição, algo que promove desempenho mecânico [198]. Por outro lado, alta fluidez pode indicar excesso de degradação do polímero. A boa união entre deposições também é favorecida por uma cristalização mais lenta [199]. A geometria de deposição tende a ser mais preservada no caso de polímeros de maior comportamento elástico [156], e de rápida cinética de cristalização. O alto grau de cristalinidade traz benefícios às propriedades mecânicas do polímero [200]. Além disso, também tende a reduzir a taxa de degradação do *scaffold* em aplicações biomédicas, uma vez que esse processo ocorre preferencialmente nas regiões amorfas [68].

As caracterizações dos filamentos sugerem que compósitos com cargas descontínuas devem ter maior capacidade de conservar sua geometria após deposição em relação ao polímero puro. Afinal, esses compósitos apresentam maior viscosidade e, especialmente no caso de PCL CSF e PCL BSF, maior comportamento elástico. A tendência é mais esperada de PCL BSF, já que sua

cristalização pode ocorrer em menor intervalo de temperatura, como visto por meio de MOLP. Porém, esses aspectos reológicos, viscoelásticos e de cristalização podem prejudicar a coalescência entre linhas de preenchimento. Além disso, a própria presença de cargas descontínuas pode restringir mobilidade molecular nas interfaces de impressão, condição que não favorece a formação de fortes uniões.

Os resultados indicam que formulações com CFs podem ter comportamento oposto. Reometria em regime permanente sugere que a matriz polimérica do filamento PCL CCF está mais degradada em relação ao filamento nPCL. DSC e MOLP mostram que a cristalização das formulações com CFs tende a ocorrer em menores temperaturas, e em maior intervalo de temperatura. Além disso, como as CFs se encontram no meio das linhas de preenchimento depositadas, espera-se que essas cargas não interfiram na formação das interfaces de impressão tanto quanto as cargas descontínuas. A Figura 5.27 resume essa discussão.

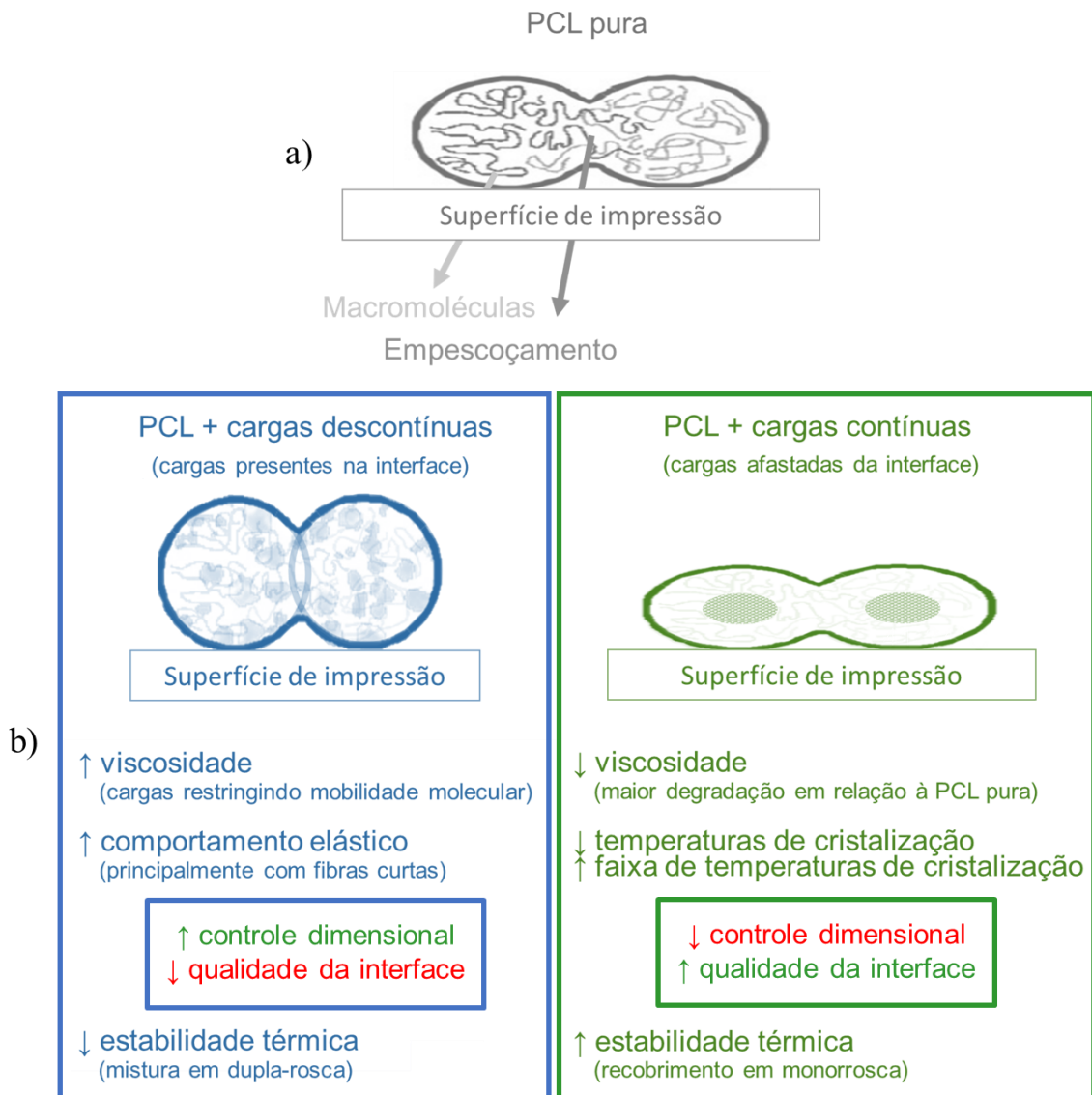


Figura 5.27 - Esquema mostrando o empensoamento e os fundidos assumindo geometria elíptica após deposição (a), e a influência das propriedades dos compósitos nesses fenômenos comumente vistos em FFF (b).

Como os monofilamentos de F18 são menos resistentes e flexíveis, como concluído em 5.1.2, as SFs dos compósitos bioativos têm razão de aspecto relativamente baixo, como visto por meio das medições em 5.3.2, algo que não permite que essas cargas alcancem seu potencial de reforço. A homogeneização é dificultada em compósitos com SFs, refletindo no maior desvio padrão em relação ao diâmetro dos filamentos obtidos, algo discutido em 5.3.1. Devido à

baixa qualidade do feixe bioativo criado, não houve estabilidade durante o processo de extrusão, impossibilitando a obtenção de filamentos longos e uniformes, e a subsequente impressão 3D a partir dos materiais PCL BCF e PCL HYB.

As caracterizações dos filamentos apresentadas e discutidas são importantes para a subsequente análise das propriedades dos impressos obtidos via FFF. Por exemplo, o comportamento reológico dos materiais estudados tem influência no tamanho dos poros e na qualidade das interfaces de impressão, ambas características que afetam a eficiência do produto em aplicações biomédicas. Da mesma forma, compreender as propriedades dos filamentos é valioso no domínio da FFF com CFs. Modelos que descrevem esse processo podem trazer informações úteis na busca por melhores CFRCs, mas ainda existem em um número limitado na literatura.

5.4 Modelagem da manufatura aditiva com fibras contínuas

Considerando que, nos impressos de PCL CCF, o polímero se encontra principalmente no exterior do feixe, é possível assumir que no processo de MA estudado, na ponta do bico, ocorre fluxo típico de fluido pseudoplástico através de seção transversal anular, onde o cilindro interior, no caso o feixe, se move a velocidade constante no sentido do fluxo, como ilustrado na Figura 5.28. O anel branco é a localização de um elemento infinitesimal que pode ser estudado para que as equações que descrevem esse tipo de fluxo sejam obtidas. Na condição I, a camada de maior velocidade do fundido está na superfície do feixe, enquanto na condição II, essa camada está entre o feixe e a superfície interna do bico. Como discutido por Han e Rao [201], nesses casos, além do típico fluxo devido à pressão causada pelo filamento sendo empurrado para dentro da câmara de aquecimento, existe um fluxo de Couette observado em fluidos confinados entre uma superfície móvel e uma estática. É conveniente considerar um sistema de coordenadas cilíndrico, com os eixos z e r associados às coordenadas longitudinais e radiais, respectivamente.

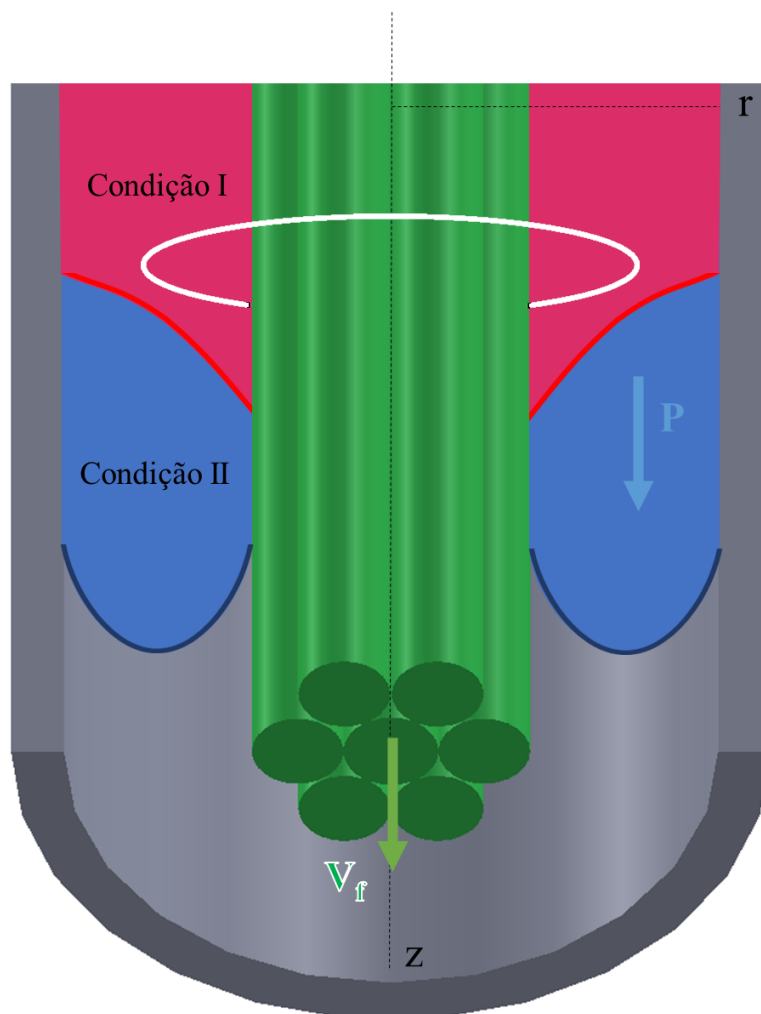


Figura 5.28 - Esquema do fluxo pseudoplástico anular, promovido pelo gradiente de pressão dP/dz e pelo arraste do tubo interior, se movendo a velocidade constante V_f . Esse tipo de fluxo pode ser melhor compreendido analisando um elemento infinitesimal pertencente ao anel branco.

O comportamento do fluido pode ser estudado ao realizarmos o balanço de momentos do elemento infinitesimal pertencente a um anel de fluido atravessando o capilar. É investigado um volume que vai de 0 até L no eixo longitudinal z , e de r até $r+\Delta r$ no eixo radial.

O momento do sistema não deve mudar, já que consideramos estado estacionário de fluxo. Momentos podem entrar ou sair do sistema por mecanismos convectivos ou moleculares. Como assumimos fluxo apenas no eixo longitudinal, com perfil constante ao longo do comprimento do capilar, os

termos de entrada e saída associados à convecção devem se cancelar. O mesmo não pode ser dito do transporte de momento molecular, que acontece por meio do arraste entre moléculas, tal como se observa em fluidos confinados entre uma superfície fixa e uma móvel. Além desse efeito da viscosidade, existe o efeito do gradiente de pressão e da gravidade, que podem gerar momento na direção longitudinal [202,203]. O balanço de momento na direção longitudinal é então dado pela Equação 5.3.

$$(2\pi r L \tau_{rz})|_r - (2\pi r L \tau_{rz})|_{r+\Delta r} + (p_0 - p_L)(2\pi r \Delta r) + (\rho g \cos \theta)(2\pi r \Delta r L) = 0 \quad 5.3$$

onde L é o comprimento estudado, e τ_{rz} é a tensão de cisalhamento na direção longitudinal z, em uma área perpendicular ao eixo radial r. p_0 e p_L são pressões atuando em seções localizadas em diferentes coordenadas longitudinais. ρ é a densidade do fluido, g é a aceleração devido à gravidade e θ é o ângulo do capilar em relação à direção da força gravitacional. A Equação 5.4 é resultado da Equação 5.3 dividida por $2\pi \Delta r L$.

$$\frac{(r \tau_{rz})|_r - (r \tau_{rz})|_{r+\Delta r}}{\Delta r} + \frac{(p_0 - p_L + \rho g L \cos \theta)r}{L} = 0 \quad 5.4$$

Como estamos estudando parte de um volume anular muito fino, Δr tende a zero, fazendo com que o primeiro termo se torne uma derivada. Além disso, é comum unir os efeitos de pressão e gravidade. Assim, a Equação 5.4 é simplificada, resultando na Equação 5.5.

$$\frac{d(r \tau_{rz})}{dr} = -\frac{\Delta P}{L} r \quad 5.5$$

onde ΔP é a diferença de pressão ao longo do comprimento estudado, $P_L - P_0$, sendo que P_L também inclui o efeito gravitacional. Ao integrarmos a Equação 5.5, obtém-se a expressão do perfil de tensão de cisalhamento τ_{rz} em coordenadas cilíndricas, Equação 5.6. Mais uma vez, como estudamos um

volume muito pequeno, podemos tratar o comprimento na direção longitudinal como um elemento infinitesimal dz . Consequentemente, o gradiente de pressão também é infinitesimal: dP .

$$\tau_{rz} = -\frac{1}{2} \left(\frac{dP}{dz} \right) r + \frac{C}{r} \quad 5.6$$

onde C é uma constante de integração. Han e Rao [201] partem da Equação 5.6 para obter expressões que descrevem o fluxo em seção anular, onde o cilindro interno se movimenta a velocidade constante. Assume-se que o feixe de fibras é um único cilindro maciço, localizado no centro do filamento, em vez de um conjunto de vários monofilamentos. Assim, o efeito de fluxos longitudinais e radiais que podem ocorrer entre os monofilamentos são ignorados, simplificação que pode ser considerada uma desvantagem do modelo.

Assume-se que os cilindros interno e externo estão alinhados ao eixo longitudinal. Por conveniência, os autores utilizam o raio adimensional R , que varia entre k , raio adimensional associado à superfície do cilindro interno, e o valor unitário, associado à superfície interna do bico. R equivale à razão de um raio r qualquer sobre o raio do cilindro externo, $r_{\text{máx}}$.

Filamentos longos e uniformes com CFs bioativas não puderam ser obtidos, como descrito na subseção sobre extrusão, 5.2. Por isso, como prova de conceito, a impressão de produtos macroporosos e a modelagem do processo serão realizadas com base no filamento PCL CCF. Foi considerado bico de impressão de 1,0 mm de diâmetro. Logo, $r_{\text{máx}}=0,5$ mm. No caso da MA com a formulação PCL CCF, o cilindro interno é o feixe de fibras, cuja seção transversal assume-se ser circular e de raio $r_{\text{mín}}$ capaz de conter o melhor empacotamento dos monofilamentos. Como discutido em 5.1.3, estima-se que, para o feixe de fibras comercial utilizado, o diâmetro seja de 0,43 mm, resultando em $k=0,43$. A Figura 5.29 é um diagrama desse tipo de fluxo, destacando os raios envolvidos.

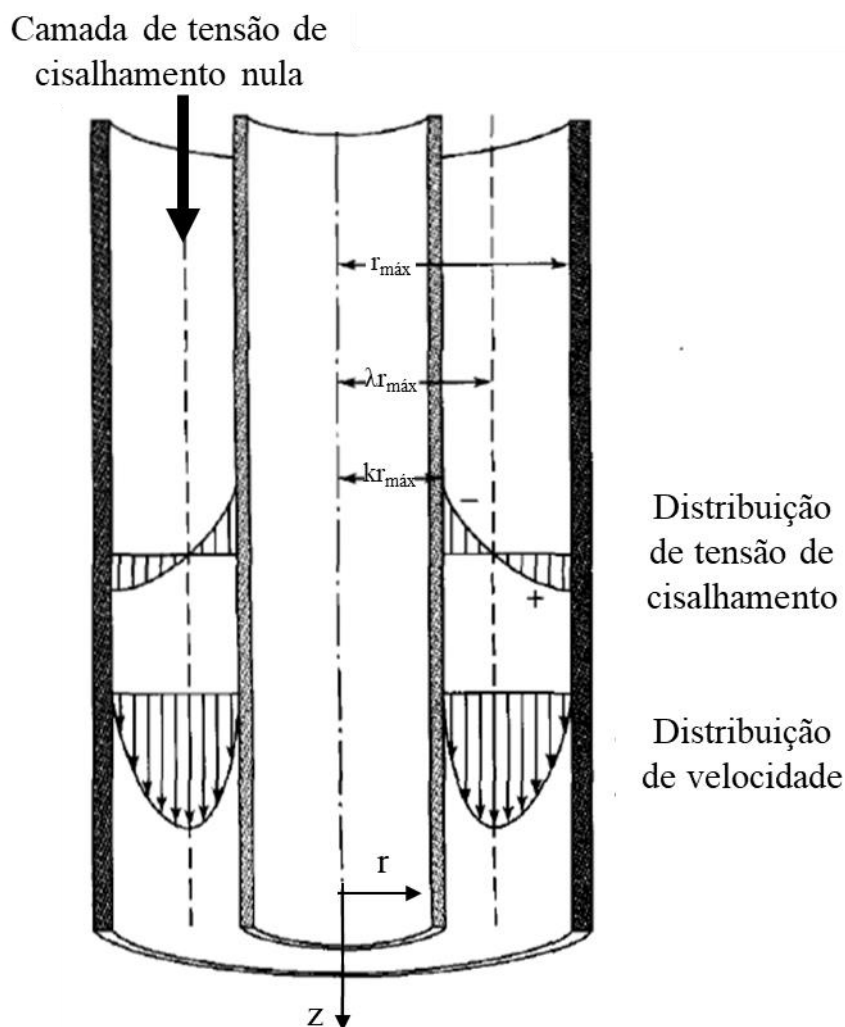


Figura 5.29 - Fluxo anular e raios envolvidos. Adaptado de [202].

Assume-se que a camada de maior velocidade do fluido está localizada no raio $\lambda r_{máx}$, entre a superfícies do cilindro interno e externo. Logo, a taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$, associada à variação da velocidade na coordenada longitudinal V_z em razão de um elemento infinitesimal dr , deve ficar cada vez menor indo do cilindro externo até $\lambda r_{máx}$. De $\lambda r_{máx}$ até o cilindro interno, $\dot{\gamma}$ deve aumentar [201]. Esse comportamento é descrito pela Equação 5.7 e pela Equação 5.8.

$$\dot{\gamma} = \frac{dV_z}{dr}; \quad \text{para } r \geq \lambda r_{máx} \quad 5.7$$

$$\dot{\gamma} = -\frac{dV_z}{dr}; \quad \text{para } r \leq \lambda r_{máx} \quad 5.8$$

Como τ_{rz} é nula para $r=\lambda r_{m\acute{a}x}$, onde a velocidade é máxima, C pode ser determinada a partir da Equação 5.6, como visto na Equação 5.9:

$$0 = -\frac{1}{2}\left(\frac{dP}{dz}\right)\lambda r_{m\acute{a}x} + \frac{C}{\lambda r_{m\acute{a}x}} \quad 5.9$$

O comportamento de $\dot{\gamma}$ conhecido, tal como Equação 5.7 e Equação 5.8, possibilita inferir sobre o comportamento de τ_{rz} . Logo, após determinação de C, obtém-se Equação 5.10 e Equação 5.11 para τ_{rz} . Por conveniência, $-dP/dz$ será substituído por β .

$$\tau_{rz} = \frac{\beta r_{m\acute{a}x}}{2} \left(\frac{R^2 - \lambda^2}{R} \right); \quad \text{para } \lambda \leq R \leq 1 \quad 5.10$$

$$\tau_{rz} = \frac{\beta r_{m\acute{a}x}}{2} \left(\frac{\lambda^2 - R^2}{R} \right); \quad \text{para } k \leq R \leq \lambda \quad 5.11$$

Para fluídos pseudoplásticos, τ_{rz} é dada pela Equação 5.12, função da viscosidade aparente η , dada pela Equação 5.13 [201].

$$\tau_{rz} = \eta \frac{dV_z}{dr} \quad 5.12$$

$$\eta = m \left| \frac{dV_z}{dr} \right|^{n-1} \quad 5.13$$

onde n é o índice de pseudoplasticidade e m é coeficiente de consistência do fundido. Combinando Equação 5.12 e Equação 5.13, inserindo o resultado na Equação 5.10 e Equação 5.11, e então integrando, obtém-se equações para a velocidade do fundido na direção longitudinal, em função do raio adimensional R [201]. Para R entre λ e 1, a expressão é denominada $V_1(R)$, Equação 5.14. Para R entre k e λ , adiciona-se ainda a velocidade do feixe V_f , resultando na expressão de velocidade $V_2(R)$, Equação 5.15.

$$V_1(R) = r_{m\acute{a}x} \left(\frac{\beta r_{m\acute{a}x}}{2m} \right)^{\frac{1}{n}} \int_R^1 \left(\frac{R^2 - \lambda^2}{R} \right)^{\frac{1}{n}} dR; \quad \text{para } \lambda \leq R \leq 1 \quad 5.14$$

$$V_2(R) = V_f + r_{m\acute{a}x} \left(\frac{\beta r_{m\acute{a}x}}{2m} \right)^{1/n} \int_k^R \left(\frac{\lambda^2 - R^2}{R} \right)^{1/n} dR; \quad \text{para } k \leq R \leq \lambda \quad 5.15$$

Por definição, a vazão volumétrica Q é o volume de fluido por unidade de tempo passando através de uma área [201], tal como Equação 5.16.

$$Q = \int_0^{2\pi} \left(\int_{kr_{m\acute{a}x}}^{r_{m\acute{a}x}} V_z r dr \right) d\varphi \quad 5.16$$

sendo φ o ângulo que contém a seção transversal estudada. Inserindo Equação 5.14 e Equação 5.15 na Equação 5.16, resulta na Equação 5.17.

$$Q = \pi r_{m\acute{a}x}^2 (\lambda^2 - k^2) V_f + \pi r_{m\acute{a}x}^3 \left(\frac{\beta r_{m\acute{a}x}}{2m} \right)^{1/n} \int_k^1 \frac{|\lambda^2 - R^2|^{\frac{1}{n}+1}}{R^{1/n}} dR \quad 5.17$$

A V_f pode ser considerada equivalente à V_{ext} , 4,1 mm/s, como descrito na subseção sobre ajuste dos parâmetros de impressão, 5.5. É possível estimar a vazão mássica de polímero em função da fração mássica de fibras e do tempo necessário para imprimir certo comprimento de compósito. Como visto na prática, a impressão de uma linha de 100 mm com parâmetros ajustados acontece ao longo de 24,4 s, resultando em material depositado com massa média de 244,5 mg, sendo que 12,5% equivale à carga, como determinado por TGA, em 5.3.3. Assumindo densidade do fundido constante de 1,0 g/cm³, valor médio encontrado no estudo de Ryu et al. [204], tem-se $Q=8,8 \text{ mm}^3/\text{s}$.

Para a determinação dos índices reológicos n e m , o filamento nPCL foi picotado e submetido a reometria capilar para obtenção de curva reológica a altas taxas de cisalhamento, no regime pseudoplástico, tal como visto na Figura 5.30. Devido à limitação do equipamento em relação à força sobre o pistão, o ensaio foi realizado a 100°C, 5°C acima da temperatura de impressão, determinada na subseção 5.5. A curva traçada já inclui a correção de Rabinowitsch. Por meio dessa curva, que se aproxima da lei das potências, como esperado, obtém-se $n=0,36$ e $m=32.213 \text{ Pa.s}^n$.

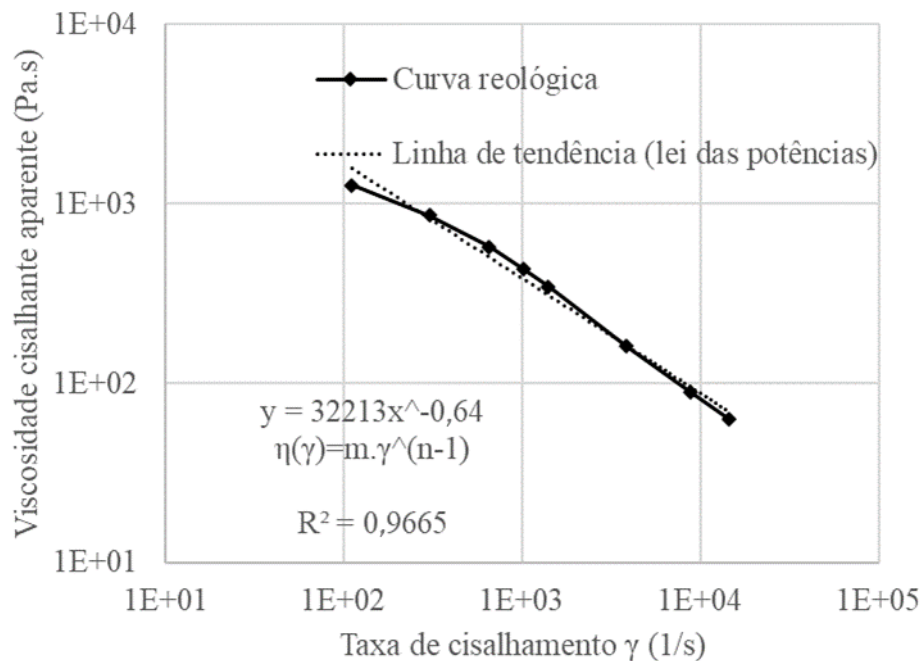


Figura 5.30 - Curva de reometria capilar do filamento nPCL, indicando comportamento pseudoplástico do fundido.

Apenas λ e β são desconhecidos. β pode ser isolado quando $V_1=V_2$, que ocorre quando $R=\lambda$. Em seguida, λ pode ser encontrado por meio da Equação 5.17. Assim, β pode ser determinado. Finalmente, o perfil de velocidades do fluxo anular no bico da impressora pode ser traçado baseado na Equação 5.14 e Equação 5.15. Por meio de *software* voltado à computação matemática, foram encontradas as soluções: o raio adimensional λ , onde está a camada de fundido de maior velocidade, equivale a 0,67014, enquanto o gradiente de pressão β equivale a 1,95 MPa/mm.

Como comparação, também se determinou o perfil de velocidade do fundido, Equação 5.18, durante a impressão com filamento de nPCL. A velocidade $V_c(R)$ na seção circular pode ser descrita em função da velocidade média V_m , determinada por meio da Equação 5.19. Essas expressões são apresentadas por Osswald e Rudolph [169]. Ambos modelos consideram fluxo laminar, isotérmico, sem escorregamento, na direção longitudinal, de fluido incompressível, não newtoniano, em estado estacionário. A geometria interna do capilar é considerada constante, e efeitos gravitacionais e de saída são desprezados.

$$V_c(R) = V_m \left(\frac{3n+1}{n+1} \right) [1 - R^{(n+1)/n}]; \quad \text{para } 0 \leq R \leq 1 \quad 5.18$$

$$V_m = \frac{Q_c}{\pi r_{m\acute{a}x}^2} \quad 5.19$$

Q_c é a vazão volumétrica para a seção transversal circular, obtida por meio do mesmo procedimento utilizado para encontrar Q . A Figura 5.31 mostra os perfis de velocidade. A velocidade máxima para o fluxo anular visto em Figura 5.31a, 17,4 mm/s, está próxima da velocidade máxima para o fluxo sem fibras visto na Figura 5.31b, 18,5 mm/s. Como esperado para o modelo de fluxo anular, o fundido assume a velocidade do feixe na superfície deste, 4,1 mm/s, e chega a zero na superfície estática do bico. As parábolas achatadas são características de fluxo pseudoplástico, caso onde n se afasta do valor unitário. O formato do perfil obtido é característico de fluxo promovido por gradiente de pressão.

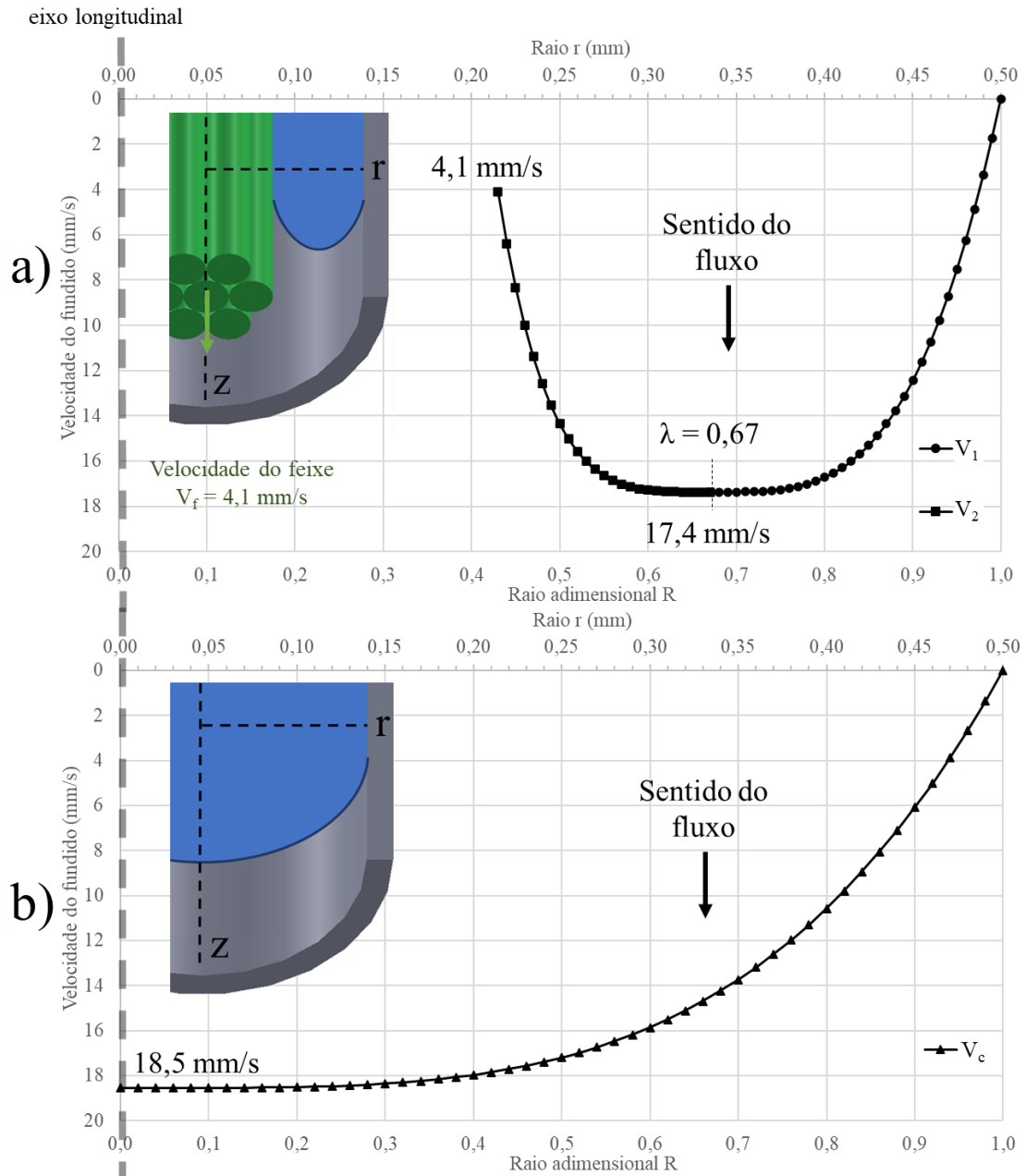


Figura 5.31 - Perfis de velocidade do fundido durante a impressão utilizando filamentos PCL CCF (a): velocidade V_1 para raio adimensional $R > \lambda$ e velocidade V_2 para $R < \lambda$; e nPCL (b): velocidade V_c . A presença de fibras contínuas aumenta o gradiente de velocidade do fundido.

Como discorrem Lin e Hsu [205], para baixos gradientes de pressão, nota-se fluxo realizado principalmente pelo arraste do tubo interior. Essa seria a condição I de fluxo anular visto na Figura 5.28, onde a velocidade máxima se

encontra na superfície do feixe. Pelo contrário, no caso estudado, o feixe atua principalmente como restrição à seção transversal do bico. O movimento axial das CFs pouco influencia o fluxo, sendo que este é sobretudo dirigido pela pressão gerada pelo filamento, que atua como um pistão movimentado pelo sistema tracionador da impressora. Conforme o efeito de arraste passa a representar uma parcela maior da pressão total, a tendência é ver distorção do perfil parabólico, com diminuição da coordenada λ , ou seja, com a camada de fluido mais rápido se aproximando cada vez mais do feixe. Em extrusão para recobrimento de fio, Han e Rao [201] notaram que isso ocorre com o aumento da V_f , que em valores altos pode até mesmo influenciar a orientação das cadeias poliméricas.

A velocidade máxima encontrada para fluxo anular é 17,4 mm/s. Por meio de simulação computacional do fluxo na extrusora do equipamento de FFF, e considerando as duas fases como partículas que interagem entre si, Yang et al. [43] encontraram velocidades na ordem de 200 mm/s. Os autores adotaram velocidades de processo de 30-40 mm/s e $d_b=0,6$ mm. ABS e PA 6 foram considerados como matriz, e o feixe de fibras de carbono foi tratado como um único cilindro que ocupa o mesmo volume que o conjunto dos monofilamentos. Nas simulações de Albrecht et al. [42], a velocidade máxima do PLA em extrusoras de FFF com impregnação *in situ* foi de 18 mm/s, localizada na região do bico de 0,6 mm de diâmetro, considerando feixe de fibras de carbono de 0,37 mm de diâmetro. As velocidades de alimentação das fibras e do filamento polimérico foram de 15 e 1 mm/s, respectivamente.

Em comparação, a máxima velocidade encontrada para o modelo sem CFs foi 18,5 mm/s na atual investigação. Por meio do método de elementos finitos, Ramanath et al. [206] simularam o fluxo de PCL pura ao longo de toda a câmara de aquecimento de um equipamento de FFF. Para $V_{ext}=1,1$ mm/s, a velocidade máxima do fundido, observada no bico de 0,30 mm de diâmetro, foi de 9,6 mm/s. Na atual investigação, apesar dos valores de velocidades máximas dos fluxos anular e circular estarem próximos, o gradiente de velocidade é maior no caso da FFF com CFs, algo que reduz a precisão dimensional da impressão [23].

A Figura 5.32 mostra os perfis de taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ no bico da impressora, obtidos através do gradiente de perfis de velocidade vistos na Figura 5.31. No caso da PCL pura, $\dot{\gamma}$ varia de um valor máximo de 140 s^{-1} na parede interna do bico até zero no eixo longitudinal. Para o filamento com CFs, na parede interna do bico, $\dot{\gamma}$ é 366 s^{-1} , cerca de 2,6 vezes maior em relação ao caso da PCL pura e, além disso, $\dot{\gamma}$ tende a aumentar próxima à superfície do feixe de fibras, atingindo o valor máximo de 481 s^{-1} . Como comparação, Sanchez et al. [156] estimaram taxas de cisalhamento de 10^2 - 10^3 s^{-1} no bico de 0,4 mm de diâmetro durante a impressão 3D de PLA ou ABS puros, utilizando velocidade de cabeçote entre 50 e 70 mm/s.

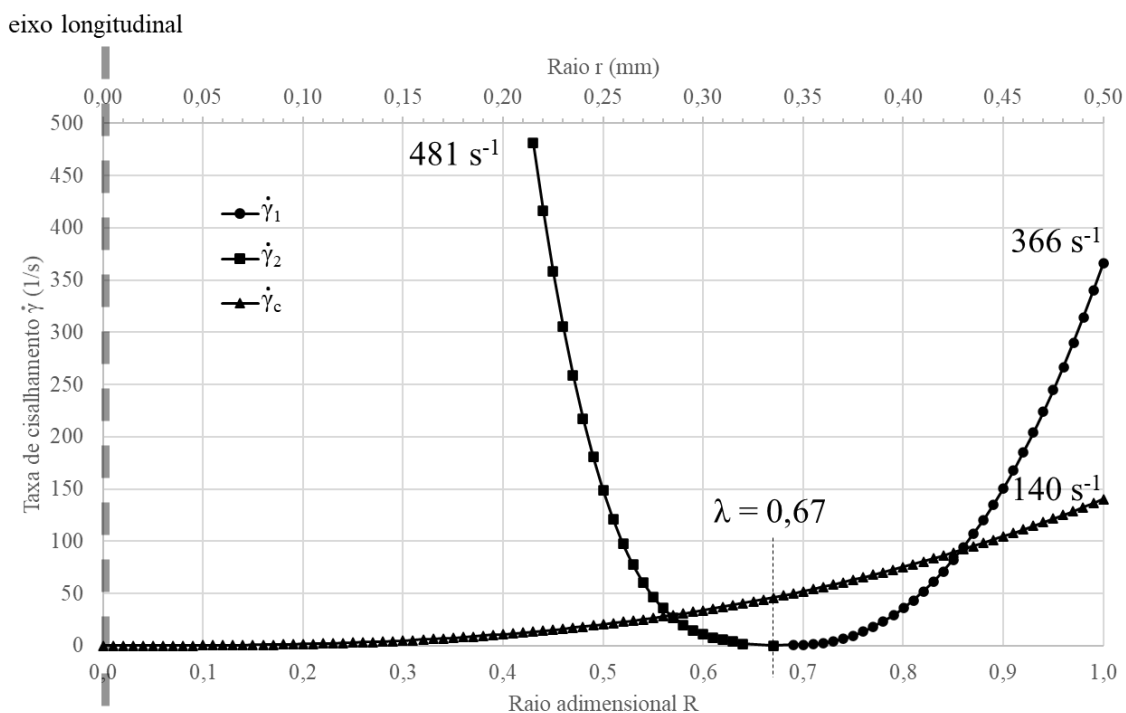


Figura 5.32 - Perfis de taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ do fundido durante a impressão utilizando filamentos PCL CCF ($\dot{\gamma}_1$ para raio adimensional $R > \lambda$ e $\dot{\gamma}_2$ para $R < \lambda$) e nPCL ($\dot{\gamma}_c$). A presença de fibras contínuas eleva as taxas de cisalhamento sofridas pelo fundido.

O gradiente de velocidade deve influenciar a qualidade de impressão. No caso do filamento de nPCL, o menor gradiente de velocidade está associado a menores $\dot{\gamma}$, condição em que o fundido pseudoplástico não ganha tanta fluidez.

Balani et al. [23] estudaram o efeito da $\dot{\gamma}$ na FFF e, utilizando filamento de PLA puro, notaram deformações e defeitos no material depositado em condições mais severas. Utilizando a curva reológica do nPCL, Figura 5.30, é possível estimar a viscosidade do fundido em função de $\dot{\gamma}$. Quando o feixe de fibras está presente, resultando em maior $\dot{\gamma}$, o fundido torna-se mais fluido devido ao comportamento de fluxo pseudoplástico, com viscosidades de 619 e 737 Pa.s na superfície do feixe e na superfície interna do bico, respectivamente. Por outro lado, para nPCL, a viscosidade mínima, observada na parede interna do bico, foi de 1.363 Pa.s. Portanto, esta maior viscosidade da PCL pura pode justificar uma melhor conservação da geometria do material depositado. Essa geometria também é mais preservada devido à cristalização ocorrendo em maiores temperaturas, e em um menor intervalo de temperaturas, algo estudado por meio de DSC e MOLP. O perfil com menor gradiente também pode ser benéfico, uma vez que há mais camadas de fluido com velocidade próxima da velocidade média, algo que resulta em deposições mais uniformes [40].

Anderegg et al. [207] afirmam que a medição do gradiente de pressão em FFF é tecnicamente difícil. O gradiente de pressão para fluxo de PCL pura obtido por Ramanath et al. [206], para d_b variando entre 0,25 e 0,40 mm, foi da ordem de 1-3 MPa, valores próximos daqueles obtidos por meio de modelo matemático. Para o menor canal do bico, os autores usaram a expressão de Bellini [208], Equação 5.20.

$$\frac{dP}{dx} = 2 \left(\frac{V_{ext}}{m^{-1/n}} \right)^n \left[\frac{r_0^2 \left(\frac{1}{n} + 3 \right)}{r_{máx}^{\left(\frac{1}{n} + 3 \right)}} \right]^n \exp \left[\alpha \left(\frac{1}{T_p} - \frac{1}{T_\infty} \right) \right] \quad 5.20$$

onde T_∞ é a temperatura usada para determinação dos índices reológicos do material, r_0 é o raio do maior canal circular do bico e α é o ângulo do cone entre o maior e o menor canal do bico. Na atual investigação, os valores utilizados para r_0 e α foram 0,95 mm e 90°, respectivamente. Por meio da Equação 5.20, estima-se que, no caso da PCL pura, o gradiente de pressão na ponta do bico é de 0,91 MPa/mm, condição menos severa em comparação à impressão com PCL CCF, cujo gradiente de pressão é de 1,95 MPa/mm. Esta comparação

mostra que, com a presença do feixe de fibras, há maior queda de pressão no cabeçote de impressão para manter o mesmo V_{ext} . Altos gradientes de pressão podem causar variações na largura das linhas de preenchimento [25].

Para fluxo anular, Albrecht et al. [42] obtiveram valores entre 13 e 20 MPa para a queda de pressão ao longo do cabeçote, considerando $V_f=15$ mm/s. Han e Rao [201] investigaram o processo de recobrimento de fios por meio de extrusão através de uma matriz do tipo cruzeta. O maior valor de gradiente de pressão, medido na parede à saída do capilar, foi próximo de 0,545 MPa/mm, considerando saída de 1,6 mm de diâmetro, fio de 1,3 mm de diâmetro se movendo a 124 mm/s, vazão entre 1.500 e 1.700 mm³/s, e PE de alta densidade (HDPE, do inglês *High-density polyethylene*) como fundido. Han e Rao [201] demonstraram que o gradiente de pressão é constante ao longo do capilar, e que diminui com Q . O aumento de V_f também tende a diminuir o gradiente de pressão, já que o fluxo passa a ser dirigido principalmente pelo arraste. Maiores quedas de pressão são necessárias para processar polímeros com comportamento mais próximo de um fluído newtoniano.

Como demonstram Han e Rao [201], a taxa de cisalhamento na superfície do feixe pode ser maior ou menor que a taxa de cisalhamento na parede do capilar. O primeiro caso tende a acontecer para baixos valores de V_f , tal como se observa nessa investigação. A Figura 5.32 mostra $\dot{\gamma}$ na superfície do feixe de fibras maior em comparação com $\dot{\gamma}$ na superfície interna do bico. Essa informação é relevante, pois uma tensão de cisalhamento excessiva pode causar a ruptura das fibras. A tensão sofrida pelas fibras τ_{fibra} equivale a τ_{rz} da Equação 5.11 para $R=k$. A Equação 5.21 resultante é a expressão, apresentada pelos autores para determinar τ_{fibra} , e pode servir para orientar o projeto da matriz de recobrimento. Para o processo de impressão 3D com CFs estudado, $\tau_{fibra}=300$ KPa, carregamento insuficiente para romper as fibras de VC, tal como observado na prática.

$$\tau_{fibra} = \frac{r_{m\acute{a}x}\beta(\lambda^2 - k^2)}{2k} \quad 5.21$$

As equações apresentadas por Han e Rao [201] podem ser utilizadas para verificar como variações nos parâmetros discutidos influenciam o fluxo anular pseudoplástico promovido por arraste e gradiente de pressão. A Figura 5.33 mostra como λ , a localização da camada de velocidade máxima do fundido, muda com o gradiente de pressão $|dP/dz|$, índice de pseudoplasticidade n e raio adimensional do feixe de fibras k . Os demais parâmetros, V_f , $r_{m\acute{a}x}$ e m , foram mantidos constantes. A condição observada experimentalmente está destacada em azul. Novamente, λ foi encontrado considerando a Equação 5.14 igual à Equação 5.15. A maior queda de pressão tende a afastar a camada de velocidade máxima da superfície do feixe, ou seja, ocorre aumento do raio adimensional λ , sendo que o comportamento do fundido se aproxima de um fluxo promovido puramente por gradiente de pressão.

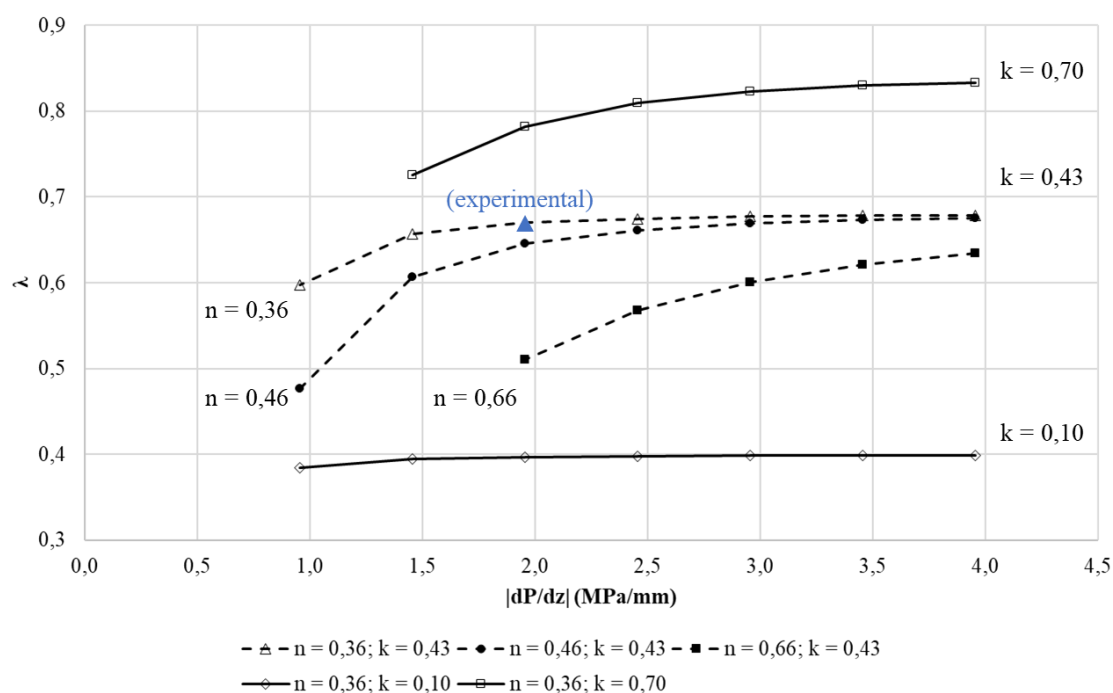


Figura 5.33 - Raio adimensional λ *versus* gradiente de pressão $|dP/dz|$ para diferentes valores de índice de pseudoplasticidade n e raio adimensional do feixe k .

As linhas tracejadas podem ser comparadas para avaliar a influência do índice de pseudoplasticidade n . Quanto mais próximo do comportamento

newtoniano, menor λ para um mesmo gradiente de pressão, indicando cada vez mais influência do mecanismo de arraste. Linhas com marcadores vazios podem ser comparadas para verificar a influência do raio adimensional do feixe k . Naturalmente, conforme k diminui, ou seja, conforme a razão entre os diâmetros do feixe e do bico diminui, menor λ , uma vez que a seção transversal fica menos restringida. As curvas superior e inferior sugerem que, quanto menor o feixe, maior deve ser V_f para que o arraste seja mais significativo, assim diminuindo λ e distorcendo o perfil parabólico achatado.

A Figura 5.34 mostra como a vazão volumétrica Q é influenciada pelos mesmos parâmetros. Uma maior queda de pressão naturalmente gera maior Q . A queda de pressão tem mais dificuldade para promover o fluxo de fundidos menos pseudoplásticos, e de fundidos que atravessam seções transversais mais restritas pela presença de feixes maiores. As curvas de velocidade máxima têm comportamento similar, e por isso foram omitidas.

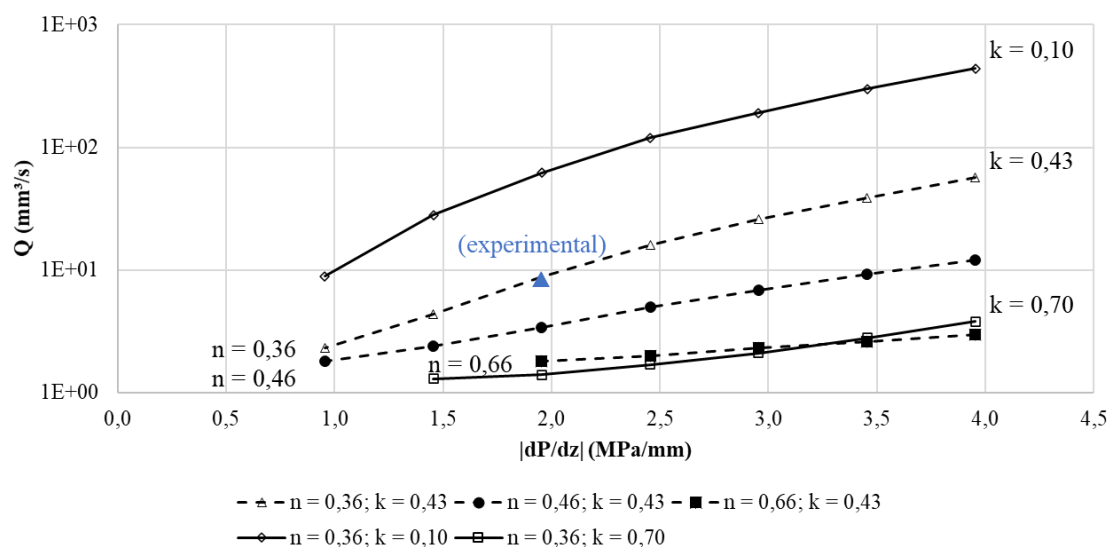


Figura 5.34 - Vazão volumétrica Q versus gradiente de pressão $|dP/dz|$ para diferentes valores de índice de pseudoplasticidade n e raio adimensional do feixe k .

A Figura 5.35 mostra a variação na tensão de cisalhamento sofrida pelo feixe. τ_{fibra} aumenta com o gradiente de pressão, como indica a Equação 5.21. Como visto anteriormente, a diminuição do comportamento pseudoplástico do

fundido e o aumento do diâmetro do feixe resulta em maior restrição ao fluxo promovido por gradiente de pressão, resultando em distorção do perfil de velocidade parabólico. Isso reduz o gradiente de velocidade na superfície do feixe de fibras, resultando em menor τ_{fibra} . A Figura 5.36 exemplifica como a distorção do perfil parabólico, devido ao aumento de V_f , por exemplo, diminui o gradiente de velocidade na superfície da fibra, resultando em menor τ_{fibra} .

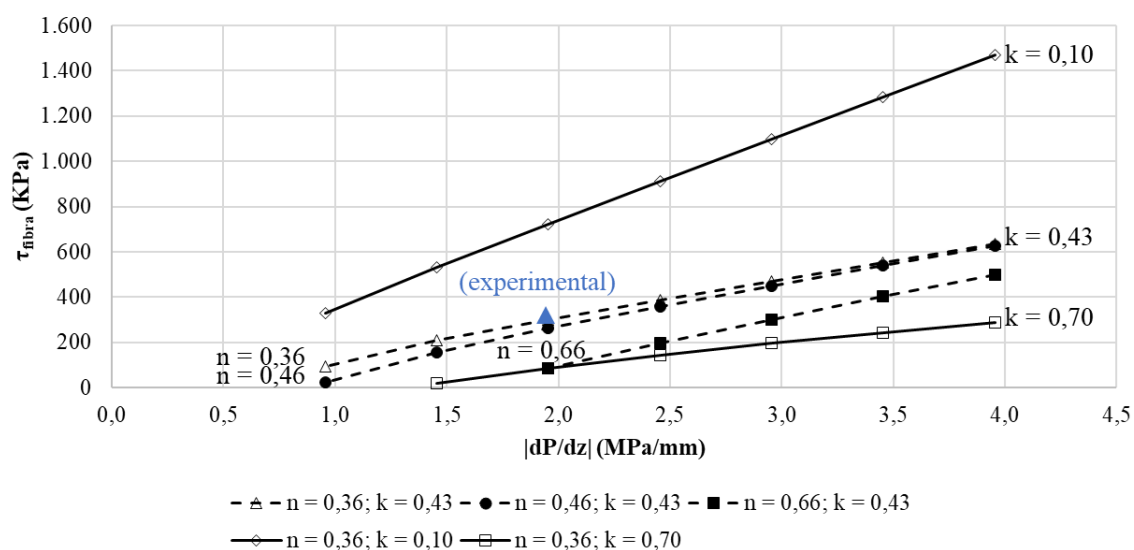


Figura 5.35 - Tensão de cisalhamento τ_{fibra} sofrida pelo feixe de fibras *versus* gradiente de pressão $|dP/dz|$ para diferentes valores de índice de pseudoplasticidade n e raio adimensional do feixe k .

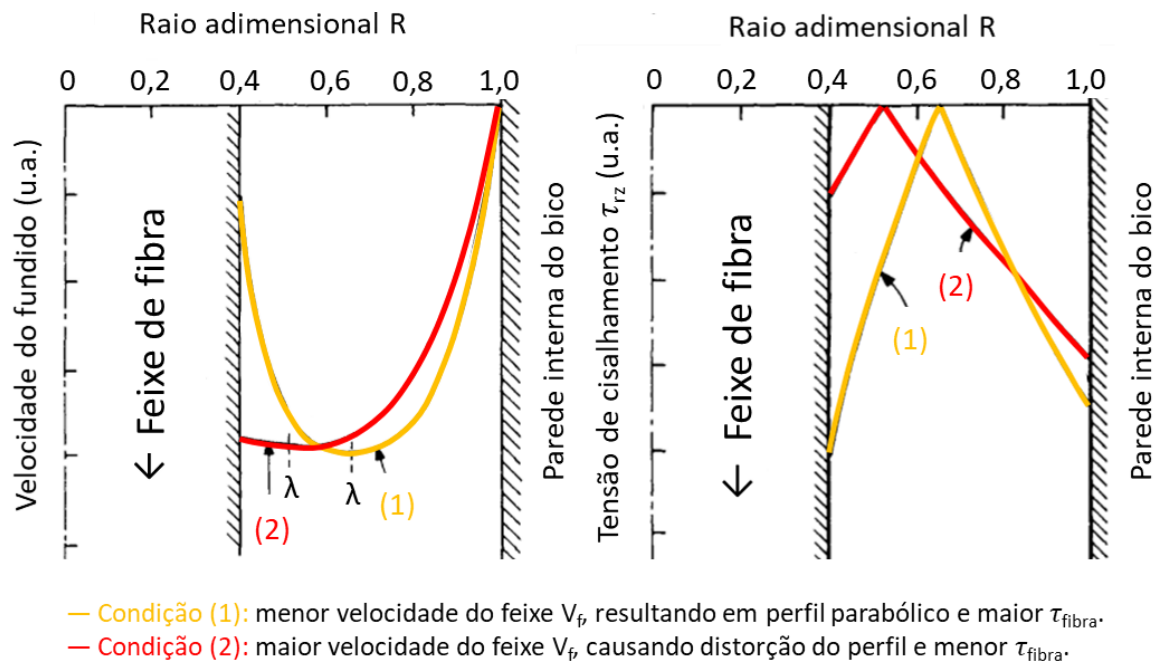


Figura 5.36 - Distorção do perfil parabólico com o aumento do efeito de arraste, e tensão de cisalhamento resultante. Adaptado de [201].

A Figura 5.37 mostra uma análise similar, dessa vez variando V_f e mantendo os demais parâmetros, k , $r_{m\acute{a}x}$, m e n , constantes. Na Figura 5.37a, nota-se que, para um mesmo gradiente de pressão, o aumento de V_f leva a camada de velocidade máxima para mais perto do feixe, de forma que o comportamento do fundido se aproxima do comportamento de fluxo puramente promovido por arraste. Esse efeito é mais significativo quanto menor o gradiente de pressão. Na Figura 5.37b, tem-se que aumentando V_f , menor τ_{fibra} , pois a distorção do perfil parabólico faz com que o gradiente de velocidade na superfície do feixe seja menor, como visto em Figura 5.36. O aumento de V_f também causa aumento de Q , já que o fundido é mais influenciado pelo arraste. Mesmo dobrando V_f em relação ao valor de 4,1 mm/s utilizado originalmente, essas influências em τ_{fibra} e Q são pequenas. V_f precisa ser dez vezes maior para que o efeito do arraste seja mais significativo.

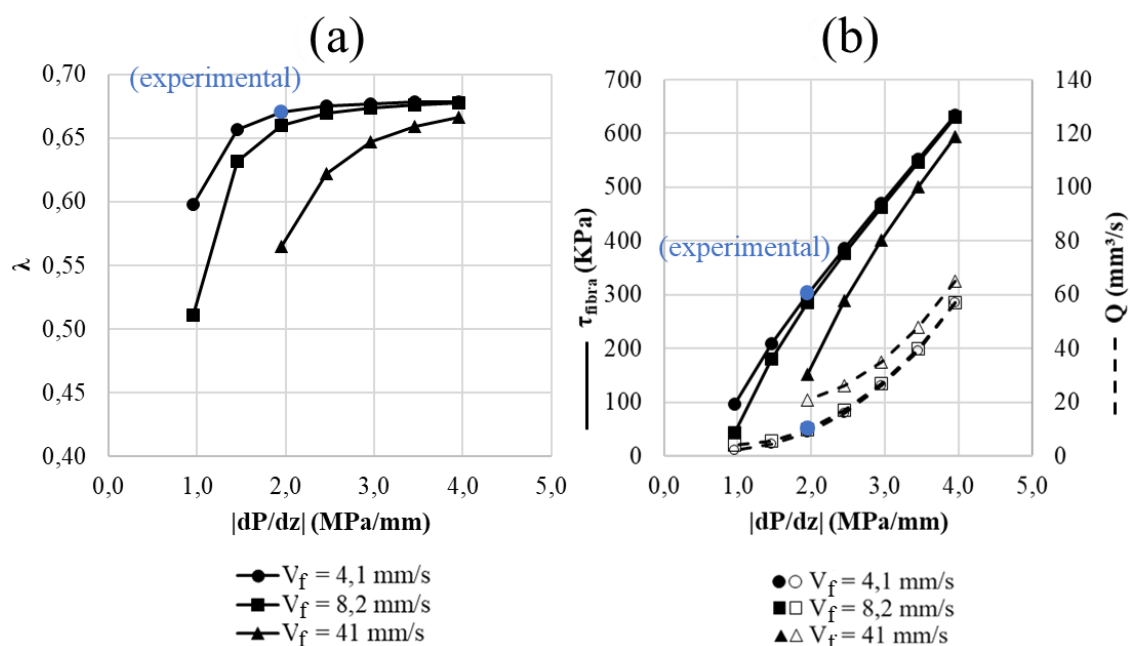


Figura 5.37 - Raio adimensional λ (a), tensão de cisalhamento τ_{fibra} e vazão volumétrica Q (b) *versus* gradiente de pressão $|dP/dz|$ para diferentes valores de velocidade do feixe V_f .

É importante salientar que, para as análises sobre a influência dos parâmetros de processo no fluxo anular, cada curva foi obtida apenas variando o gradiente de pressão. Porém, na realidade, as variáveis são interdependentes. Por exemplo, uma maior V_f tende a reduzir $|dP/dz|$. Ainda assim, essas análises mostram que, à medida que entendemos melhor a queda de pressão no bico de impressão, o modelo pode ser usado para inferir sobre o comportamento da vazão e da tensão de cisalhamento em função das propriedades reológicas do fundido, da velocidade do feixe de fibras e da razão entre os diâmetros do feixe e do bico. Por exemplo, a tensão de cisalhamento sofrida pela fibra, causada pelo fluxo do fundido, pode ser estimada e comparada à resistência à tração da fibra para avaliar as chances de quebra, ou a influência do comportamento pseudoplástico do fundido no processo pode ser avaliado. Com o desenvolvimento desse modelo, o objetivo 1 dessa investigação foi alcançado.

5.5 Manufatura aditiva com fibras contínuas

Após caracterização dos filamentos e modelagem da FFF, a impressão 3D pode ser melhor compreendida. Os parâmetros de processo foram ajustados para possibilitar a obtenção de produtos com macroporosidade a partir de PCL CCF, e então repetidos para as demais formulações. A FFF com CFs de vidro pré-impregnadas, especificamente para a produção de *scaffolds*, ainda não foi relatado na literatura. Os primeiros parâmetros a serem ajustados foram tamanho do bico de deposição de latão, temperatura de impressão T_p e velocidades.

Como observado por meio de MO, o feixe utilizado é composto de cerca de 620 monofilamentos de 16 μm de diâmetro médio. Logo, a seção transversal do feixe tem cerca de 0,12 mm^2 , representando grande restrição à seção transversal do bico de 0,4 mm, com 0,13 mm^2 de seção transversal, comumente empregado em impressão 3D. Por isso, foi necessário selecionar bicos de 0,8 e 1,0 mm de diâmetro. Bicos menores resultam em bloqueio do bico, impossibilitando o processo. Esse efeito é mitigado com o aumento da T_p , que reduz a viscosidade do polímero.

O ajuste das duas velocidades de processo é crítico para a impressão de filamentos com CFs. Enquanto a velocidade do cabeçote V_{xy} é a velocidade dos movimentos nos eixos X e Y, ambos paralelos à superfície de impressão, a velocidade de extrusão V_{ext} se refere à velocidade linear do rolete que desbobina o filamento e o empurra para dentro da câmara de aquecimento, ao mesmo tempo realizando a extrusão do polímero fundido, que flui através do bico. As configurações padrões de impressão 3D dadas pelos *softwares* de fatiamento comumente usados não são apropriadas para esse tipo de filamento, pois suas programações não consideram o movimento de um material sólido contínuo ao longo da extrusora do equipamento, cuja velocidade não deve variar durante o processo. Na prática, notou-se que a impressão só foi viável para uma razão de velocidades RV (V_{xy}/V_{ext}) próximo do valor unitário. Por parte do polímero, a conservação de massa é respeitada por meio de aumento de sua velocidade na câmara de aquecimento, resultando em excesso de fundido na saída, tal como indica o grande diâmetro da deposição, maior que d_b , mostrado na Figura 5.38.

O código QR leva ao vídeo do processo. O grande diâmetro também pode ser atribuído ao fenômeno de inchamento do extrudado. Outra percepção é que, mesmo se os valores de V_{xy} e V_{ext} estiverem próximos, estes também devem ser pequenos, menores que 10 mm/s, já que, a altas velocidades, possivelmente a temperatura e o volume da câmara de aquecimento não são suficientes para fundir o polímero a tempo, resultando em bloqueio da extrusora, com o rolete tracionador incapaz de continuar o movimento do filamento.

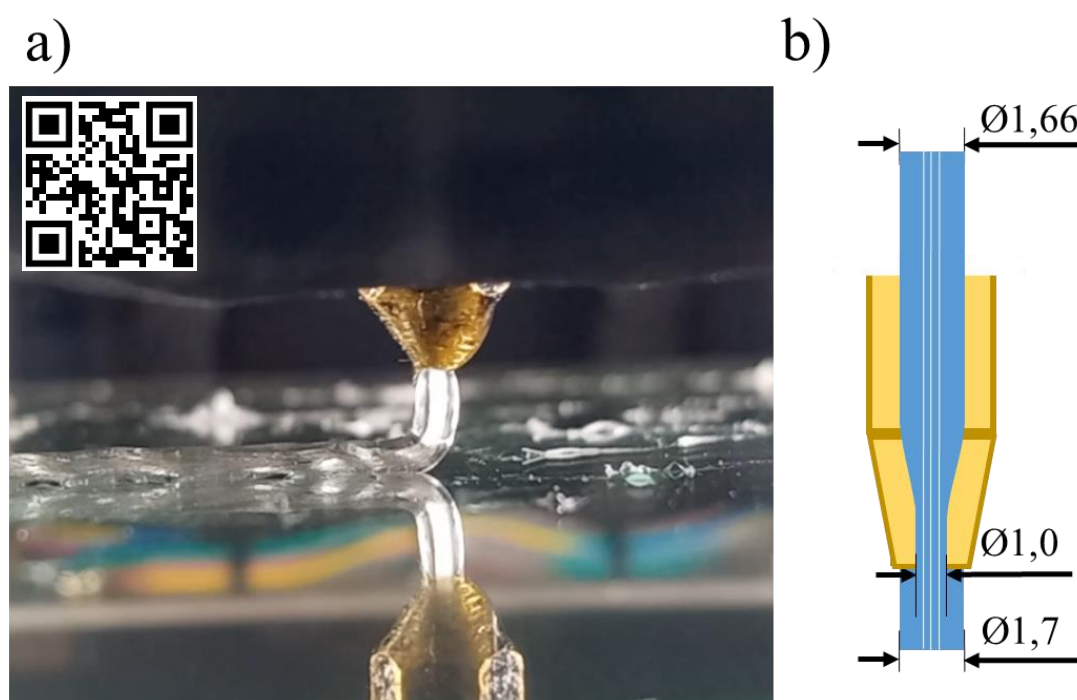


Figura 5.38 - Foto da impressão com fibras contínuas (a) e esquema simplificado mostrando as dimensões observadas em milímetros (b).

Os primeiros impressos foram obtidos com velocidades de 4,1 mm/s e bico de 0,8 mm de diâmetro. O aquecimento da superfície de impressão foi desligado. A princípio, a altura de camada H foi de 1,0 mm, e a distância D_{infill} entre linhas de preenchimento foi de 2,0 mm. O padrão de preenchimento escolhido é do tipo retilíneo em zigue-zague, com linhas de deposição orientadas na direção da maior dimensão do impresso. A Tabela 5.13 mostra monocamadas com 100% de preenchimento, de dimensões 100x10 mm, produzidas com

diferentes T_p , espécimes 1-5, cada uma contendo seis linhas de preenchimento. Nenhuma parede, saia ou camada superior/inferior foram impressas. Melhores resultados foram alcançados quando o filamento foi aquecido a 160°C . Temperaturas maiores causam aumento excessivo na fluidez do polímero e, conseqüentemente, em variações dimensionais, com deposições desviando do percurso retilíneo ideal, fenômeno visto principalmente no espécime 1. A grande restrição que ocorre no bico de 0,8 mm de diâmetro devido à presença das CFs impossibilita o processo em temperaturas menores que 155°C , caso onde a PCL não apresenta suficiente fluidez. Para comparação, a faixa de T_p recomendadas para a PCL utilizada por Lin et al. [210] é $90\text{-}110^{\circ}\text{C}$. Como visto no espécime 5, quando o bico entope, a fibra que foi depositada tende a ser arrastada pela extrusora em movimento. Não foi possível realizar a impressão com bicos de 0,6 mm de diâmetro ou menores.

Tabela 5.13 - Vista superior dos impressos com fibras contínuas obtidos com diferentes parâmetros.

Espécime						Espécime					
		d_b	T_p	RV	V_{xy}			d_b	T_p	RV	V_{xy}
1		0,8	200	1,00	4,1	11		1,0	90	1,00	4,1
2		0,8	175	1,00	4,1	12		1,0	80	1,00	4,1
3		0,8	165	1,00	4,1	13		1,0	95	1,20	4,9
4		0,8	155	1,00	4,1	14		1,0	95	1,10	4,5
5		0,8	150	1,00	4,1	15		1,0	95	1,05	4,3
6		1,0	130	1,00	4,1	16		1,0	95	0,95	3,9
7		1,0	120	1,00	4,1	17		1,0	95	0,63	2,6
8		1,0	110	1,00	4,1	18		1,0	95	0,76	10,6
9		1,0	100	1,00	4,1	19		1,0	130	0,76	10,6
10		1,0	95	1,00	4,1	20		1,0	160	0,76	10,6

Nota: d_b em mm, T_p em °C, V_{xy} em mm/s. Razão de velocidades RV = velocidade do cabeçote V_{xy} / velocidade de extrusão V_{ext} .
Outros parâmetros: V_{ext} =4,1 mm/s, altura de camada H=1,0 mm, distância entre linhas D_{infill} =2,0 mm, aquecimento da mesa desligado.

Como indicam espécimes 6-12, melhores resultados foram obtidos com o bico de 1,0 mm de diâmetro. O maior d_b representa menor restrição ao fundido e possibilita menores temperaturas de processamento. O melhor resultado se deu para o processamento a 95°C, espécime 10, com deposições retilíneas e fibras bem recobertas. Como visto por meio da modelagem, esse é o caso do fundido sendo submetido a taxas de cisalhamento de 366 s^{-1} na parede do bico e 481 s^{-1} na superfície do feixe. Consequentemente, as viscosidades são de 619 e 737 Pa.s na superfície do feixe e na superfície interna do bico, respectivamente.

Para temperaturas menores, a PCL perde fluidez e as fibras depositadas tendem a seguir a extrusora, já que o fluxo através do bico fica restringido. Nesse caso, as fibras são levantadas do polímero depositado, ficando expostas, visíveis na superfície superior do impresso, e tendem a ser arrastadas para longe das extremidades do impresso, o que pode ser visto nos espécimes 11 e 12.

Fixados os valores de T_p e d_b , 95°C e 1,0 mm, respectivamente, a seguir foi avaliada a influência da RV na qualidade do impresso, espécimes 13-17. A V_{ext} foi mantida constante, 4,1 mm/s, enquanto V_{xy} variou por meio da inclusão do comando M221 na programação G-code, relacionado à compensação de fluxo, ou *flow*. A V_{ext} foi fixada no menor valor possível, pois o tempo de residência deve ser suficiente para que a PCL plastifique na câmara de aquecimento. As velocidades foram determinadas com base no período do rolete tracionador e no tempo necessário para depositar certo comprimento de material.

Quanto maior V_{xy} , maior o efeito de arraste das fibras. Por vezes, o feixe depositado está tão aderido à superfície de impressão que, ao ser tracionado pela extrusora, puxa mais filamento para dentro da câmara de aquecimento, resultando em bloqueio de fluxo. Segundo Krajangsawasdi et al. [211], se a tensão de tração for excessiva, é possível que haja ruptura das fibras. A Figura 5.39 mostra esquematicamente como a velocidade excessiva da extrusora ocasiona tracionamento do feixe, justificando impressos com fibras expostas e movidas para longe das extremidades.

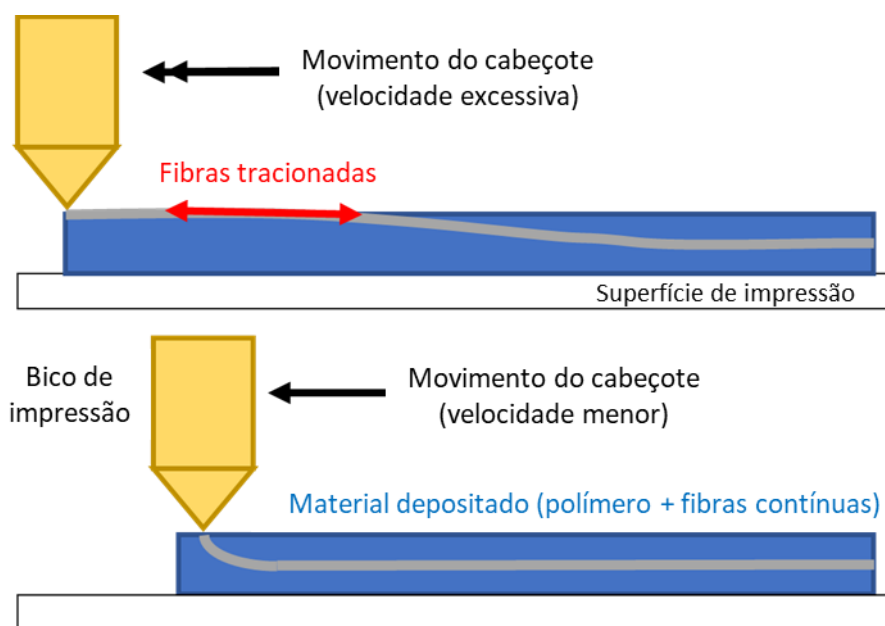


Figura 5.39 - Esquema demonstrando como a velocidade do cabeçote V_{xy} pode resultar em tracionamento das fibras contínuas.

Para $RV < 1$, a vazão através do bico é excessiva, resultando em menor precisão dimensional, como visto nos espécimes 16 e 17. Claramente, nesses casos, mais material está sendo depositado em um mesmo comprimento, resultando em impressos mais pesados conforme RV é reduzida.

A qualidade dos impressos piora quanto mais a RV está afastada do valor unitário. O requisito de $V_{xy} = V_{ext}$ para a impressão 3D a partir de fibras pré-impregnadas também é mencionado por Krajangsawasdi et al [211]. Além disso, como comentado anteriormente, as velocidades do processo devem ser relativamente baixas. Para viabilizar a impressão em maiores velocidades, maiores temperaturas devem ser utilizadas para compensar o menor tempo de residência do polímero na extrusora, evitando assim a obstrução de fluxo. Por exemplo, espécimes 18-20 mostram os resultados de impressões com $V_{xy} = 8,1$ mm/s e $V_{ext} = 10,6$ mm/s ($RV = 0,76$). Se para velocidades menores uma temperatura de 95°C foi suficiente, temperaturas acima de 130°C foram necessárias para o par de velocidades maiores escolhido. Menores temperaturas resultam em dificuldade de fundir o polímero e, consequentemente, na obstrução da extrusora, mesmo que velocidades mais altas promovam taxas de cisalhamento mais altas e, consequentemente, em

redução da viscosidade do fundido pseudoplástico, tal como sugere a curva de reometria capilar, Figura 5.30.

Para a produção de impressos com macroporosidade, deve-se definir a distância D_{infill} entre os centros das linhas de deposição adjacentes consideradas no G-code. Para avaliar essa variável, monocamadas de 30x30 mm foram impressas, como mostra a Tabela 5.14. Além do preenchimento retilíneo em zigue-zague, os impressos também contam com uma linha perimetral que ajuda a preservar a geometria quadrangular. Os parâmetros principais foram $V_{xy}=V_{ext}=4,1$ mm/s e $T_p=95^{\circ}\text{C}$, que anteriormente mostraram melhores resultados. A altura de camada foi ajustada em 1,0 mm. Enquanto o espécime D é maciço, com $D_{infill}=2,4$ mm, vazios começam a ser observados para $D_{infill}\geq 2,7$ mm. Essa distância deve ser de no mínimo 3,3 mm para que haja a total separação entre linhas de deposição adjacentes, tal como visto para o espécime A. Como esperado, conforme D_{infill} diminui, a massa do impresso tende a aumentar, já que o *software* de fatiamento aumenta o número de linhas para que a área de 30x30 mm seja devidamente preenchida.

Tabela 5.14 - Vista superior dos impressos com fibras contínuas obtidos com diferentes valores de distância entre linhas de preenchimento

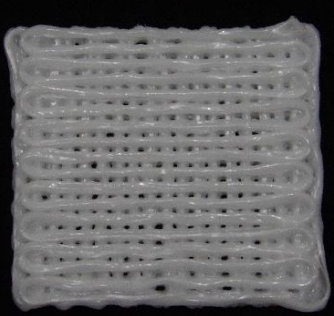
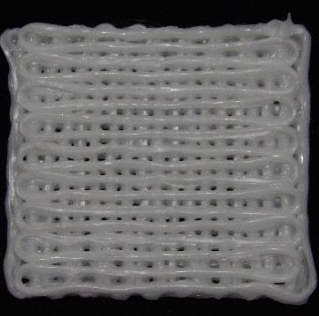
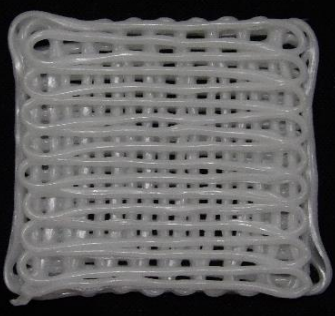
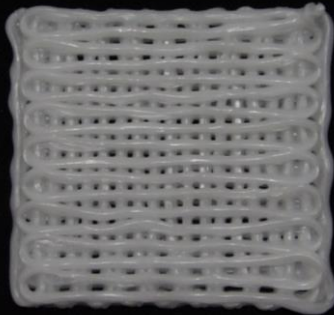
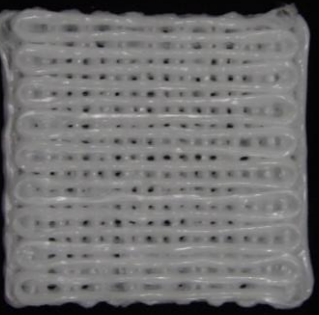
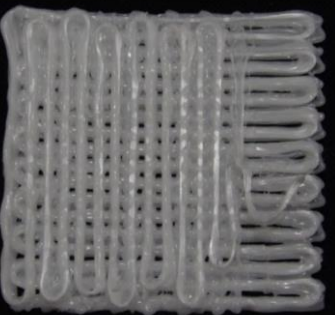
D_{infill} .

Espécime	D_{infill} (mm)	Massa (mg)	Espécime	D_{infill} (mm)	Massa (mg)
A 	3,3	983	C 	2,7	1.165
B 	3,0	988	D 	2,4	1.174
Nota: diâmetro do bico de impressão $d_b=1,0$ mm, temperatura de impressão $T_p=95^\circ\text{C}$, velocidade de extrusão $V_{ext}=4,1$ mm/s, velocidade do cabeçote $V_{xy}=4,1$ mm/s, altura de camada $H=1,0$ mm, aquecimento da mesa desligado.					

Espécimes de 60x60 mm com três camadas, cada uma com altura teórica de 1,0 mm, foram produzidas para verificar a viabilidade da obtenção de *scaffolds* a partir de filamentos com CFs. A segunda camada foi depositada em direção perpendicular em relação às demais. Os parâmetros principais foram $V_{xy}=V_{ext}=4,1$ mm/s, $T_p=95^\circ\text{C}$ e $D_{infill}=3,3$ mm. A Tabela 5.15 mostra os impressos obtidos para diferentes valores de temperatura da superfície de impressão T_{bed} , espécimes I-III. Houve pouca variação na qualidade do impresso quando $T_{bed}=30^\circ\text{C}$, espécime II, porém percebe-se que o aquecimento colabora para diminuir a taxa de resfriamento do impresso e assim reduzir o efeito de empenamento e, conseqüentemente, de perda de aderência do polímero com a superfície de impressão. O empenamento é especialmente significativo nesse caso, já que baixas velocidades estão sendo usadas, resultando em mais resfriamento do polímero enquanto a impressão acontece. Para $T_{bed}=40^\circ\text{C}$, espécime III, percebe-se menor qualidade de impressão, com grandes desvios do D_{infill} estipulado. Alzyod e Ficzer [212] discutem que a adesão entre a

primeira camada impressa e a superfície de impressão é favorecida quando a temperatura da superfície é maior que a T_g do polímero. Porém, isso tem o efeito de aumentar a mobilidade das cadeias poliméricas, o que pode justificar o problema dimensional observado no espécime III.

Tabela 5.15 - *Scaffolds* com fibras contínuas obtidos com diferentes valores de temperatura de mesa T_{bed} e altura da camada H.

Espécime	I	II	III
			
T_{bed} (°C)	desligado	30	40
H (mm)	1,0	1,0	1,0
Espécime	IV	V	VI
			
T_{bed} (°C)	30	30	30
H (mm)	1,2	0,9	0,6

Nota: diâmetro do bico de impressão $d_b=1,0$ mm, temperatura de impressão $T_p=95^\circ\text{C}$, velocidade de extrusão $V_{ext}=4,1$ mm/s, velocidade do cabeçote $V_{xy}=4,1$ mm/s, distância entre linhas de preenchimento $D_{infill}=3,3$ mm.

Espécimes IV-VI são impressos obtidos com diferentes valores de altura de camada H, fixando T_{bed} em 30°C . Para grandes valores de H, o material

depositado não é pressionado contra a superfície de impressão pelo bico, resultando em linhas de preenchimento livres para desviar do caminho retilíneo ideal, como visto no espécime IV. A Figura 5.38a ilustra como o depositado pode não aderir totalmente à superfície de impressão quando o bico está muito alto. A redução de H traz benefícios na qualidade do impresso, sendo que o espécime V, produzido com $H=0,9$ mm, foi o melhor resultado. Para valores menores de H , o bico se move tão próximo da superfície de impressão ou do polímero solidificado que o processo tende a ficar instável devido à obstrução da passagem do feixe de fibras através da extrusora. Isso é evidente no caso do espécime VI, que não pôde ser finalizada devido ao bloqueio do bico. Na impressão com CFs, o uso de valores baixos de H tem como vantagem a maior compactação das camadas, promovendo a impregnação das fibras e o preenchimento de vazios [213].

Após o ajuste dos parâmetros descrito até então, o impresso de PCL com CFs, Figura 5.40a, pode ser comparado ao impresso de PCL pura, Figura 5.40b. Os parâmetros finais de impressão foram $d_b=1,0$ mm, $V_{xy}=V_{ext}=4,1$ mm/s, $T_p=95^\circ\text{C}$, $D_{infill}=3,3$ mm, $T_{bed}=30^\circ\text{C}$ e $H=0,9$ mm. Com o ajuste dos parâmetros de impressão, resultando na obtenção de impresso macroporoso com CFs por meio de FFF, o objetivo 2a dessa investigação foi alcançado, sendo que esse produto ainda deve ser caracterizado.

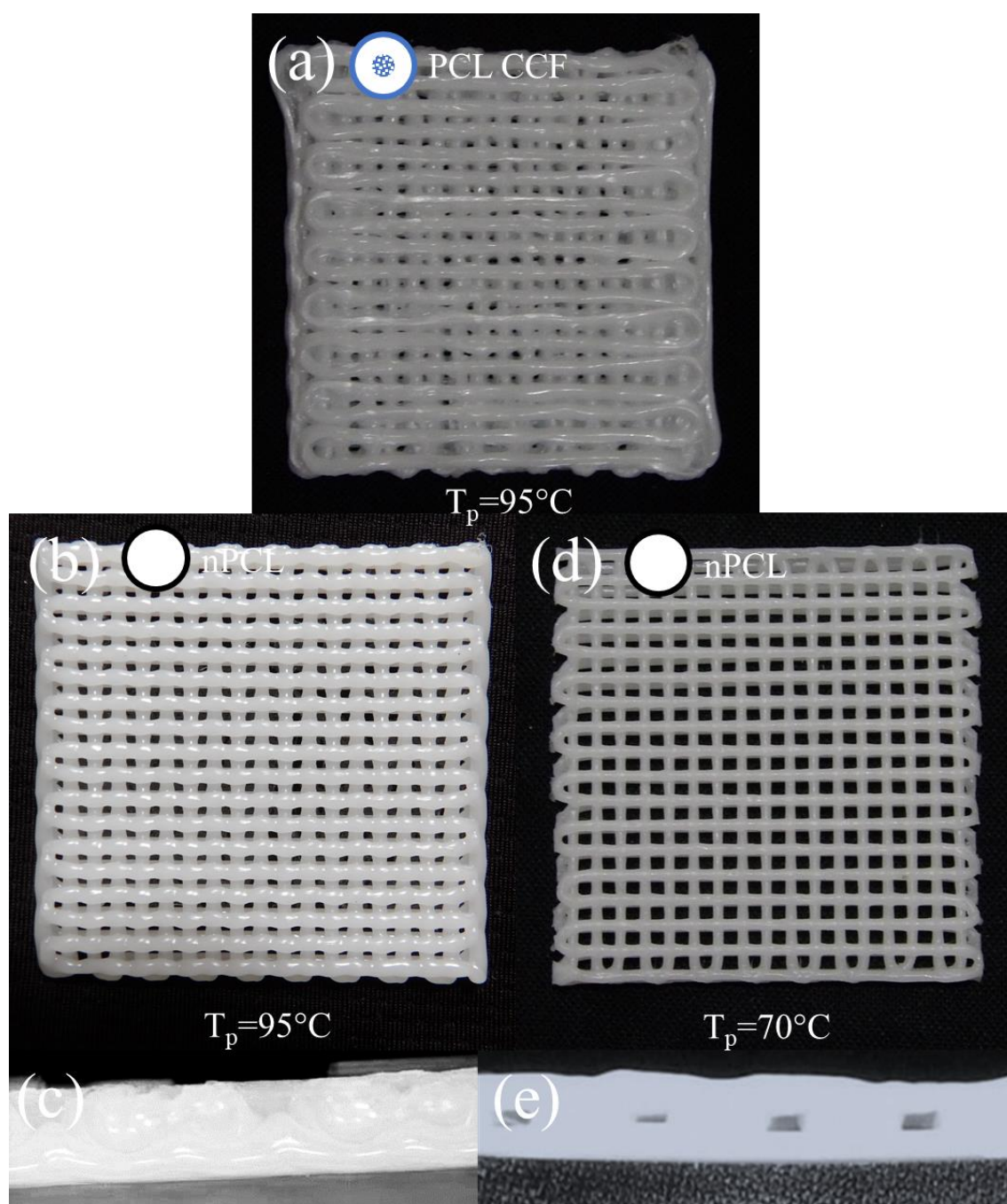


Figura 5.40 - Impresso com fibras contínuas (a) e impresso de polímero puro: vistas superior (b) e lateral (c) para temperatura de impressão $T_p=95^\circ\text{C}$, e vistas superior (e) e lateral (f) para $T_p=70^\circ\text{C}$.

É evidente que a presença de CFs tem grande influência na qualidade do impresso. Para PCL pura, nota-se linhas de preenchimento mais lineares e, conseqüentemente, maior controle do tamanho dos poros. A presença de sólido no interior do depositado de PCL CCF pode justificar a menor qualidade, uma

vez que obstrui o fluxo de fundido conforme o material depositado é submetido à ação da gravidade. A modelagem discutida em 5.4 mostra que a presença de feixe de fibras na câmara de aquecimento eleva taxas de cisalhamento e gradientes de velocidade e pressão, condição desfavorável ao controle dimensional. O fundido de PCL CCF também pode fluir por mais tempo, uma vez que sua cristalização ocorre em maior intervalo de temperatura, como visto por meio de DSC e MOLP, na subseção sobre caracterização dos filamentos, 5.3. Além disso, a matriz de PCL CCF é mais fluida em relação ao polímero puro, como visto por meio de reometria de placas paralelas em regime permanente, 5.3.4.

Mesmo com o ajuste dos parâmetros, não foi possível obter porosidade nos eixos X e Y. A Figura 5.40c mostra que, mesmo com o filamento sem fibras, a lateral do impresso é maciça, já que o polímero tem fluidez o suficiente para preencher os vazios. Melhores resultados são obtidos com a redução de T_p para 70°C, como visto na Figura 5.40d e na Figura 5.40e, porém esse ajuste não é viável para o filamento com CFs, já que a fluidez do polímero deve ser mantida para que o fluxo através de uma seção transversal obstruída pelo feixe não seja interrompido.

Como mencionado, o padrão de preenchimento selecionado em todos os casos é o retilíneo em zigue-zague. Devido à presença do feixe de fibras, o caminho de impressão deve ser contínuo, ou seja, o movimento do cabeçote não deve ser interrompido enquanto o material é extrudado. Para o feixe de vidro utilizado, o raio de curvatura máximo não limitou as mudanças de sentido por parte da extrusora, que ocorrem na transição entre linhas de preenchimento. Ainda que as curvas sejam regiões de imprecisão dimensional, o feixe se mostrou bem flexível, como indica a Figura 5.40, que mostra impressões com linhas de preenchimento bem próximas. D_{infill} pode até ser menor que 2,0 mm. Porém, como os feixes de linhas de preenchimento adjacentes se aproximam, há menos espaço para depositar o polímero nas coordenadas programadas, resultando em redução na precisão dimensional, já que o fundido flui para as extremidades do impresso, como visto na Figura 5.40c.

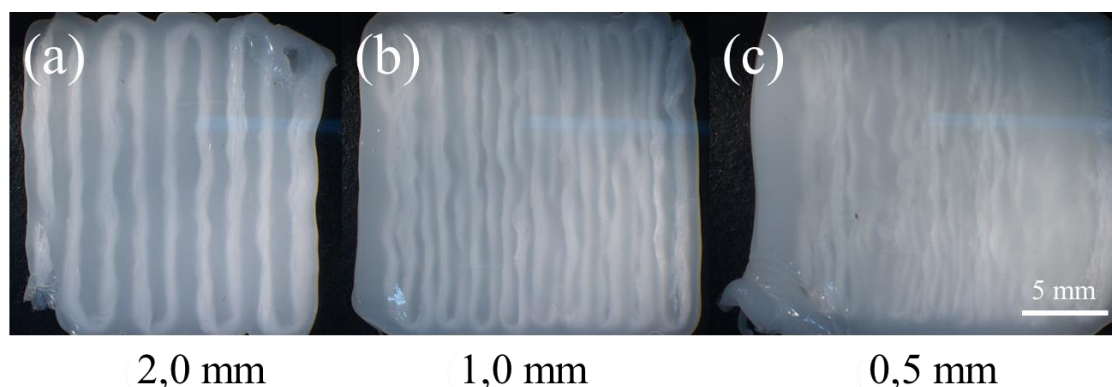


Figura 5.41 - Vista inferior de monocamadas de 20x20 mm obtidas com distância entre linhas de preenchimento D_{infill} de 2,0 (a), 1,0 (b) e 0,5 mm (c).

A Figura 5.42 mostra outro padrão de preenchimento possível, do tipo concêntrico, feito com $D_{\text{infill}}=2,0$ mm. De forma semelhante, Blok et al. [31] descrevem que o equipamento proprietário da empresa MarkForged utiliza exclusivamente um caminho circunferencial de fora para dentro para depositar e comprimir feixe de fibras de carbono impregnadas de 0,4 mm de diâmetro sobre camadas de polímero puro. Esse padrão de preenchimento possivelmente favorece a isotropia das propriedades do impresso bidimensional.

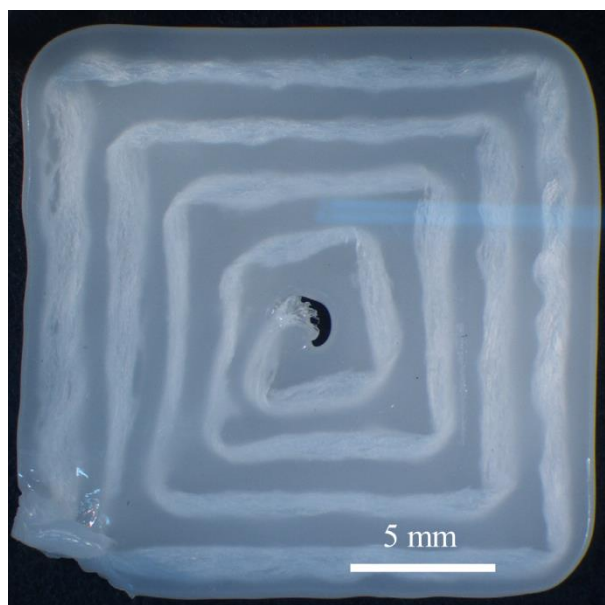


Figura 5.42 - Vista inferior de monocamada de 20x20 mm obtida com padrão de preenchimento concêntrico.

Na FFF com CFs, a coordenada inicial para imprimir uma camada deve ser a coordenada final usada para a impressão da camada anterior. Caso o *software* de fatiamento não apresente esse recurso, esse caminho de impressão específico deve ser programado manualmente. É recomendável que a retração seja desabilitada, para que os roletes não puxem o depositado. Todos esses aspectos evitam a tração do feixe uma vez que este está aderido à superfície de impressão. Essas desvantagens no procedimento descrito foram observadas porque a impressora 3D utilizada não foi projetada para processar filamentos com CFs. Consequentemente, não existe um sistema de corte do feixe. Nessa investigação, o corte do feixe foi feito mecanica e manualmente ao final de cada impressão, o que resulta em falhas nas coordenadas iniciais e finais dos impressos, tal como evidenciado na Figura 5.42. Segundo Goh et al. [28], o cabeçote do equipamento pode ser modificado para que o corte das CFs aconteça por mecanismos mecânicos ou ainda baseados em laser ou aquecimento resistivo.

Além dos problemas já citados, outra característica que afeta a qualidade do impresso obtido por meio do procedimento descrito é o tamanho do bico, que deve ser suficientemente grande para a passagem do fluído através da seção transversal obstruída pelo feixe. Esses atributos do processo reduzem a resolução possível, especialmente no caso de impressos circulares e/ou pequenos. A Figura 5.43a e a Figura 5.43b mostram monocamadas circulares, com degraus na circunferência, mais evidentes quanto menor o diâmetro, enquanto a Figura 5.43c mostra a vista inferior de uma monocamada de 10x10 mm, a ser comparada com a monocamada de 20x20 mm da Figura 5.41a.

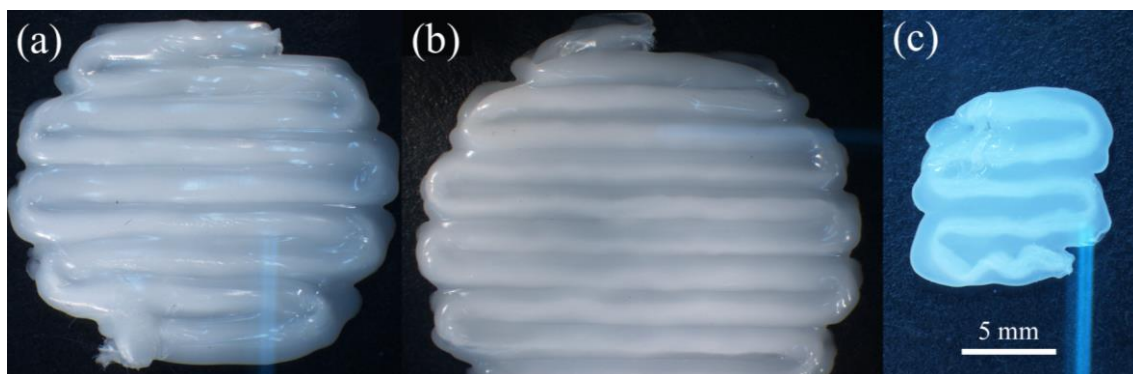


Figura 5.43 - Impressos de dimensão Ø20 mm (a), Ø25 mm (b) e 10x10 mm (c), obtidos com distância entre linhas de preenchimento $D_{\text{infill}}=2,0$ mm.

Embora o procedimento descrito apresente limitações, ele permite a impressão 3D de CFRC em um equipamento de FFF convencional, não necessitando de modificações, apenas ajuste de parâmetros e um bico comercial de grande diâmetro. Foi possível produzir até mesmo impressos com macroporosidade, um passo importante para o desenvolvimento de materiais contendo feixe de VB para aplicações em Engenharia de Tecidos.

Nesse processo de impressão 3D em um equipamento convencional, a partir de um filamento com CFs, o tempo de residência é baixo e a pressão radial sofrida pelo polímero é insuficiente para que haja boa impregnação dos monofilamentos, tal como indica a Figura 5.44a, que mostra como o feixe de fibras é facilmente descolado da matriz polimérica em um impresso, com 100% de preenchimento, dobrado ao meio. As mesmas condições se notam antes da impressão, já que pouca penetração interfibrilar de polímero é vista na micrografia do filamento, Figura 5.14. Com uma lâmina, é possível remover o polímero do filamento extrudado, tal como visto na Figura 5.44b, indicando que a PCL se encontra apenas no exterior do feixe. A subseção 5.2, sobre o processo de extrusão, apresenta uma primeira discussão sobre o problema de interface.

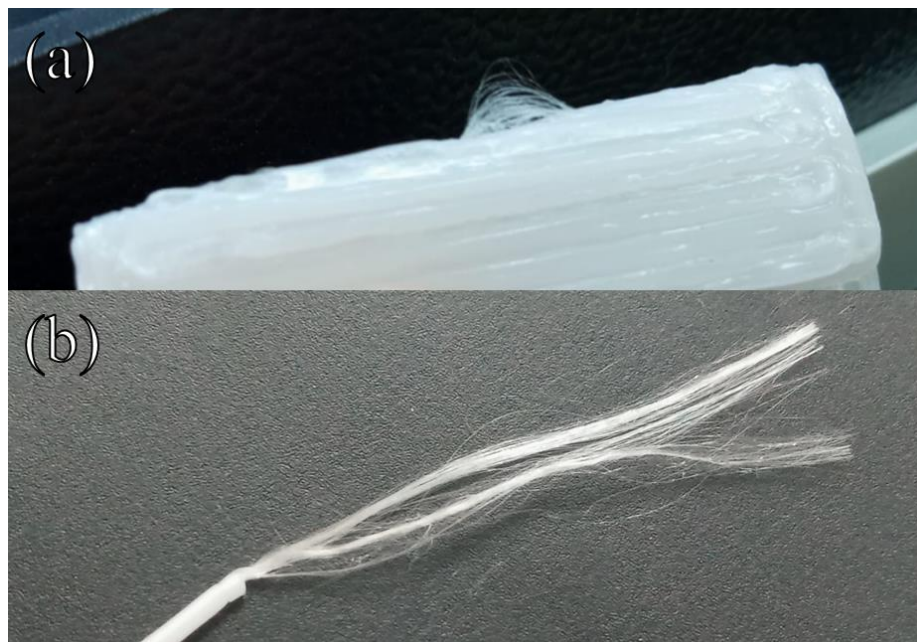


Figura 5.44 - Feixe de fibras exposto no impresso rompido (a) e no filamento decapado (b).

Zhuo et al. [214] também atribuem a dificuldade de impregnação de fibras em FFF à alta viscosidade de termoplásticos. Boas impregnações são facilmente obtidas com resinas termofixas, já que apresentam menor viscosidade, por vezes três ordens de grandeza inferior em relação aos termoplásticos. Os autores mencionam algumas maneiras de melhorar a penetração do polímero no feixe e assim diminuir vazios e defeitos no compósito. Esses métodos envolvem mais de uma etapa de impregnação, dois ou mais fluxos de fundido, ou ainda roletes ou pinos que auxiliam na tração e separação das fibras e orientam o fluxo do fundido para o interior do feixe.

Outro aprimoramento possível é a modificação da superfície das fibras para melhorar a qualidade da interface. N. Li, Y. Li e Liu [38] notaram melhor molhabilidade de PLA em fibras de carbono durante impregnação *in situ* em impressora 3D quando as fibras foram tratadas com solução de PLA, resultando em corpos de prova impressos com maior resistência à tração e flexão em relação aos compósitos com fibras não tratadas. Além disso, as fibras podem ser pré-aquecidas antes da impregnação, para que a viscosidade do fluido caia com a absorção de calor, tal como acontece em moldagem por transferência de

resina, como descrevem Lin e Young [215]. Pappas et al. [216] observaram redução de resistência à flexão de compósitos de PLA com CFs de carbono obtidos por MA como resultado da pior impregnação *in situ* causada pelo aumento da velocidade de impressão.

O ajuste de parâmetros possibilitou a obtenção de produtos macroporosos com CF. Como prova de conceito, CFs de VC foram utilizadas. A mesma condição de impressão foi utilizada para a produção de compósitos com outros tipos de cargas, inclusive carga de VB F18. A obtenção de impressos macroporosos com incorporação de F18 por meio de extrusão e FFF é o objetivo 3a dessa investigação, sendo que esses produtos ainda devem ser caracterizados.

Foi possível justificar a qualidade de impressão do compósito com CFs com base na caracterização do filamento, descrita em 5.3, e na modelagem do processo, descrita em 5.4. Na próxima subseção, outras caracterizações serão apresentadas e discutidas, com foco no desempenho dos impressos em aplicações biomédicas. Compreender as propriedades dos compósitos obtidos, principalmente daqueles com CFs e daqueles com cargas de F18, será importante na busca por melhores *scaffolds*. Essas caracterizações estão relacionadas aos objetivos 2b e 3b dessa investigação.

5.6 Caracterização dos impressos

Grande parte das caracterizações dos impressos foram realizadas a partir de amostras retiradas de cinco placas macroporosas com tamanho teórico de 135x39x2,7 mm de cada formulação, obtidas com parâmetros de impressão ajustados conforme descrito em 5.5. Excepcionalmente, foram obtidas apenas duas placas da formulação PCL BSF, devido ao problema de estabilização do processo de extrusão discutido em 5.3.1. Impressos com CFs bioativas não foram produzidos, uma vez que o processo de fabricação do feixe requer aprimoramento, como já discutido nas subseções sobre a caracterização do feixe, 5.1.3, e sobre a moldagem por extrusão, 5.2.

A Figura 5.45 mostra exemplos de imagens magnificadas de estereomicroscopia de cada formulação, utilizadas para medição da largura de deposição e do tamanho dos poros. Nota-se que, enquanto a PCL pura é branca, como visto nas formulações nPCL e PCL CCF, a presença de cargas descontínuas traz um tom mais cinzento ou amarelado, que pode ser atribuído a própria cor da segunda fase [219], ou ainda à degradação do polímero [220]. A degradação como resultado da incorporação de cargas descontínuas foi inferida a partir de reometria de placas paralelas, em 5.3.3. Devido à sutil translucidez da PCL, é possível identificar o feixe de fibras incorporado no polímero. Compósitos com SFs apresentaram maior rugosidade em relação aos demais impressos, algo que já foi relatado na literatura [221,222]. A pronunciada rugosidade pode trazer vantagens para aplicações biomédicas, ao promover adesão celular e intertravamento mecânico entre implante e tecido [223].

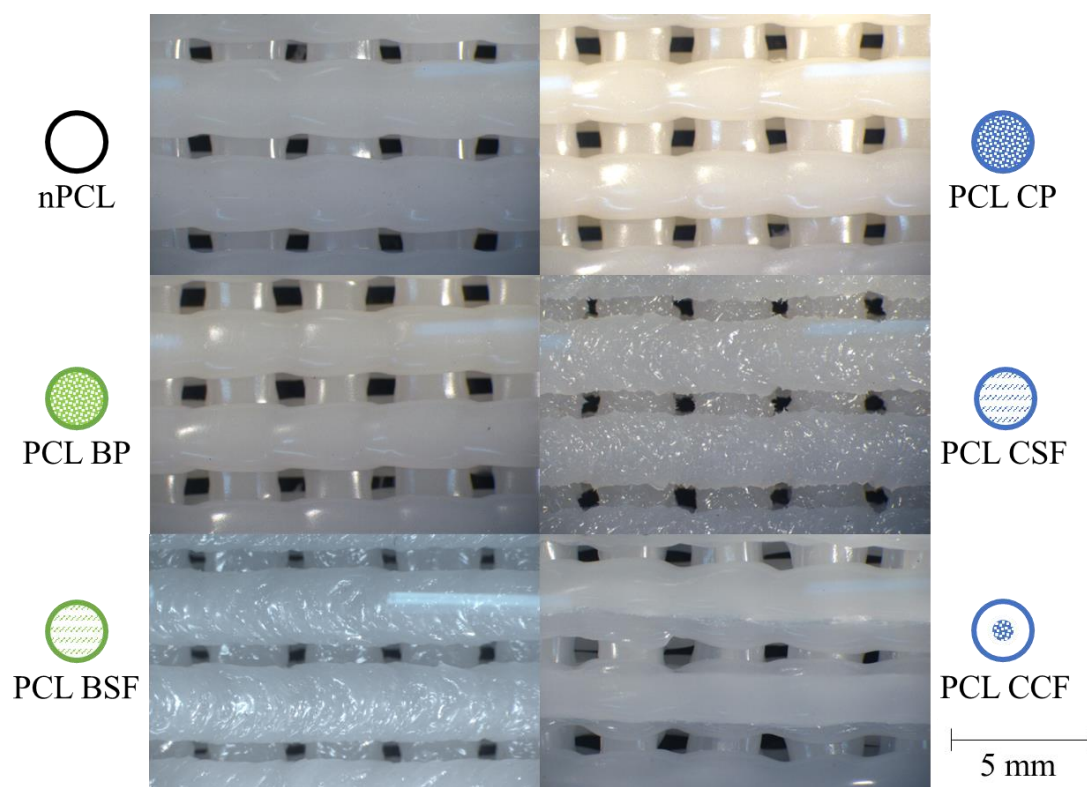


Figura 5.45 - Vista superior magnificada dos impressos.

5.6.1 Estabilidade térmica e resíduo

A Tabela 5.16 apresenta os resultados obtidos a partir de TGA. As curvas estão na Figura 5.46. Os resultados dos compósitos que mais se afastam daqueles obtidos para nPCL são destacados em negrito. Apesar da esperada maior degradação após o processo de impressão, diferenças entre as temperaturas de decomposição dos filamentos e impressos são pequenas.

Tabela 5.16 - Resultados de TGA dos impressos.

Formulações	T_{dec1} (°C)	T_{decp} (°C)	T_{dec2} (°C)	ΔT_{dec} (°C)	Resíduo (%)
 nPCL	390,76	420,54	438,92	48,16	0,7
 PCL CP	390,66	419,48	436,92	46,26	6,8
 PCL BP	315,40	349,42	370,82	55,42	9,7
 PCL CSF	394,13	416,91	439,55	45,42	11,0
 PCL BSF	356,42	403,39	411,12	54,70	17,4
 PCL CCF	388,41	416,23	434,87	46,46	0,0

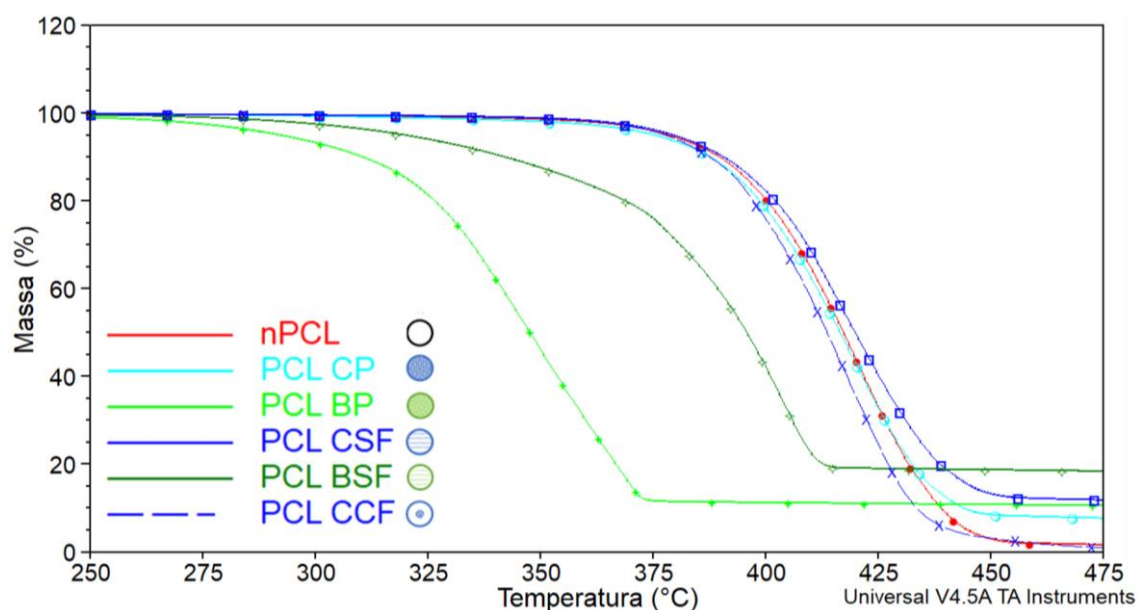


Figura 5.46 - Curvas de TGA de impressos, mostrando significativa queda de estabilidade térmica para as formulações PCL BP e PCL BSF.

Não foi identificado resíduo em PCL CCF, mesmo após ensaio de duplicata. No momento da extração da amostra por meio de corte com lâmina, as fibras descolam da matriz polimérica, e então são arrastadas pelo fluxo de gás inerte durante TGA, justificando o fenômeno. Mais uma vez, foi observado desvio da fração mássica de carga desejada, 12,5%, o que sugere problema de homogeneização da mistura durante extrusão, discutido em 5.3.1

PCL BP e PCL BSF sofreram significativa queda em estabilidade térmica. Suas temperaturas de decomposição foram 315-371°C e 356-411°C, respectivamente, *versus* 391-439°C no caso de nPCL. No caso de PCL BSF, T_{dec1} caiu 19°C após a impressão. Os resultados observados para impressos mostram tendência similar em relação ao que foi observado no caso dos filamentos, ou seja, a presença de cargas descontínuas bioativas reduz a estabilidade térmica da PCL durante processamento em estado fundido. Esse tipo de carga promove degradação da PCL, inclusive aumentando os valores de ΔT_{dec} , o que pode indicar aumento na distribuição de massa molar. A discussão sobre o tema foi feita durante a investigação dos filamentos, em 5.3.3. A menor massa molar da PCL pode influenciar propriedades mecânicas e bioativas dos impressos, como discutido posteriormente.

5.6.2 Transições térmicas e grau de cristalinidade

A Figura 5.47 mostra as curvas de DSC dos impressos obtidas durante primeiro aquecimento. A partir dos picos endotérmicos dessa corrida, é possível determinar o grau de cristalinidade do impresso $X_{c(\text{imp})}$ antes da eliminação do histórico térmico. Compósitos com cargas descontínuas apresentam fração de fase cristalina relativamente baixa, 35,8-38,0%, resultados que sugerem que as SFs ou pó restringem mobilidade molecular do polímero. Por outro lado, a formulação PCL CCF tem $X_{c(\text{imp})}$ igual a 47,6%, comparável ao caso do polímero puro.

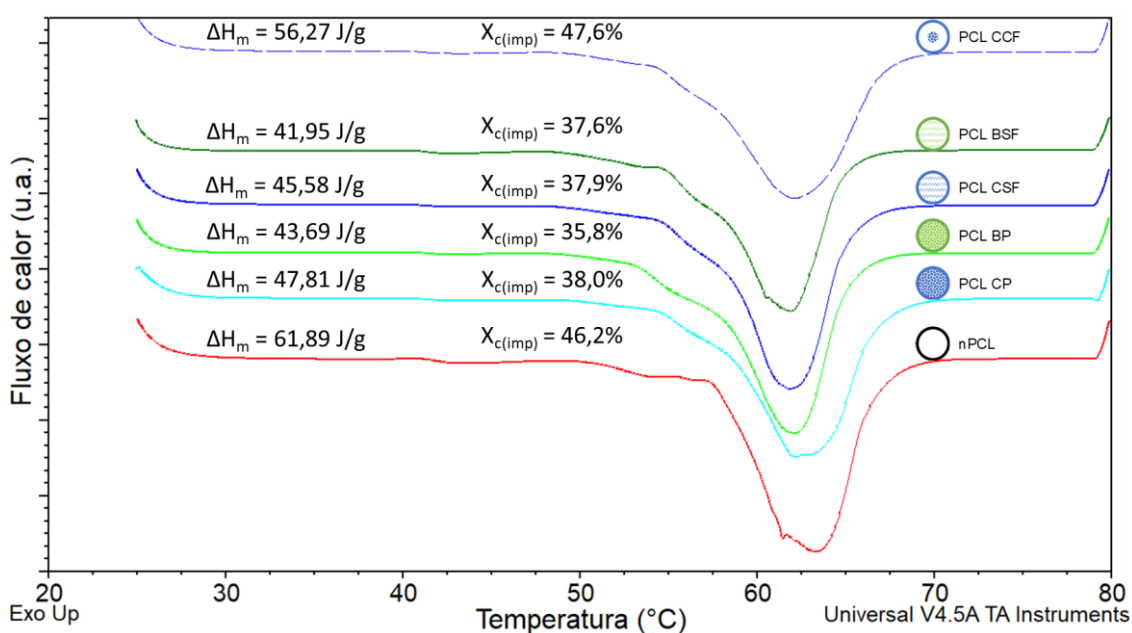


Figura 5.47 - Curvas de DSC de impressos obtidas durante primeiro aquecimento. Compósitos com cargas descontínuas tendem a ter menor grau de cristalinidade.

O desempenho da PCL em aplicações bioativas é influenciado por X_c , sendo que a degradação desse polímero em ambiente fisiológico inicia preferencialmente na fase amorfa [68]. Uma PCL com alto X_c apresenta menor taxa de degradação enzimática, já que maior energia é necessária para desfazer

estruturas mais ordenadas e compactadas. Por isso, a microestrutura é um fator importante no desenvolvimento de materiais cuja matriz polimérica deve permitir a difusão ou liberação de substâncias [224]. Yoon et al. [225] investigaram difusão em poliésteres e atribuíram o lento transporte de água através da PCL à sua estrutura cristalina, informação relevante considerando que a primeira etapa de degradação de *scaffolds* desse material ocorre por meio de cisões hidrolíticas aleatórias [68].

Os resultados dos ensaios de DSC obtidos durante resfriamento e segundo aquecimento estão na Tabela 5.17. Figura 5.48 e Figura 5.49 mostram a comparação entre curvas de resfriamento e de segundo aquecimento, respectivamente. Os resultados dos compósitos mais distantes dos valores encontrados para nPCL foram destacados em negrito e discutidos.

Tabela 5.17 - Resultados de DSC de impressos, obtidos durante resfriamento e segundo aquecimento.

Formulações	Resfriamento				Segundo aquecimento				
	T _{onset(c)} (°C)	T _c (°C)	T _{offset(c)} (°C)	ΔH _c (J/g)	T _{onset} (°C)	T _m (°C)	T _{offset} (°C)	ΔH _m (J/g)	X _c (%)
 nPCL	35,5	30,6	25,0	51,7	52,9	57,3	64,1	33,0	24,6
 PCL CP	35,6	31,8	26,1	42,0	53,1	57,7	64,7	27,8	22,1
 PCL BP	35,6	29,6	25,1	43,1	52,6	56,4	62,8	28,2	23,1
 PCL CSF	35,9	31,5	27,6	37,1	52,8	56,7	63,3	28,0	23,3
 PCL BSF	36,0	31,8	28,2	34,8	52,8	56,2	62,1	24,3	21,8
 PCL CCF	36,6	27,3	22,2	44,5	52,7	56,7	64,2	26,4	22,3

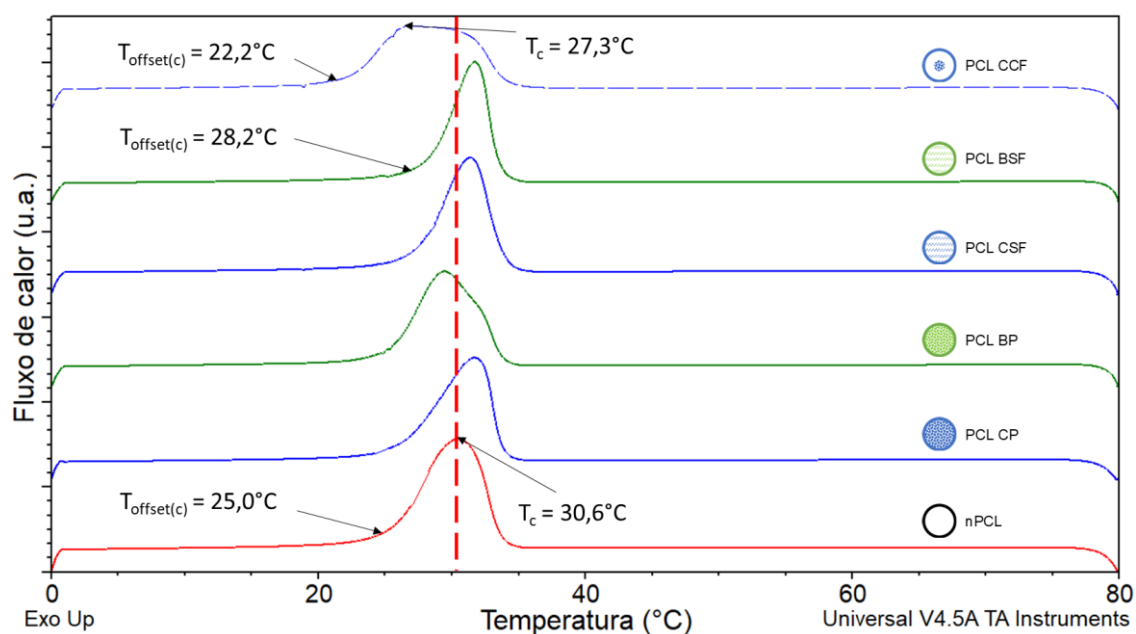


Figura 5.48 - Curvas de DSC de impressos obtidas durante resfriamento, mostrando cristalização finalizando em temperaturas maiores no caso da formulação PCL BSF, e cristalização finalizando em temperaturas menores, e em maior intervalo de temperatura, no caso da formulação PCL CCF.

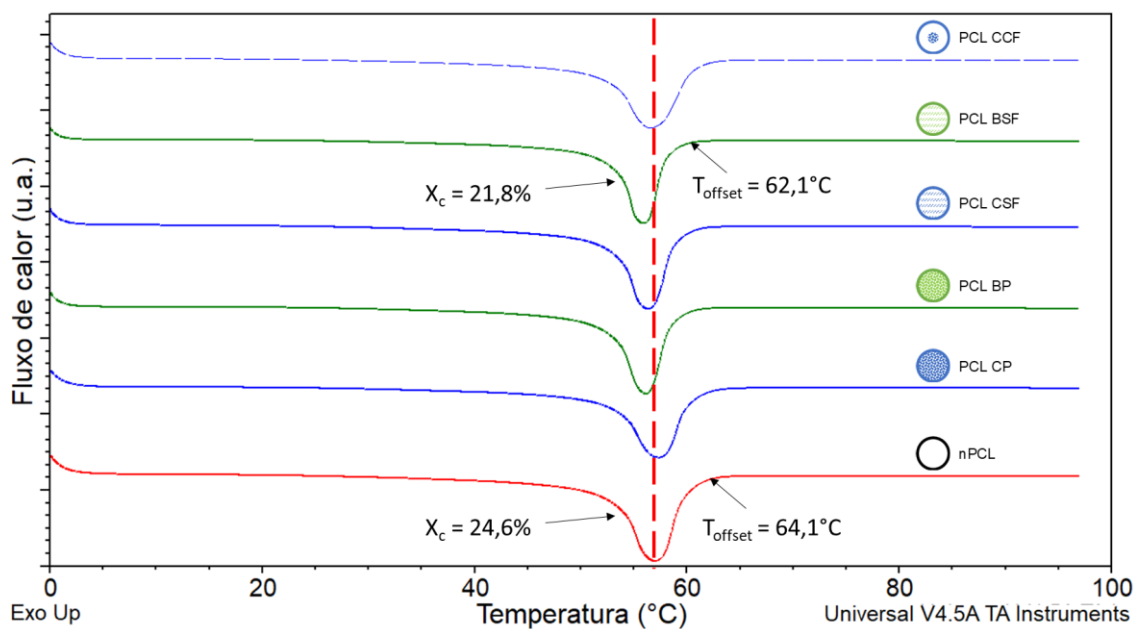


Figura 5.49 - Curvas de DSC de impressos obtidas durante segundo aquecimento, mostrando fusão finalizando em temperaturas menores no caso da formulação PCL BSF.

Para todas as formulações, a fração de fase cristalina encontrada no primeiro aquecimento é maior em relação ao segundo aquecimento. Durante ensaio de DSC, o primeiro aquecimento elimina o histórico térmico, de forma que os resultados do segundo aquecimento não são influenciados pela cristalização induzida por fluxo. A taxa de cisalhamento imposta ao fundido durante a FFF pode orientar cadeias poliméricas e acelerar o processo de nucleação e crescimento de cristais, justificando valores relativamente altos de $X_{c(imp)}$. O fenômeno foi observado na PCL por Madbouly e Ougizawa [226].

Pelas curvas de resfriamento e segundo aquecimento, nota-se sutil tendência de cristalização finalizando em temperatura maior, 28,2°C, e fusão finalizando em temperatura menor, 62,1°C, no caso da formulação PCL BSF, o que pode ser atribuído às cadeias menores, resultado da liberação de íons ou umidade das fibras bioativas. Em comparação, a cristalização e fusão da nPCL acontece em 25,0-35,5°C e 52,9-64,1°C, respectivamente.

A cristalização da formulação PCL CCF ocorre em menores T_c e $T_{offset(c)}$, e em maior intervalo de temperatura, o que pode ser atribuído às maiores cadeias poliméricas. O mesmo fenômeno também foi observado no caso dos filamentos com CFs, por meio de MOLP, subseção 5.3.7, e de DSC.

5.6.3 Tamanho de poros

A projeção dos poros dos impressos na vista superior tem geometria retangular, como visto na Figura 5.45. Para cada formulação, foram realizadas 30 medições da diagonal dos vazios, ou seja, dos retângulos pretos, em diferentes regiões do impresso, por meio de estereomicroscopia. Formulações com pó apresentaram deposições mais finas, e por isso resultam em poros de tamanho médio de 1,10-1,22 mm, 21-34% maiores em relação aos observados em nPCL, que tem poros de 0,91 mm. Formulações com SFs apresentaram deposições mais largas, e por isso resultam em poros de 0,62-0,68 mm, 25-32% menores em relação aos observados em nPCL. Não há diferença

estatisticamente relevante entre nPCL e PCL CCF, assim como entre os pares com cargas convencionais e bioativas, PCL CP/PCL BP e PCL CSF/PCL BSF.

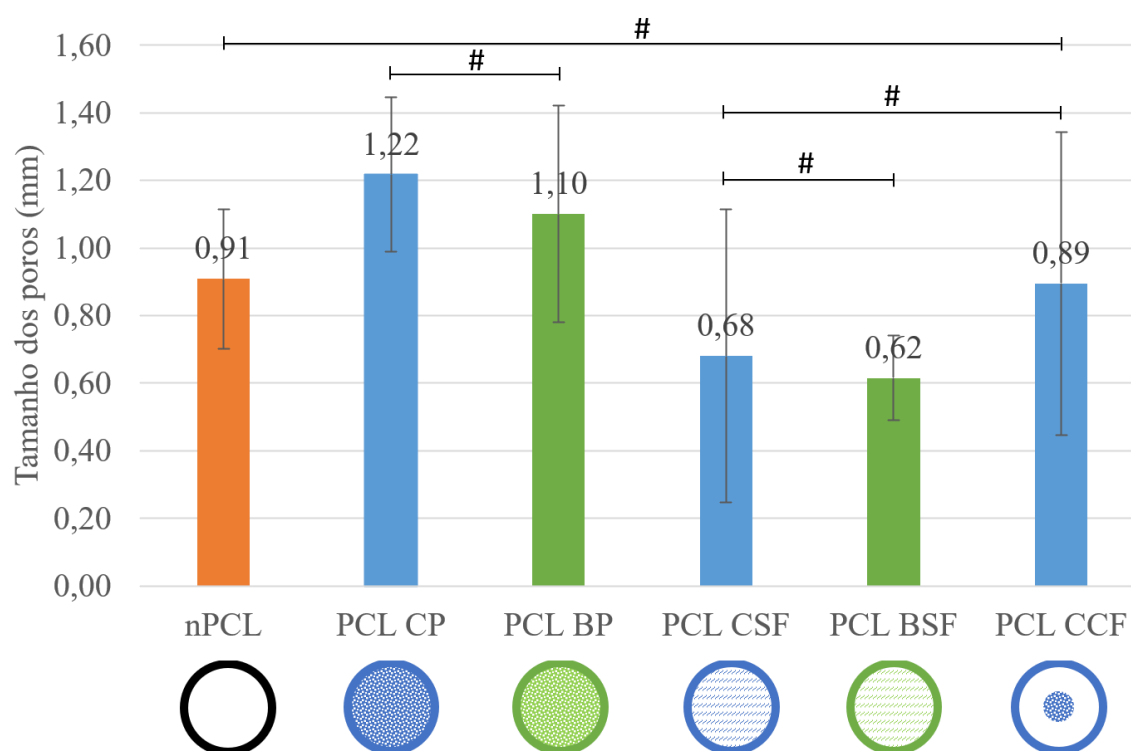


Figura 5.50 - Tamanho dos poros dos impressos. # indica diferenças estatisticamente desprezíveis ($p > 0,05$).

O grande desvio padrão obtido é, em grande parte, atribuído à fluidez do polímero. Como visto na Figura 5.45, menores larguras são observadas nas regiões onde a linha de preenchimento de uma camada é depositada na lacuna entre duas linhas de preenchimento da camada inferior. Como esquematizado na Figura 5.51, nessas regiões, pela ação da gravidade, parte do fundido flui para baixo, nos vazios da camada inferior, resultando na variação das larguras de deposição.

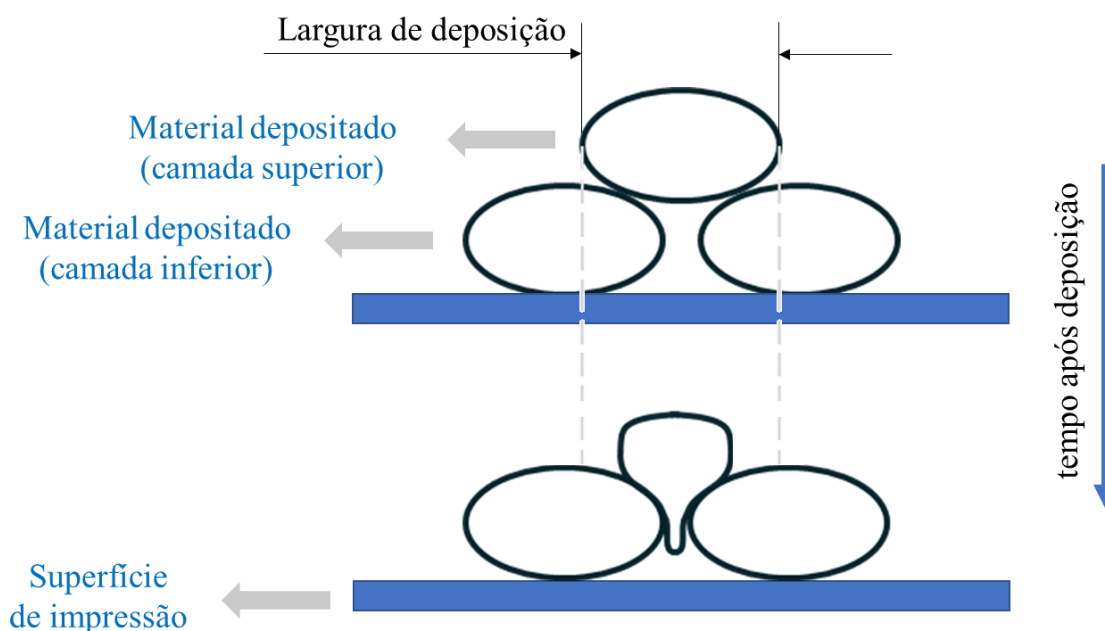


Figura 5.51 - Esquema demonstrando como a fluidez do fundido pode afetar as larguras de deposição.

As formulações com SFs apresentam maior comportamento elástico, como visto em reometria oscilatória, 5.3.5, e por isso têm maior resistência ao fluxo após a deposição. Para PCL BSF, soma-se isso ao fato que sua cristalização pode ocorrer em menor intervalo de temperaturas, como observado por meio de MOLP, em 5.3.7. Esses fatores podem inibir o fluxo do fundido esquematizado na Figura 5.51, justificando as maiores larguras de deposição desses compósitos, refletindo então nos menores poros. O oposto ocorre com compósitos contendo cargas em pó, possivelmente porque seus filamentos têm diâmetros menores, como visto em 5.3.1.

PCL CCF apresenta grande desvio padrão em relação ao tamanho dos poros. O pior controle dimensional pode ser atribuído à menor viscosidade da matriz desse filamento, à cristalização ocorrendo em menores temperaturas e em maior intervalo de temperatura, e à própria presença de sólido contínuo no interior do filamento. A modelagem também sugere que o fluxo de fundido com CFs no bico de impressão gera grandes taxas de cisalhamento e gradientes de velocidade e de pressão, condição desfavorável em relação à precisão dimensional.

O tamanho dos poros é afetado pelas condições de impressão. Baptista et al. [228] produziram *scaffolds* impressos de PLA utilizando bico de 0,4 mm de diâmetro e obtiveram poros retangulares com área de 0,03-1,10 mm². Essa propriedade variou principalmente com a porcentagem de preenchimento considerada para o fatiamento do modelo digital. A impressão em maiores temperaturas torna o fundido menos viscoso, causando aumento das larguras de deposição e, conseqüentemente, redução dos poros. Ainda que diversas investigações apontem que o tamanho de poro ótimo seja 0,1-0,4 mm, Otsuki et al. [229] observaram maior crescimento de tecido em *scaffolds* com poros de 0,500-1,500 mm em relação a *scaffolds* com poros de 0,205-0,500 mm. Os autores realizaram ensaios *in vivo* para investigar implantes bioativos de titânio tratado superficialmente com hidróxido de sódio. Wang et al. [37] compararam a bioatividade de *scaffolds* de liga de titânio com poros de 0,800, 0,900 e 1,000 mm, e notaram que poros de 1,000 mm resultam em melhor transporte de oxigênio e nutrientes, condição favorável a adesão, proliferação e diferenciação celular. Em ensaios *in vivo*, Chen et al. [230] obtiveram resultados promissores durante investigação de *scaffolds* de PCL com poros de 0,900 mm. Os autores notaram que a arquitetura produzida resultou em taxa de formação de tecido ósseo relativamente alta.

Na atual investigação, o tamanho médio de poros foi de 0,62-1,22 mm e a área dos poros foi de 0,16-0,69 mm². Para fins comparativos, os impressos de PCL pura e com cargas descontínuas foram produzidos com os mesmos parâmetros de impressão considerados para processar o filamento com CFs. Utilizando bicos e temperaturas menores, poros menores podem ser obtidos para essas formulações. No caso de PCL CCF, cujo tamanho médio de poro é 0,89 mm, a redução dos poros pode ser obtida por meio do aumento do diâmetro do bico, que possivelmente possibilitaria a impressão com temperaturas menores, que trariam melhor controle da geometria da deposição, assim permitindo a impressão com menores distâncias entre linhas de preenchimento. Alternativamente, a utilização de feixes de fibras menores permitiria a seleção de bicos menores, que favorecem resolução.

A presença de poros traz uma condição favorável a aplicações de Engenharia de Tecidos ao elevar a área disponível do *scaffold* e assim promover adesão e proliferação celular, e formação de novo tecido [231]. Poros elevam essa área e favorecem transporte de nutrientes e fixação e migração de células, mas quando muito pequenos não oferecem espaço suficiente para acomodá-las [232,233]. Em ensaios *in vivo*, nota-se que esses poros são preenchidos com células, tecido ósseo e vasos sanguíneos [234]. Porém, porosidade tende a reduzir a resistência mecânica do *scaffold*, sendo que é importante que o implante ofereça suficiente suporte à região a ser regenerada, até que o tecido novo tenha capacidade de cumprir essa função estrutural [233].

Assumindo deposições cilíndricas de 1,75 mm de diâmetro, e então comparando o volume das deposições com o volume do modelo digital, de dimensões 135x39x2,7 mm, conclui-se que os impressos da atual investigação apresentam porosidade teórica de 24%. Em levantamento realizado por Shimko et al. [235], a porosidade de diversos materiais utilizados em enxertos ósseos está entre 30-82%. Salmoria et al. [236] obtiveram *scaffolds* de PLA com pó de VB 58S com porosidade média de 26-30% e observaram alta viabilidade celular. O valor médio de porosidade encontrado na literatura para os tecidos cortical e trabecular, encontrado no exterior e interior dos ossos, é 7,5% e 70%, respectivamente [134].

5.6.4 Morfologia

A Figura 5.52 mostra micrografias de MEV, com magnificação de 42x, das superfícies de fratura criogênica de corpos de prova de tração. As deposições de impressão são elípticas, geometria tipicamente vista em produtos obtidos por FFF [237]. Esse desvio do formato circular do bico de impressão é mais intenso na camada inferior, onde o material é deformado devido à deposição de outras duas camadas. Essas micrografias mostram a dificuldade de se obter porosidade lateral, já que, com os parâmetros selecionados, o fundido tende a fluir nas lacunas entre linhas de preenchimento, algo destacado pelos círculos vermelhos. Isso pode prejudicar a interconectividade entre poros, uma

característica de *scaffolds* que influencia a formação de vasos sanguíneos e a taxa de difusão de oxigênio, nutrientes e resíduos metabólicos [233].

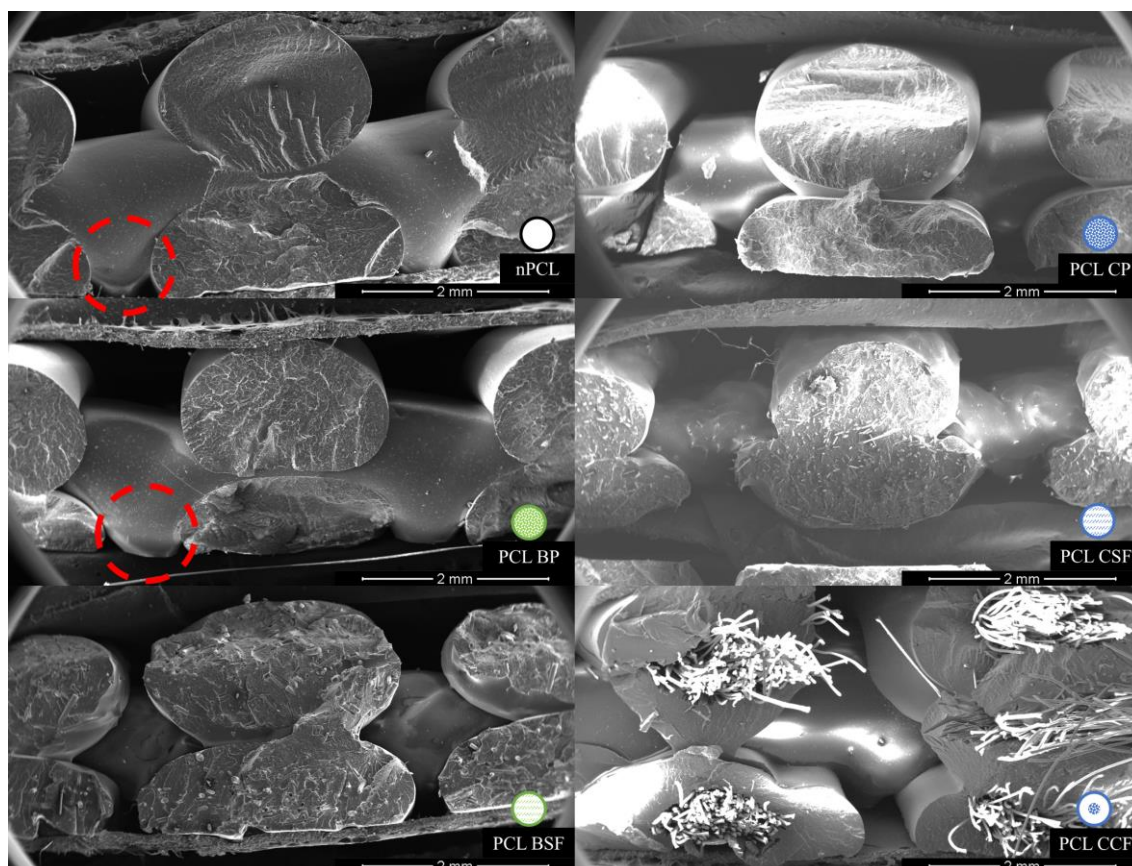


Figura 5.52 - Superfícies de fratura criogênica dos corpos de prova para ensaio de tração. Círculos vermelhos mostram tendência de fundido fluindo para a primeira camada.

Essa tendência de fundido fluindo para a primeira camada era esperada da nPCL, devido à sua menor viscosidade e seu menor comportamento elástico em relação aos compósitos, características que indicam baixa resistência ao fluxo. Porém, a tendência também foi observada para os materiais com incorporação de cargas. Na formulação PCL CCF, esse fenômeno é justificado pela menor viscosidade, como visto por meio de reometria em regime permanente, pela cristalização ocorrendo em menores temperaturas e em maior intervalo de temperatura, algo visto por meio de DSC e MOLP, e pela maior taxa de cisalhamento sofrida pelo fundido no bico de impressão, algo determinado

por meio da modelagem realizada em 5.4. O modelo também mostrou maiores gradientes de velocidade e pressão devido à presença de CFs, o que pode justificar a geometria irregular dos depositados dessa formulação.

A Figura 5.53a ilustra a falta de coalescência entre deposições, algo observado em todas as formulações. A micrografia mostra uma interface de impressão bem definida em nPCL, sinal de falta de difusão, algo que impacta negativamente propriedades mecânicas. PCL BP, em especial, apresenta até mesmo vazios nessa interface, indicados pela seta vermelha na Figura 5.53b. No geral, compósitos com SFs ou pó tem restrição de mobilidade molecular causada pela presença de cargas, sendo algo que gera piores interfaces de impressão. A pobre difusão molecular nos compósitos também é justificada pela maior viscosidade e comportamento elástico, algo visto por meio de reometria.

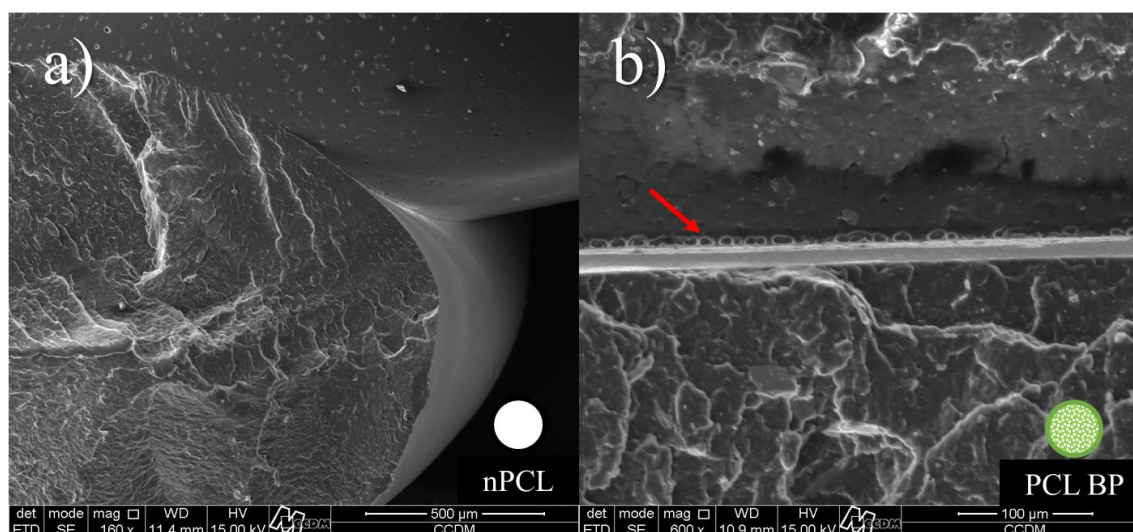


Figura 5.53 - Interfaces de impressão em nPCL (a) e PCL BP (b). A seta vermelha indica vazios na interface de impressão.

As propriedades mecânicas dos impressos também são influenciadas pela interface fibra-polímero. Figura 5.54a e Figura 5.54b são micrografias das formulações PCL CSF e PCL BSF, respectivamente. Setas vermelhas indicam regiões onde as fibras foram arrancadas da matriz polimérica. Esse fenômeno de *pull-out* indica que a interface falha antes que a fibra frature devido ao carregamento transferido pela matriz polimérica. Essas micrografias também

sugerem que as SFs não estão todas orientadas na direção do carregamento. Yan et al. [238] notaram que a orientação de SFs desvia da direção de deposição conforme o material depositado flui na superfície de impressão. Para a orientação de SFs na direção de deposição, é preferível uma largura menor de linha de preenchimento, algo que pode ser alcançado por meio do aumento de V_{xy} e da redução de T_p e V_{ext} .

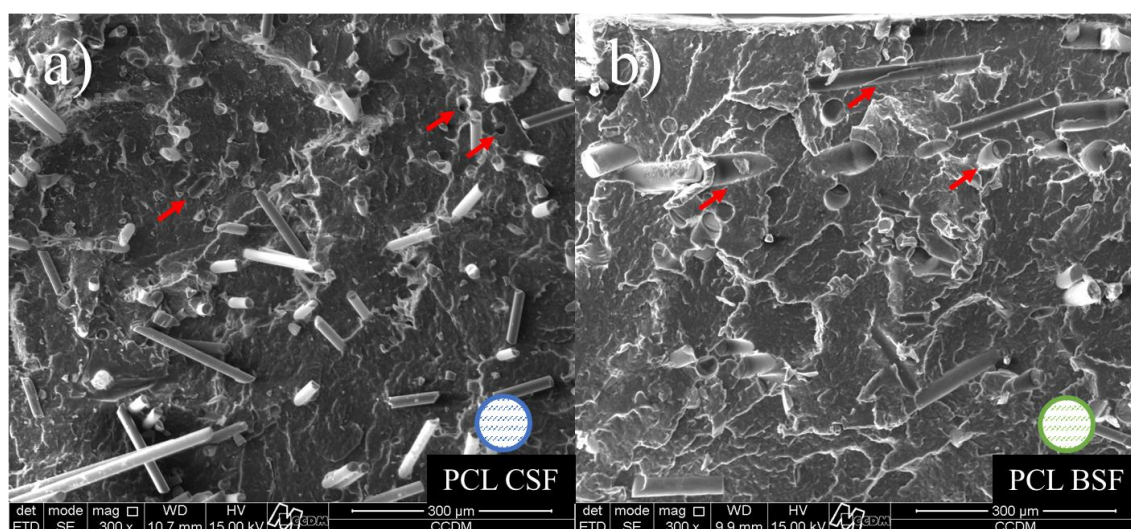


Figura 5.54 - Micrografias exibindo as interfaces fibra-polímero em PCL CSF (a) e PCL BSF (b). Setas vermelhas indicam regiões onde as fibras curtas foram arrancadas da matriz polimérica.

A Figura 5.55 mostra micrografias dos compósitos em pó, no modo de elétrons retroespalhados. As cargas, de maior número atômico, interagem mais com os elétrons e por isso aparecem mais claras que a matriz polimérica. Essas micrografias indicam adequada dispersão do particulado, ou seja, a ausência de grandes aglomerados.

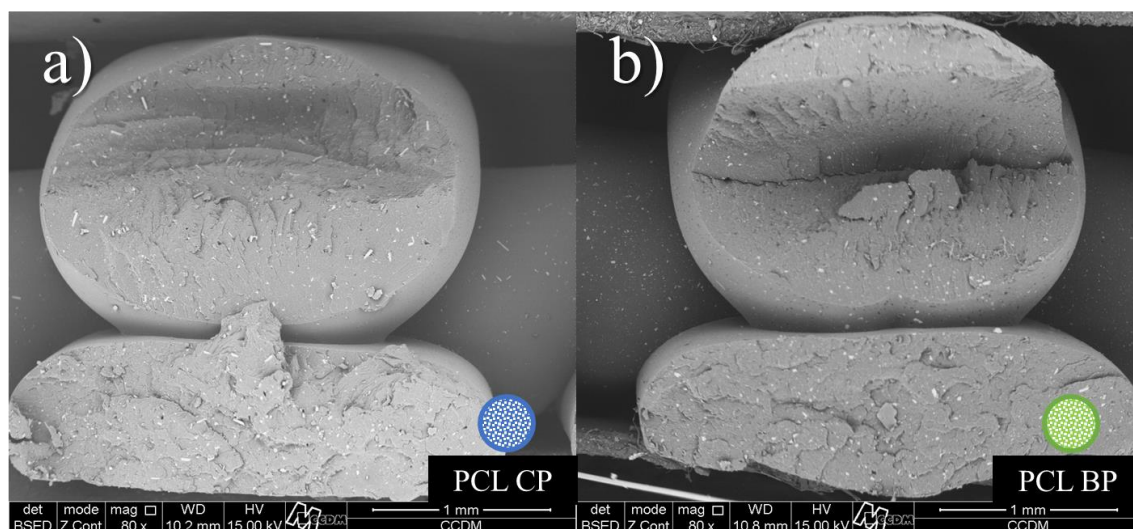


Figura 5.55 - Micrografias no modo de elétrons retroespalhados, das formulações PCL CP (a) e PCL BP (b), indicando adequada dispersão das cargas.

A Figura 5.56 mostra micrografias de maior magnificação da formulação PCL CCF. Existem vazios no meio do feixe de fibras, resultado da pobre infiltração do polímero, mesmo após as etapas de extrusão e FFF. As setas vermelhas mostram monofilamentos que parecem estar descolados da matriz polimérica, algo que confirma a necessidade de aprimoramento dessa interface.

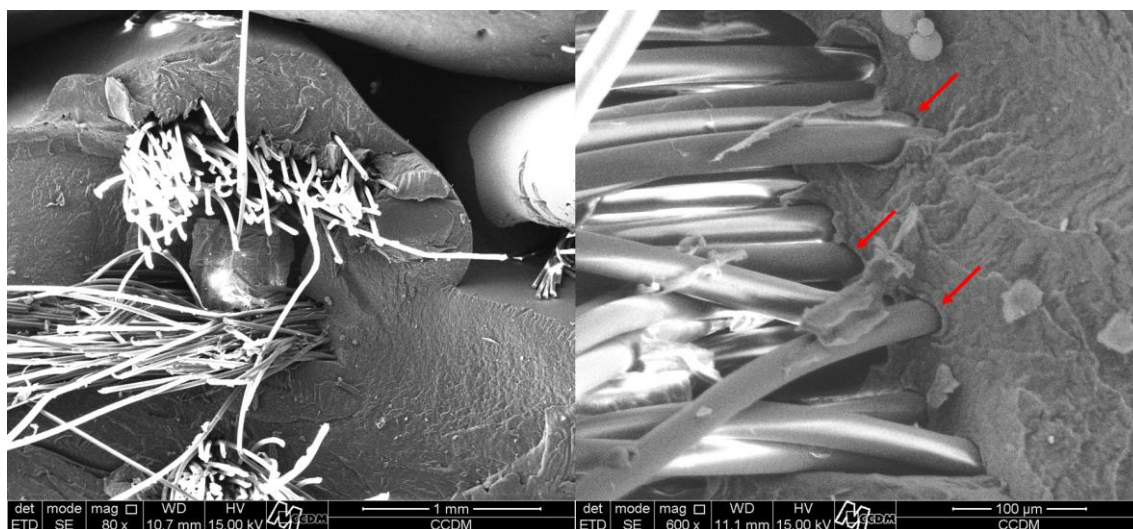


Figura 5.56 - Micrografias exibindo a impregnação das fibras contínuas com polímero, na formulação PCL CCF. Setas vermelhas indicam pouca interação entre fases.

Figura 5.57 são micrografias que mostram as regiões de falha dos impressos após ensaio de tração. A micrografia da PCL CCF não foi obtida nesse caso, uma vez que as fibras não fraturaram durante o ensaio. As interfaces de impressão são claras, indicadas por setas azuis. A deformação plástica parece acontecer a partir dessas interfaces, ocorrendo nas linhas de preenchimento depositadas na direção do carregamento. Círculos vermelhos mostram como as partículas de vidro restringem essa deformação. Ao contrário das demais formulações, compósitos com SFs parecem ter deformação plástica menos uniforme, resultando em superfície de falha irregular. Esse comportamento pode ser atribuído à presença de cargas de maior razão de aspecto, orientadas em diferentes direções.

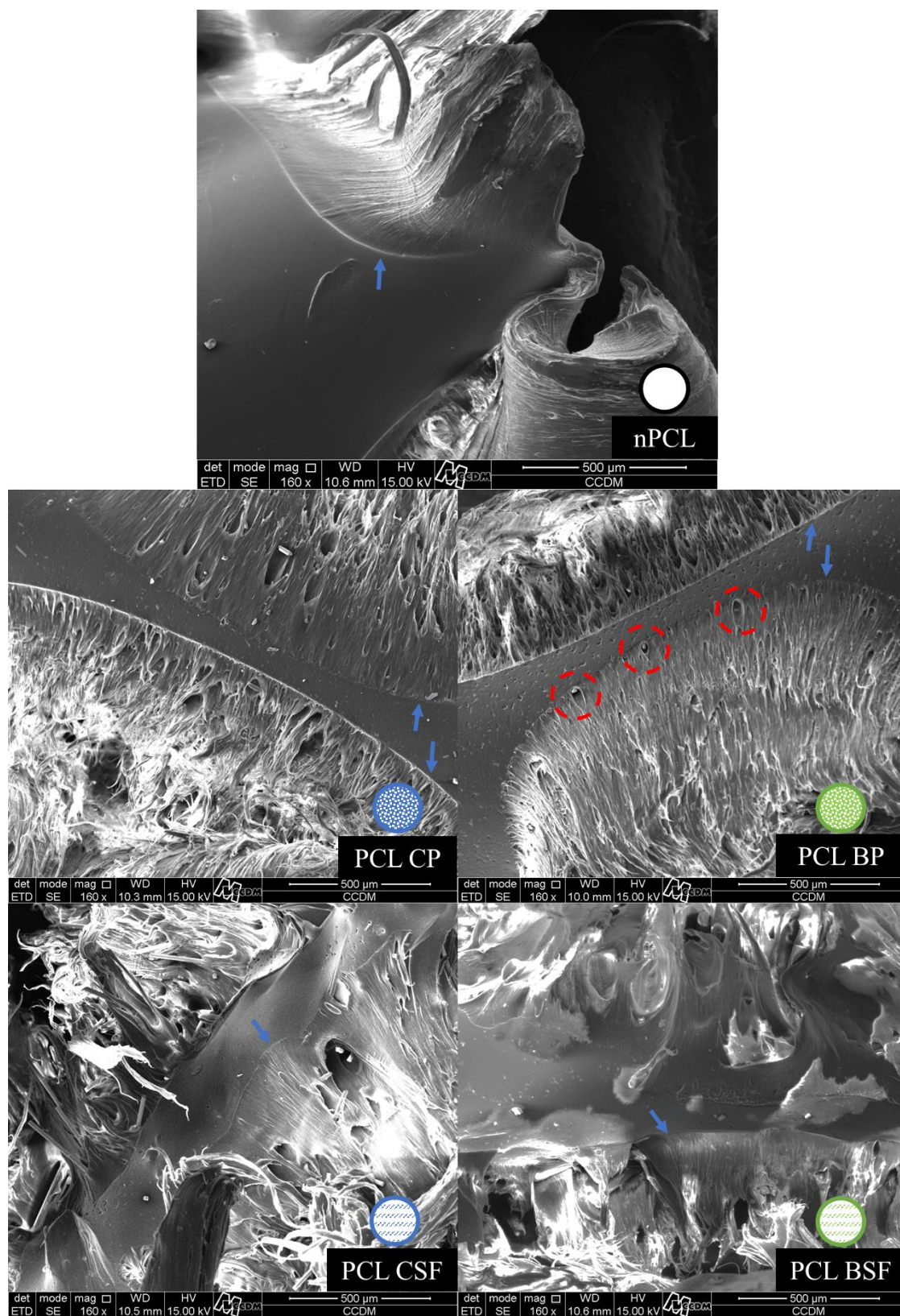


Figura 5.57 - Superfícies de falha dos impressos após ensaio de tração. Setas azuis indicam interface de impressão. Círculos vermelhos indicam carga restringindo mobilidade da matriz.

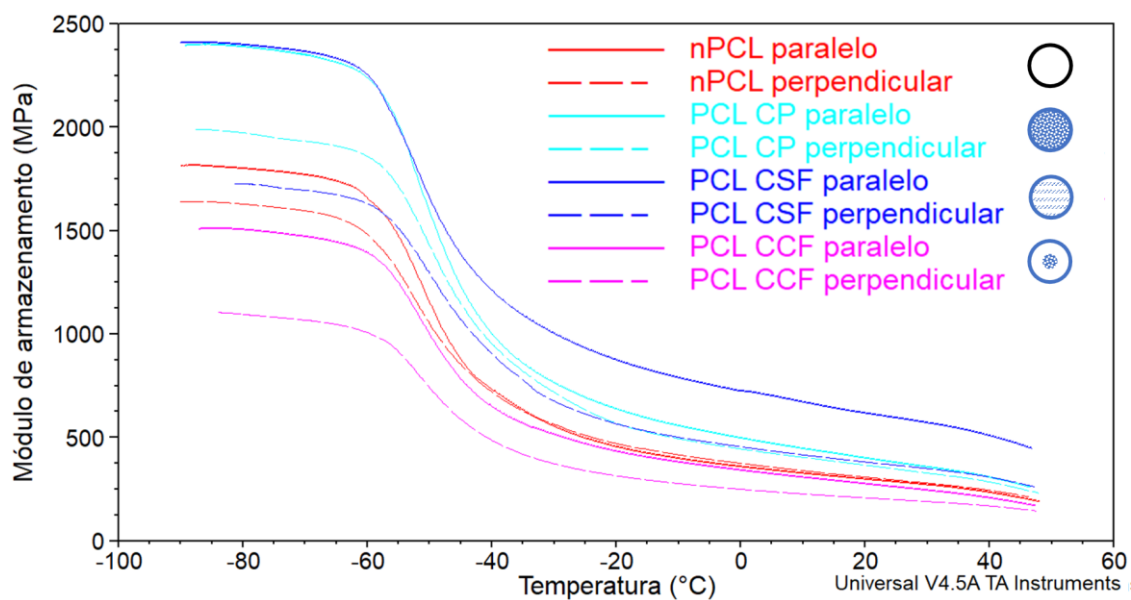
Como descrito em 5.5, os parâmetros de impressão foram selecionados para a obtenção de impressos com CFs e macroporosidade. Para fins comparativos, as mesmas condições de processo foram utilizadas para as formulações sem CFs. Porém, seria benéfica a parametrização focada nesses materiais. Por exemplo, sem a presença de um feixe de fibras, essas formulações podem ser produzidas com um menor bico de impressão, que eleva a precisão dimensional, e com menor altura de camada, que tende a melhorar a união entre depositados [239]. Mesmo para o filamento PCL CCF, otimização de parâmetros é necessário para garantir melhores interfaces de impressão nos *scaffolds* obtidos. Uma possível melhoria é realizar a impressão em câmara aquecida, diminuindo assim a taxa de resfriamento do polímero, algo benéfico para a coalescência entre depositados [198].

5.6.5 Módulo de armazenamento, fator de amortecimento e temperatura de transição vítrea

Impressos com 100% de preenchimento, obtidos com $D_{\text{infill}}=2$ mm e linhas de preenchimento orientadas perpendicular ou paralelamente em relação à maior medida, foram submetidos a ensaio de DMA. Para essa caracterização, foram considerados apenas impressos de nPCL e de compósitos com VC, uma vez que procura-se compreender a influência do formato da carga no efeito reforçante e nas interfaces de impressão. Os corpos de prova foram biapoiados e submetidos a carregamento cíclico de flexão. Foram determinados o módulo de armazenamento E_{DMA} em -90°C e 37°C , e T_g , encontrada no ponto de queda da curva, ou seja, no início do regime de transição entre os platôs vítreo, a baixas temperaturas, e borrachoso, a altas temperaturas. A Tabela 5.18 mostra os resultados de DMA. A Figura 5.58 mostra as curvas em um mesmo gráfico. Foi encontrada T_g próxima de -60°C , valor informado pelo fabricante da PCL [135].

Tabela 5.18 - Resultados de DMA de impressos.

Formulações	Preenchimento	E _{DMA} (MPa)		T _g (°C)
		-90°C	37°C	
 nPCL	 Paralelo (0°)	1.814	247,3	-58,7
 PCL CP		2.395	325,1	-57,7
 PCL CSF		2.410	530,7	-60,0
 PCL CCF		1.508	219,9	-58,4
 nPCL	 Perpendicular (90°)	1.639	256,6	-59,8
 PCL CP		1.990	300,2	-57,8
 PCL CSF		1.727	323,0	-57,6
 PCL CCF		1.104	176,3	-58,4

Figura 5.58 - Curvas de módulo de armazenamento E_{DMA} de impressos, obtidos por DMA.

A incorporação de cargas não influenciou significativamente a T_g . Por outro lado, cargas descontínuas elevaram o E_{DMA} dos impressos. Por exemplo, para impressos com preenchimento paralelo, a -90°C , PCL CP e PCL CSF apresentaram E_{DMA} de 2.395 e 2.410 MPa, respectivamente, valores 32-33% maiores em relação ao E_{DMA} de 1.814 MPa do impresso nPCL. O aumento de E_{DMA} tende a ser maior quando vidro é utilizado na forma de SFs, devido à maior razão de aspecto desse tipo de carga.

Acima de T_g , os valores de E_{DMA} são relativamente baixos, já que as cadeias poliméricas têm maior mobilidade [240]. A 37°C , temperatura média do corpo humano, E_{DMA} do impresso PCL CSF, 530,7 MPa, é mais que o dobro em relação ao nPCL, 247,3 MPa. A maior razão de aspecto das SFs resulta em maior efeito reforçante, justificando maiores valores de E_{DMA} . Algo similar foi observado por meio de reometria oscilatória, em 5.3.5. Coppola et al. [241] também notaram aumento de E_{DMA} com a incorporação de argila em PLA, o que pode ser atribuído ao efeito reforçante da carga. A presença de cargas em PCL CSF tem efeito menos significativo no aumento de E_{DMA} no caso de carregamentos a baixas temperaturas, já que no platô vítreo, as cadeias poliméricas têm menor mobilidade, prejudicando a transferência de esforços entre as fases [242].

PCL CCF tem E_{DMA} menor em relação a nPCL. A -90°C , o E_{DMA} do impresso com CFs e preenchimento paralelo é 1.508 MPa, 17% menor em relação ao nPCL. Shanmugam, Thiruchitrambalam e Thirumurugan [242] também obtiveram menor E_{DMA} em baixas temperaturas com a incorporação de CFs naturais em poliéster. Por outro lado, os autores observaram ganho quando a superfície das fibras foi tratada quimicamente, de forma a melhorar a adesão com a matriz polimérica. Yeole et al. [243], por sua vez, caracterizaram compósitos de PP com SFs de carbono por meio de DMA e perceberam redução de E_{DMA} para frações de carga abaixo de 5% em massa. Ganhos foram percebidos apenas para frações acima de 10% em massa. Assim, é possível inferir que melhores resultados possam ser obtidos para PCL CCF com o aumento do teor de fibras, ou ainda com a melhora da interface fibra-polímero.

Para a formulação PCL CCF, outra hipótese para explicar a queda em E_{DMA} é a falta de contribuição das CFs para suportar as pequenas deformações, de apenas 20 μm . Isso é esperado especialmente do corpo de prova com preenchimento perpendicular, já que essa orientação não é favorável para o efeito reforçante das CFs durante carregamento de flexão. Por isso, o baixo E_{DMA} do impresso PCL CCF pode ser justificado pelas piores interfaces de impressão. Como discutido a partir da modelagem em 5.4, CFs em FFF elevam as taxas de cisalhamento e os gradientes de velocidade e pressão do fundido. Além disso, a presença de um sólido representa um obstáculo ao fluxo de fundido. Esses fatores podem justificar a pior qualidade de impressão, como visto em 5.5, incluindo interfaces não uniformes. O grande desvio padrão do tamanho dos poros, determinado em 5.6.3, também sugere que as interfaces não são consistentes ao longo do impresso. Adicionalmente, o feixe de fibras atua como obstáculo ao fluxo térmico, e como restrição à mobilidade molecular. Prejudicando a difusão da PCL, as CFs não permitem adequada coalescência entre depositados, resultando em pobre interface [22]. Micrografias de MEV, subseção 5.6.4, também indicam difusão insuficiente entre deposições.

Como esperado, os corpos de prova com preenchimento perpendicular tendem a apresentar E_{DMA} relativamente baixos. A diferença pode ser de até 64%, sendo este o aumento de E_{DMA} do impresso PCL CSF, a 37°C, quando o preenchimento muda de perpendicular para paralelo. Quando as linhas de preenchimento estão orientadas na direção da maior medida do corpo de prova, elas têm grande contribuição no suporte do carregamento de flexão. Por outro lado, rotacionando essas linhas em 90°, o ensaio de DMA acaba solicitando significativamente as interfaces entre deposições, que são pontos de fragilidade em impressos. Morettini et al. [244] observaram tendência similar em impressos de PLA obtidos com diferentes estratégias de preenchimento. Na atual investigação, todas as formulações têm interfaces bem definidas, indicando falta de difusão molecular, como visto por meio de MEV.

A Figura 5.59 mostra as curvas do fator de amortecimento $\tan \delta$, razão entre os módulos de perda e armazenamento. Mudanças nas temperaturas dos picos de $\tan \delta$ são indicativas de impedimento ou facilitação do movimento das

macromoléculas. Os picos das formulações estudadas estão próximos, sendo que a mobilidade molecular desses materiais é favorecida a partir de -45°C , conforme são aquecidos. Por sua vez, a altura dos picos fornece informações sobre como o material responde a uma solicitação mecânica. A curva de PCL CSF, em geral encontrada abaixo da curva de nPCL, especialmente para preenchimento paralelo, indica que esse compósito tem maior capacidade de armazenar internamente um carregamento aplicado, ao invés de dissipá-lo por meio de deformação plástica [245]. Esse efeito pode ser atribuído à maior razão de aspecto da carga.

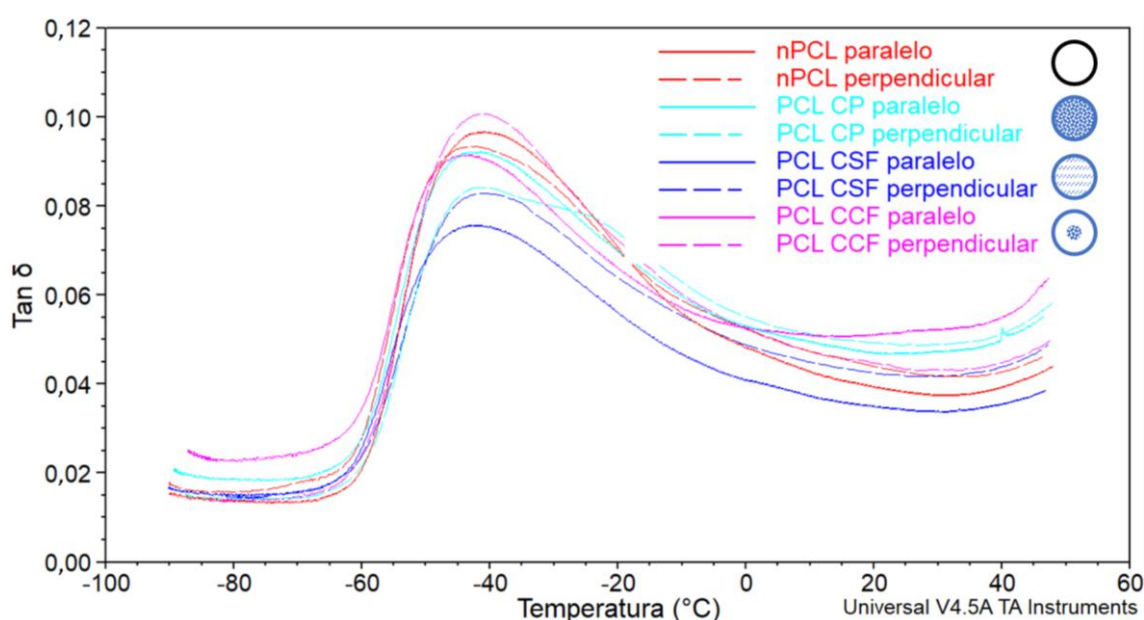


Figura 5.59 - Curvas de fator de amortecimento $\tan \delta$ de impressos, obtidos por DMA.

Em 37°C , as curvas de PCL CP e PCL CCF estão acima da curva de nPCL, indicando maior tendência de dissipação de energia por meio de deformação plástica. O fenômeno indica pobre interação entre matriz e cargas. As curvas de $\tan \delta$ indicam que PCL CCF tem comportamento menos elástico em 37°C quando impresso com preenchimento paralelo comparado ao preenchimento perpendicular. Nesse tipo de impresso, é possível que as pobres interfaces entre fibra e polímero e entre deposições colabore para uma resposta mais plástica desse compósito [245]. Defeitos inerentes do processo de MA

adotado são locais de dissipação de energia de deformação, sendo algo que explica o maior efeito de amortecimento [246].

5.6.6 Propriedades mecânicas em tração

Corpos de prova para ensaio de tração, Figura 5.60a, foram produzidos por meio de estampagem de placas macroporosas impressas. A Figura 5.60b e a Figura 5.60c mostra um corpo de prova de nPCL durante e depois do ensaio de tração, respectivamente. Foram determinados valores de resistência à tração, módulo de elasticidade e deformação no escoamento, mostrados na Figura 5.61a, Figura 5.61b e Figura 5.61c, respectivamente. A resistência à tração e respectiva deformação foi obtida no limite de escoamento, considerado a interseção entre a curva experimental e uma reta partindo de 0,2% de deformação, paralela ao regime elástico. O módulo de elasticidade foi determinado a partir do gradiente da reta encontrada no início das curvas.

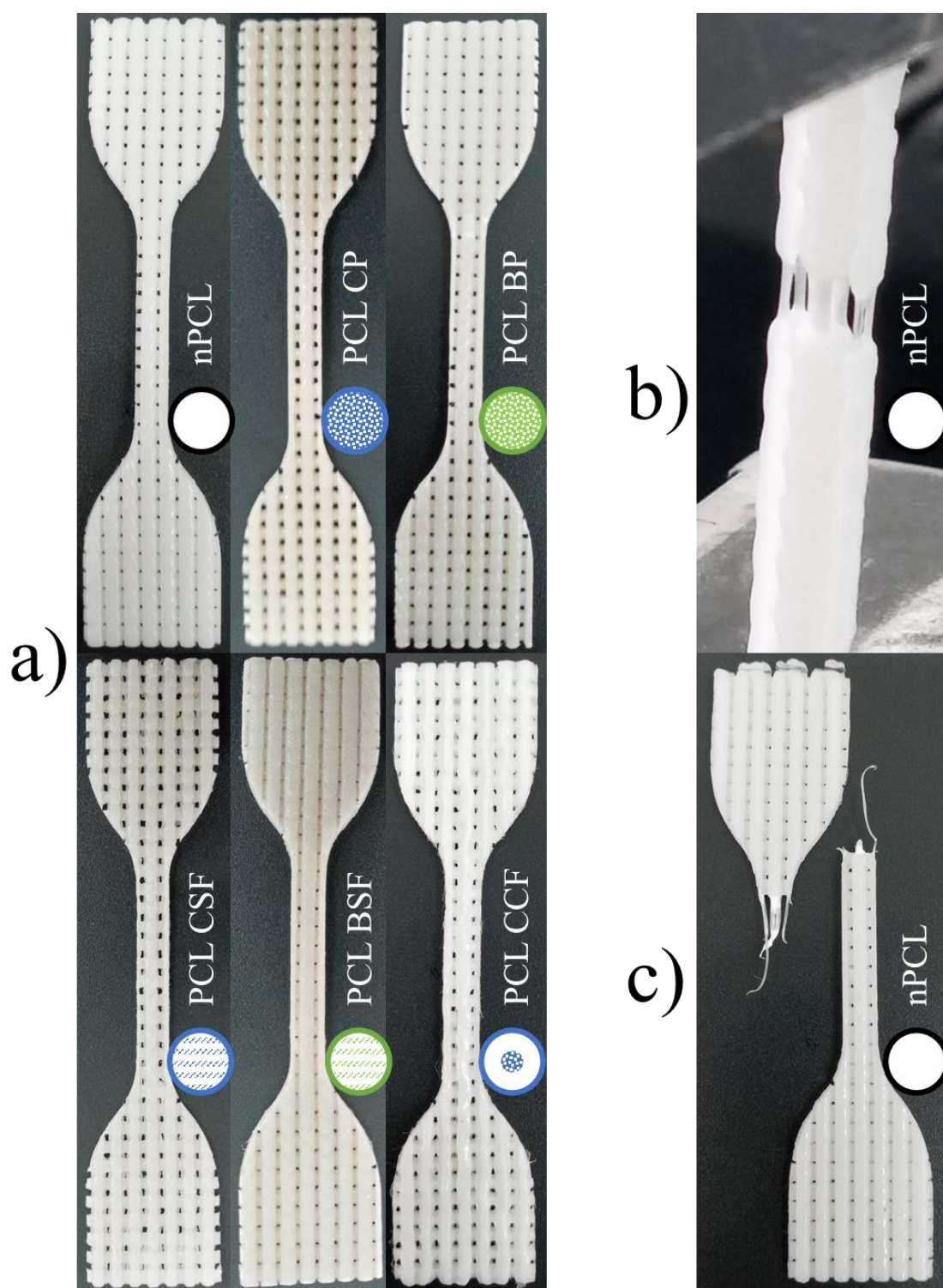


Figura 5.60 - Corpos de prova para ensaio de tração (a), e corpo de prova de nPCL antes (b) e depois (c) do ensaio.

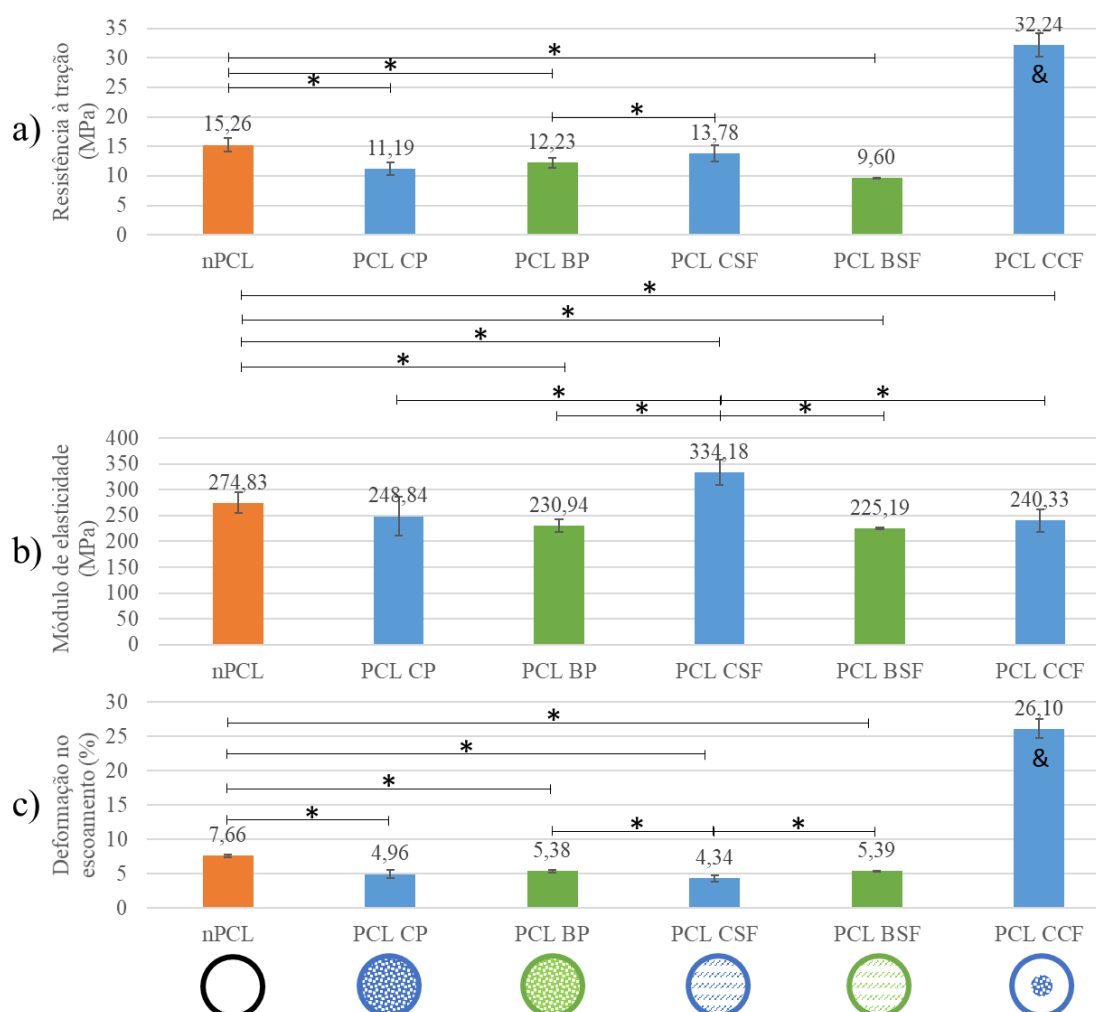


Figura 5.61 - Resistência à tração (a), módulo de elasticidade (b) e deformação no escoamento (c) em tração de impressos. * indica diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$). & indica que a resistência à tração e deformação no escoamento da formulação PCL CCF são significativamente maiores em relação às demais formulações.

Não houve diferença estatisticamente relevante entre as propriedades mecânicas em tração das formulações PCL CP e PCL BP. O impresso nPCL tem 15,26 MPa de resistência à tração e 274,83 MPa de módulo de elasticidade. Comparando as médias, impressos com pó de vidro têm resistência à tração 20-27% menor em relação ao nPCL. PCL BP também tem rigidez 16% menor. Por sua vez, a incorporação de SFs de F18 causa queda de 37% em resistência à tração e 18% em módulo de elasticidade.

A deformação no escoamento de nPCL é 7,66%. A incorporação de cargas descontínuas causou redução de 30-43% nessa propriedade. Entre formulações com cargas descontínuas, apenas PCL CSF mostrou algum efeito reforçante das cargas. Apesar de sua resistência à tração estar próxima do valor obtido para nPCL, seu módulo de elasticidade é 22% maior. A maior diferença em propriedades mecânicas ocorreu com a incorporação de CFs. Apesar de reduzir o módulo de elasticidade em 13%, o feixe de fibras dobrou a resistência à tração e triplicou a deformação no escoamento da PCL.

A queda em propriedades mecânicas com a incorporação de cargas descontínuas pode ser justificada por mais de um fator. A pobre interface entre fases, discutido durante análise dos filamentos e impressos, pode prejudicar a transferência de esforços da matriz para as fibras [247]. O fenômeno de *pull-out*, visto por meio de MEV, sugere baixa interação entre carga e polímero. Caracterizações como TGA e reometria também sugerem que essas formulações, especialmente PCL BP e PCL BSF, apresentam menor massa molar em relação à PCL pura, algo que pode reduzir resistência à tração. Menores massas molares indicam cadeias com maior mobilidade e, conseqüentemente, em tendência de maior formação de domínios cristalinos. Porém, na atual investigação, a restrição de mobilidade molecular causada pelas cargas reduziu o $X_{c(imp)}$, como visto em 5.6.2, algo que também prejudica propriedades mecânicas.

Fibras de pequeno comprimento também podem ter efeito negativo, pois atuam como concentradores de tensão [248]. Em 5.3.2, foi determinada a razão de aspecto das fibras após extrusão e sugerido que o comprimento crítico e, conseqüentemente, o potencial máximo de reforço da fibra, não foi alcançado. Mesmo com fibras pequenas, o efeito reforçante pode ser providenciado por meio do aumento do teor de carga para além da chamada fração volumétrica crítica [248]. Por sua vez, o pó de vidro pode estar colaborando para o fenômeno de microcavitação que surge próximo ao limite de escoamento do material, incentivando deformações locais que prejudicam a resistência mecânica [249]. O aumento da fração volumétrica e a redução do tamanho de partícula colaboram para o efeito reforçante desse tipo de carga [149].

De forma similar, Sadik et al. [250] notaram redução em resistência à tração, módulo de elasticidade e ductilidade com a incorporação de 5-30% em massa de pó de vidro em HDPE, porém ganhos em resistência e rigidez foram obtidos quando PE graftizado com anidrido maleico foi adicionado à mistura. Agaliotis et al. [251] imprimiram compósitos de PLA e notaram que a incorporação de fibras naturais tende a reduzir a resistência à tração e módulo de elasticidade. Porém, melhores resultados são obtidos utilizando anidrido maleico como compatibilizante. Tan et al. [252] recobriram fibras de vidro fosfato com quitosana e comprovaram que o polímero natural protege as fibras, promovendo resistência à tração, além de melhorar a interface em compósitos de matriz de PCL voltados a Engenharia de Tecidos. Para essa aplicação, é importante verificar a influência do agente compatibilizante não só em propriedades mecânicas, mas também em propriedades biológicas, como taxa de degradação, taxa de formação da camada de HA e citotoxicidade.

Na atual investigação, o único ganho em propriedades mecânicas com a incorporação de cargas descontínuas ocorreu no caso da formulação PCL CSF, impresso com maior rigidez em relação aos demais, o que pode ser atribuído ao módulo de elasticidade relativamente alto das fibras, como indicou os ensaios de tração dos monofilamentos, em 5.1.2, assim como ao menor diâmetro e ao maior comprimento dessas cargas, como medidos em 5.1.2 e 5.3.2, respectivamente. Uma melhor interface fibra-polímero também pode ter sido obtida devido ao *sizing* presente no caso do impresso PCL CSF, porém os resultados de reometria oscilatória indicam o oposto.

Outra hipótese para o efeito negativo das cargas descontínuas nas propriedades mecânicas é a presença de segunda fase que prejudica a coalescência entre deposições. Por meio de MEV, Xiao et al. [253] observaram vazios entre as camadas de impressão com a incorporação de partículas lignocelulósicas em PLA. Os autores atribuíram a pobre interface intercamada à maior viscosidade e comportamento elástico dos compósitos em relação ao polímero puro, resultando em fluxo de fundido instável. Cargas também restringem mobilidade molecular e, conseqüentemente, difusão na interface, atrapalhando a coalescência entre depositados [254]. Na atual investigação,

ensaios reológicos demonstraram tendência de aumento de viscosidade e módulo de armazenamento com a incorporação de cargas descontínuas. DMA, subseção 5.6.3, também indica que pó e SFs de vidro elevam o comportamento elástico da PCL. Falta de difusão molecular nas interfaces de impressão foram observadas nas micrografias de MEV.

PCL CCF tem 32,24 MPa de resistência à tração e 26,10% de deformação no escoamento, aumentos de 111% e 241%, respectivamente, em relação ao impresso de nPCL. A presença de CFs resultou em ganho expressivo em resistência à tração e ductilidade, justificado pela orientação da carga na direção do carregamento nas linhas de preenchimento mais solicitadas, e pelo seu grande comprimento, suficiente para que o potencial de reforço seja alcançado. A transcristalização também colabora para os melhores resultados, como discutido em 5.3.7, assim como o maior $X_{c(imp)}$. Shah e Thanki [255] elevaram em 218-241% a resistência à tração na ruptura, e em até 23% a deformação na ruptura de termoplásticos com a incorporação de feixe de fibras de vidro, mesmo que pobres interfaces tenham sido identificadas.

O módulo de escoamento do impresso PCL CCF é, em média, 13% menor em relação ao nPCL. Como essa propriedade é determinada em pequenas deformações, nessa região as CFs devem contribuir pouco para suportar o carregamento. A mesma tendência foi discutida em função dos resultados de DMA.

Para fins de discussão, as curvas tensão-deformação dos impressos PCL CCF são apresentadas a seguir, Figura 5.62a. As demais curvas estão no Apêndice C. No geral, foram obtidas curvas com regime elástico não linear e queda em degraus após o ponto de maior resistência mecânica. Esses degraus foram observados porque o corpo de prova não fratura de forma brusca. Ao invés disso, ocorre a fratura dúctil sucessiva das quatro linhas de preenchimento orientadas na direção do carregamento, como mostrado na Figura 5.60b e Figura 5.60c. PCL CCF, porém, apresenta comportamento distinto. Suas curvas apresentam três regiões. Antes do ponto de resistência máxima, nota-se duas retas com inclinações diferentes. N. Li, Y. Li e Liu [38] observaram curva similar para seus impressos de PLA com CFs de carbono. Os autores atribuíram a

mudança em gradiente ao carregamento de tração atingindo a resistência interfacial do compósito, e por isso realizando a separação de fibra e matriz polimérica.

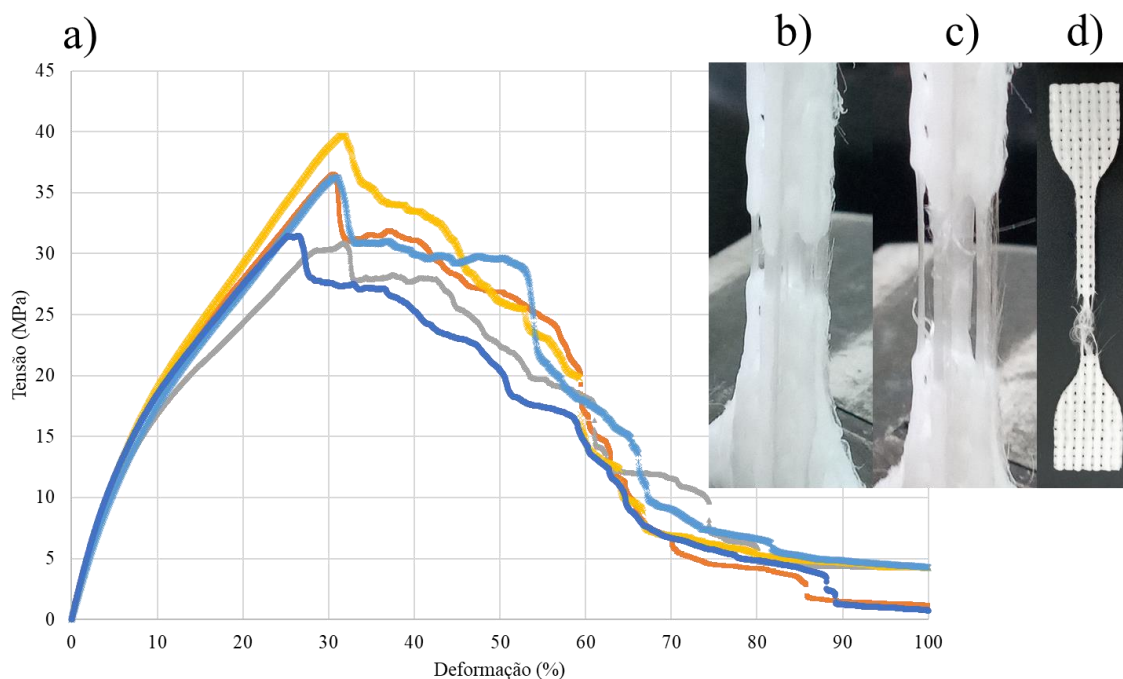


Figura 5.62 - Curva tensão-deformação do impresso PCL CCF (a) e seus corpos de prova durante (b)(c) e após (d) ensaio de tração.

Enquanto N. Li, Y. Li e Liu [38] observaram fratura frágil em seus impressos, na atual investigação a queda na tensão medida foi gradual. Tal como nas outras formulações, houve fraturas dúcteis sucessivas das linhas de preenchimento, até a fratura total da matriz polimérica. Porém, mesmo após esse momento, o feixe continuou suportando o carregamento, e a tensão aplicada passou a ser direcionada ao descolamento entre fibras e polímero. Isso continuou até 100% de deformação, quando o ensaio foi interrompido. Figura 5.62b e Figura 5.62c mostram um corpo de prova de PCL CCF em diferentes momentos do ensaio, enquanto Figura 5.62d mostra um corpo de prova após o ensaio. Os impressos de ABS com CFs de carbono de Yang et al. [34] apresentaram modo de falha similar, o que foi atribuído à pobre interface fibra-polímero.

Um dos requisitos para eficiência de um *scaffold* na regeneração de tecidos é suficiente desempenho mecânico para cumprir sua função estrutural no tecido defeituoso, enquanto este ainda não é capaz de suportar os carregamentos sofridos normalmente pelo corpo. Idealmente, as propriedades mecânicas do material devem ser as mesmas do tecido hospedeiro [257]. Implantes excessivamente rígidos podem causar *stress shielding*, fenômeno caracterizado por redução na densidade óssea [258]. Ossos são constituídos de tecido cortical ou compacto em seu exterior, e tecido trabecular ou esponjoso em seu interior, com respectivas resistências à tração de 100 MPa e 3 MPa, valores médios encontrados na literatura [134].

A obtenção de impressos de PCL com fibras de VB F18 com propriedades mais próximas do osso cortical requer aumento de teor de carga, redução de porosidade e/ou melhoria da interface fibra-polímero. No caso de CFs, adiciona-se a necessidade de aprimorar o processo de fabricação do feixe bioativo e a impregnação interfibrilar. Entre os tecidos ósseos, os compósitos bioativos produzidos têm comportamento mecânico mais próximo do tecido trabecular. Ensaio de tração mostraram que nPCL e formulações bioativas PCL BP e PCL BSF são mais resistentes que osso trabecular, e seus módulos de elasticidade ultrapassam 100 MPa, valor mínimo relatado para a rigidez desse tecido [134].

5.6.7 Propriedades mecânicas em compressão

Círculos de 17 mm de diâmetro, Figura 5.63, foram estampados a partir das placas porosas impressas e submetidos a ensaio de compressão. Foram determinadas a resistência, em 20% de deformação, e o módulo de elasticidade, obtido a partir da inclinação do início da curva. As curvas tensão-deformação estão no Apêndice D. Todas as curvas têm região inicial linear, seguida de região não linear, com gradiente aumentando com a deformação. Não foi observada fratura em nenhuma amostra. Em compressão, nPCL tem 12,95 MPa de resistência e 64,42 MPa de módulo de elasticidade. No geral, a incorporação de cargas descontínuas não teve influência estatisticamente relevante em propriedades em compressão. Porém, nota-se tendência de compósitos menos

resistentes e rígidos em relação ao polímero puro. PCL CP, em especial, tem resistência média 20% menor em relação ao impresso nPCL. Não há variação de comportamento entre os pares PCL CP/PCL BP e PCL CSF/PCL BSF. A resistência à compressão dessas formulações está próxima de 12 MPa, valor reportado para o tecido trabecular. O osso cortical tem maior resistência à compressão, chegando a 150 MPa [134].

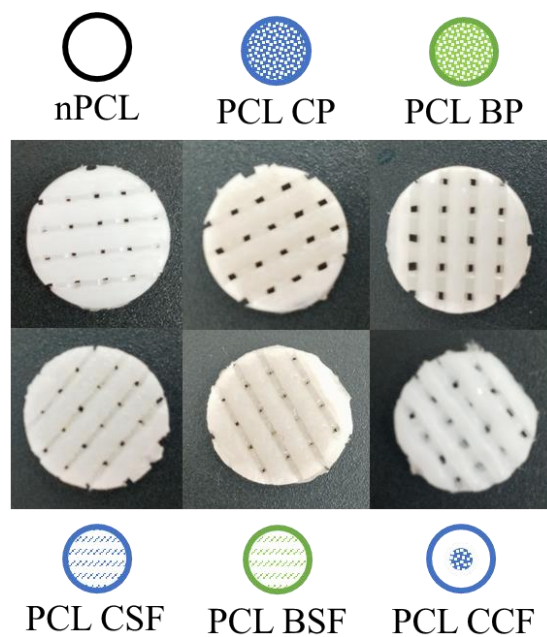


Figura 5.63 - Corpos de prova para ensaio de compressão.

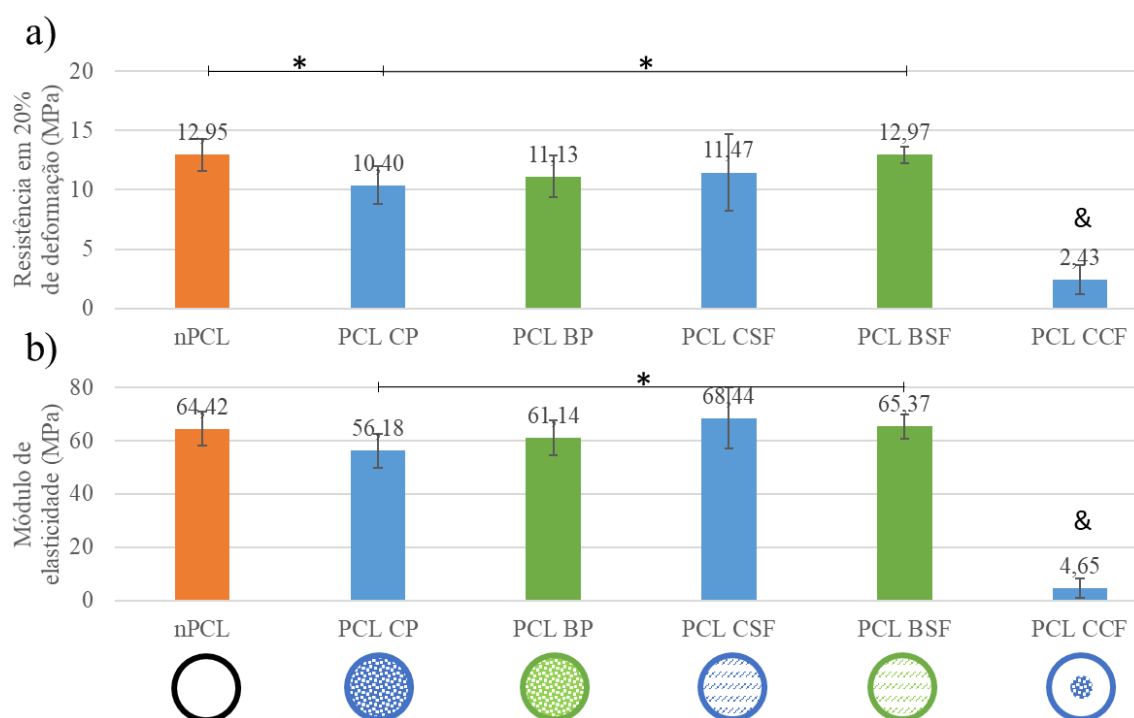


Figura 5.64 - Resistência e módulo de elasticidade em compressão dos impressos. * indica diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$). & indica que PCL CCF apresentou propriedades mecânicas em compressão significativamente menores sem relação às demais formulações.

Wu et al. [259] também realizaram a impressão de polímero com cargas descontínuas, esperando que estas tivessem um efeito reforçante. Porém, ao caracterizarem seus compósitos de PLA com partículas de HA, os autores notaram ganhos apenas quando o teor de cargas atingiu 15% em massa, indicando a necessidade de melhorar não só a interface carga-polímero, mas também a qualidade de impressão. Afinal, a presença de cargas pode trazer imperfeições ao impresso, de forma a suprimir o efeito reforçante. Na atual investigação, os menores valores de $X_{c(imp)}$, visto em 5.6.2, também colaboram para menor desempenho mecânico em compressão.

Em compressão, PCL CCF é 81-93% menos resistente e rígido em relação ao impresso nPCL. A resistência à compressão tende a aumentar com o teor de CFs alinhadas na direção do carregamento. Porém, essa propriedade tende a ser menor quanto maior o ângulo entre fibras e eixo de compressão

[260], e quanto menor a porcentagem de preenchimento [261]. Na atual investigação, PCL CCF possui CFs orientadas perpendicularmente em relação ao carregamento, direção que não favorece o efeito reforçante. Nesse caso, o mecanismo de falha consiste no surgimento de diferentes regiões de descolamento interfacial, seguido de propagação de trincas nessas regiões. Essas trincas se conectam e formam uma trinca principal, resultando em cisalhamento do material em um ângulo maior que 45° em relação à direção do carregamento [262]. Adeniran et al. [263] também notaram quedas nas propriedades mecânicas em compressão ao incorporarem até 30% em volume de SFs de carbono em ABS. O efeito negativo das cargas foi maior quando as deposições ocorreram na direção perpendicular ao carregamento, porém também foi observado para deposições paralelas. Os autores atribuíram esses resultados à pobre propriedade mecânica da interface fibra-polímero.

5.6.8 Molhabilidade

A molhabilidade é relacionada à facilidade de um fluido se espalhar em uma superfície sólida. Por isso, essa propriedade é função da tensão interfacial e das tensões superficiais do líquido e do sólido. Para que o estado energético seja reduzido, o líquido tende a manter a geometria de gota, enquanto a superfície sólida tenta vencer a tensão interfacial para se cobrir com os líquidos. Um baixo ângulo de contato indica alta molhabilidade. Superfícies hidrofílicas favorecem a adesão de proteínas, algo necessário para a ancoragem de células em *scaffolds*. Porém, um balanço é necessário, já que hidrofiliabilidade, ainda que promova interações célula-implante essenciais no início da regeneração, também pode inibir as interações célula-célula, que governam a formação do novo tecido [264,265]. Molhabilidade pode ser favorecida por porosidade devido ao efeito capilar [266].

O ângulo de contato entre água ultrapura e monocamadas impressas com 100% de preenchimento foi medido para avaliação da hidrofiliabilidade de cada formulação. Ângulos de contato abaixo de 90° são comumente associados a superfícies hidrofílicas [266]. Na literatura, é relatado que efetiva adesão celular

ocorre em substratos poliméricos com moderada hidrofilicidade, com ângulo de contato entre 40 e 70° [267]. A Figura 5.65 mostra um exemplo da caracterização. Os resultados estão na Figura 5.66. Formulações de polímero puro ou com VC não têm diferença estatisticamente relevante em relação ao ângulo de contato. Essas formulações são relativamente hidrofóbicas, sendo que foi encontrado o valor médio de 80,27° para nPCL.

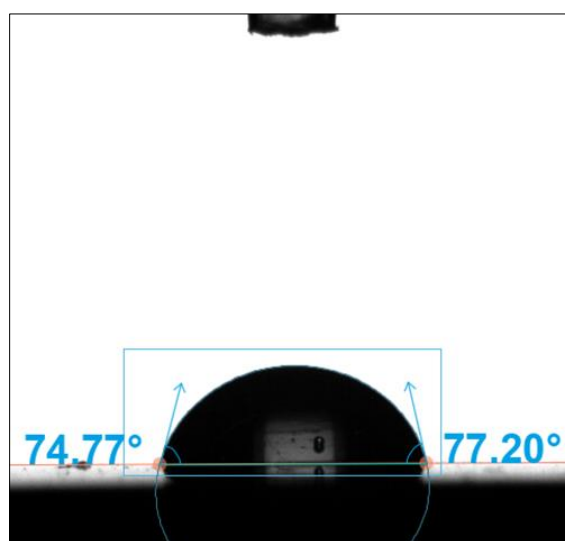


Figura 5.65 - Ensaio de ângulo de contato realizado no impresso PCL BP.

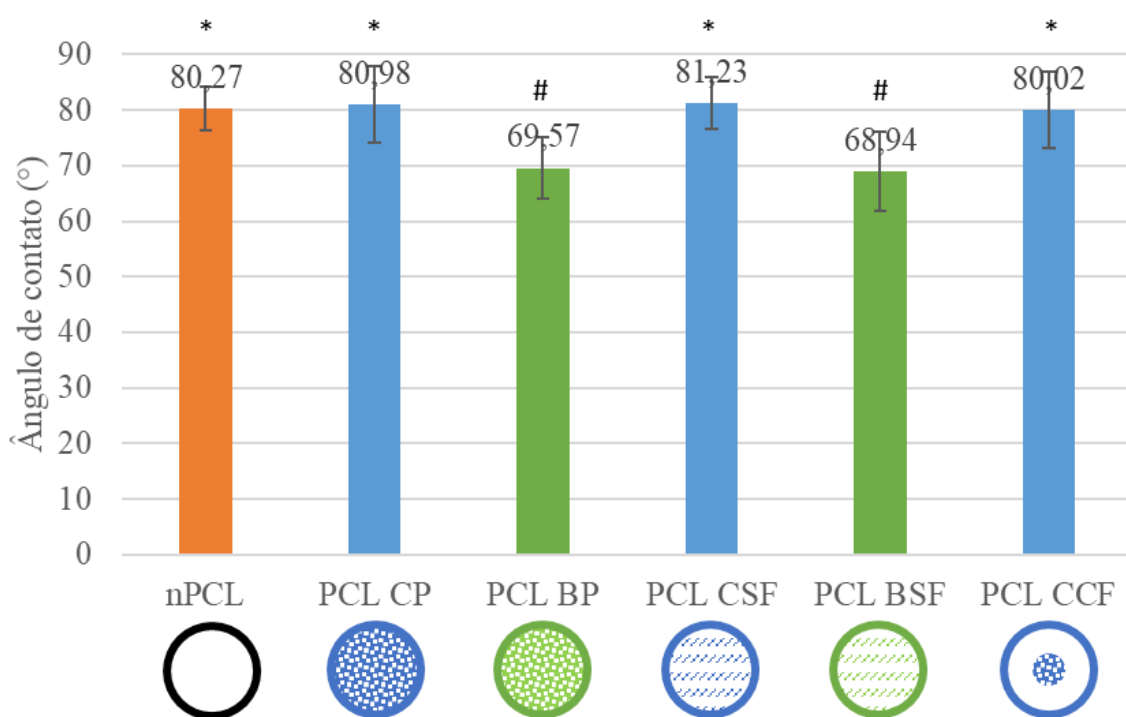


Figura 5.66 - Ângulo de contato de impressos. * indica diferença estatisticamente desprezível entre formulações sem cargas bioativas ($p > 0,05$). # indica diferença estatisticamente desprezível entre formulações bioativas ($p > 0,05$). PCL BP e PCL BSF apresentam ângulo de contato significativamente menor ($p < 0,05$) em relação às demais formulações.

Como esperado, a incorporação de carga bioativa elevou a hidrofilicidade, mas o formato da carga não teve influência significativa nos resultados. Em relação às demais formulações, foram encontrados ângulos 15% menores para PCL BP e PCL BSF. Por sua vez, Backes et al. [268] notaram redução de 7,5%, de 80 para 74°, em ângulo de contato com a incorporação de 10% em massa de partículas de TCP em PLA. Após sete dias de cultura, os autores comprovaram melhor viabilidade celular no compósito comparado ao polímero puro. Em ensaios *in vivo*, Soares et al. [94] notaram que o recobrimento de titânio com partículas de F18 elevou a molhabilidade do implante e resultou em rápida indução do processo de regeneração óssea.

5.6.9 Precipitação em fluido corporal simulado

A formação de camada de HA na superfície de materiais bioativos, quando implantados em ambiente corporal, é um fenômeno que pode ser reproduzido por meio de imersão desses materiais em SBF, uma solução com concentração de íons similar ao do plasma sanguíneo. SBF é comumente utilizado para avaliar a bioatividade de materiais voltados à Engenharia de Tecidos ao induzir a formação da camada de fosfato de cálcio, que tem papel importante na ancoragem entre implante e tecido [269].

As placas impressas porosas foram estampadas e os *scaffolds* de 7,5 mm de diâmetro produzidos foram imersos em SBF por até 28 dias para avaliar sua capacidade de induzir a formação de camada de HA. A Figura 5.67a, Figura 5.67b e Figura 5.67c são micrografias com magnificação de 80x da superfície dos *scaffolds* de nPCL, PCL BP e PCL BSF, respectivamente, antes do ensaio. No geral, a superfície dos impressos de nPCL e PCL BP não apresentam artefatos. PCL BSF, por outro lado, tem topologia irregular, com fibras próximas à superfície, como indicado pelos círculos vermelhos.

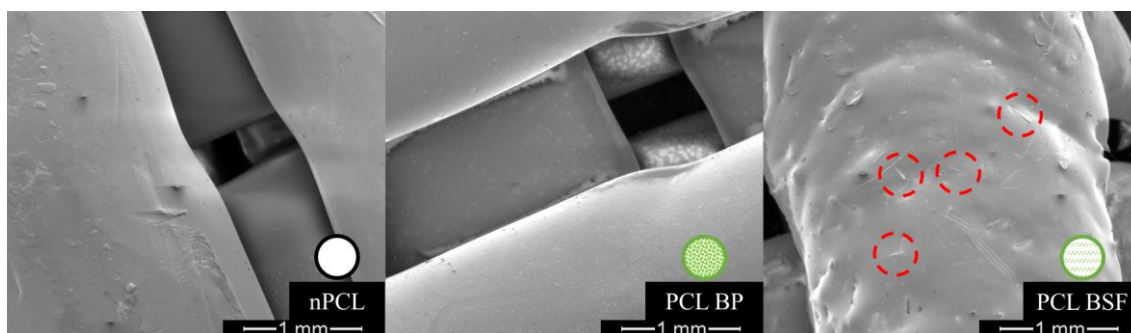


Figura 5.67 - Superfície dos *scaffolds* de nPCL (a), PCL BP (b) e PCL BSF (c).
Círculos vermelhos indicam fibras curtas na superfície do compósito.

A mineralização foi avaliada por meio de espectroscopia no FTIR aplicada na superfície dos *scaffolds* de nPCL, PCL BP e PCL BSF, como visto na Figura 5.68a, Figura 5.68b e Figura 5.68c, respectivamente. A radiação infravermelha promove diferentes modos de vibração no material dependendo do número de onda, possibilitando a obtenção de um espectrograma característico. A Figura

5.68a mostra bandas típicas da PCL. Foram identificados estiramento assimétrico CH_2 em 2.942 cm^{-1} , estiramento simétrico CH_2 em 2.866 cm^{-1} , estiramento C=O em 1.720 cm^{-1} , estiramento assimétrico C-O-C em 1.238 cm^{-1} , estiramento simétrico C-O-C em 1.163 cm^{-1} , e estiramento em fase cristalina C-O e C-C , em 1.294 cm^{-1} [270,271,272].

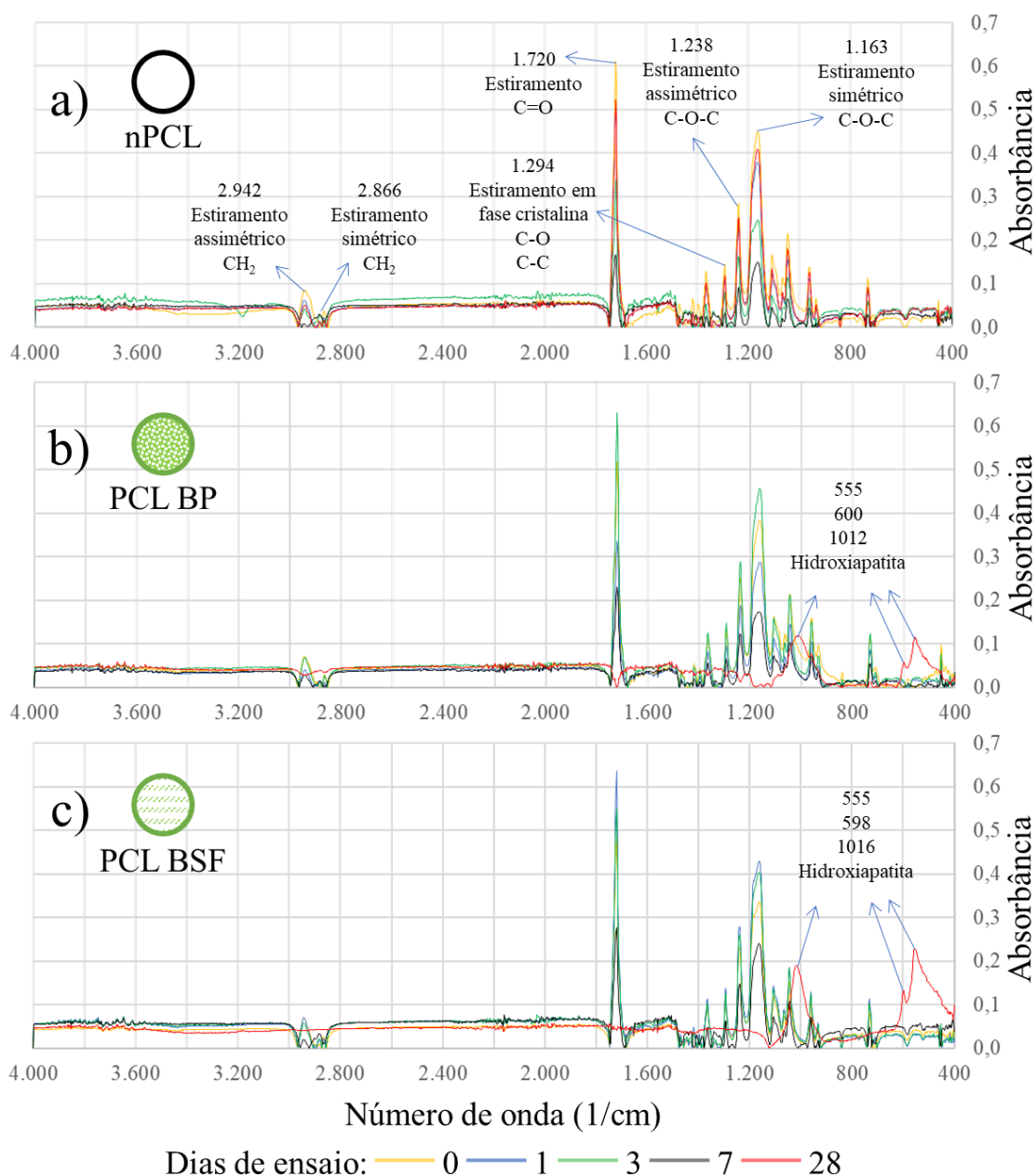


Figura 5.68 - Espectrogramas no FTIR dos impressos nPCL (a), PCL BP (b) e PCL BSF (c). Bandas relacionadas à hidroxiapatita são identificadas após 28 dias de ensaio no caso dos *scaffolds* PCL BP e PCL BSF.

Inicialmente, espectrogramas de PCL BP e PCL BSF são similares ao do *scaffold* nPCL, como mostram a Figura 5.68b e a Figura 5.68c, respectivamente. Não foram identificadas bandas dos vidros, tal como aquelas em 415 e 540 cm^{-1} , associadas à presença de grupos Si-O-Si [92]. Porém, com 28 dias de ensaio,

nota-se surgimento de bandas em 555, 598-600 e 1.012-1.016 cm^{-1} , atribuídas à formação de camada de HA [92,273], que suprimem as bandas da PCL.

Após ensaio de precipitação em SBF, os *scaffolds* foram observados em MEV. Em até 3 dias de imersão, não houve mudança nas superfícies dos *scaffolds*. Fibras bioativas foram identificadas em PCL BP e PCL BSF, como visto na Figura 5.69a e na Figura 5.69b, respectivamente. Por meio da caracterização do pó de vidro, em 5.1.1, esperava-se que PCL BP apresentasse algumas partículas com razão de aspecto maior que a unidade, mesmo que as fibras de F18 tenham sido submetidas a moagem.

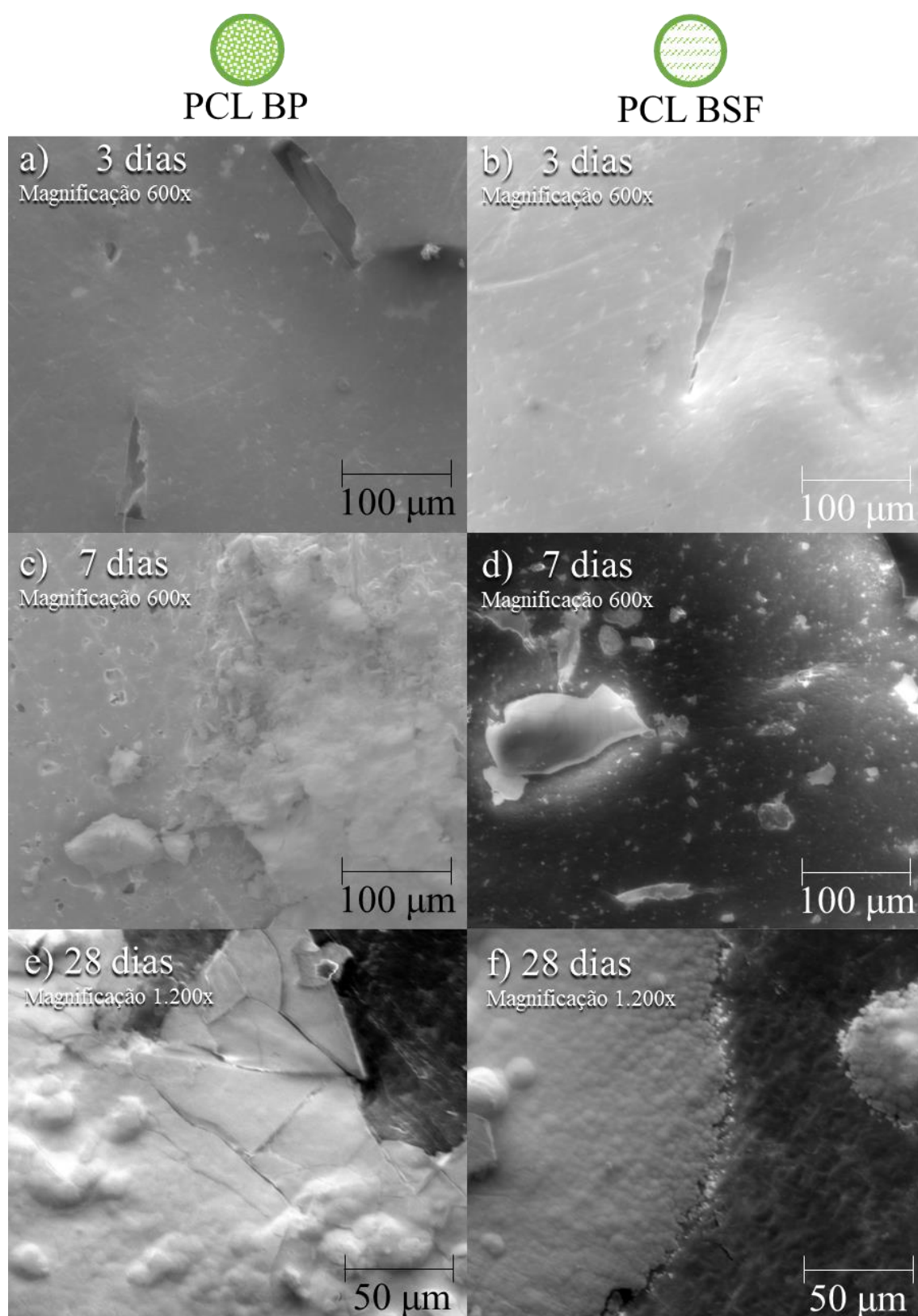


Figura 5.69 - Micrografias dos scaffolds de PCL BP e PCL BSF após imersão em fluido corporal simulado por 3 (a)(b), 7 (c)(d) e 28 (e)(f) dias. A mineralização é observada a partir de 7 dias.

Com 7 dias de ensaio, nota-se início de precipitação de camada de fosfato de cálcio, como mostram as micrografias na Figura 5.69c e Figura 5.69d, para PCL BP e PCL BSF, respectivamente, ainda que essa formação não tenha sido identificada por meio de espectroscopia no FTIR. Confirmando os resultados dessa técnica, Figura 5.69e e Figura 5.69f mostram grandes regiões de HA cobrindo os *scaffolds* de PCL BP e PCL BSF, respectivamente, após 28 dias de ensaio. É observado padrão globular, típico desse tipo de mineralização [92].

Micrografias do *scaffold* de nPCL após 28 dias de ensaio estão na Figura 5.70a e Figura 5.70b, com diferentes magnificações. Microcavidades são visualizadas em sua superfície, que podem ser atribuídas à degradação hidrolítica [274]. As micrografias de menor magnificação das formulações PCL BP e PCL BSF após 28 dias de ensaio, Figura 5.71a e Figura 5.71b, respectivamente, mostram que a formação de HA foi mais intensa no compósito com fibras, comparado ao compósito com pó. Isso vai ao encontro dos resultados de espectroscopia no FTIR, onde bandas mais altas de HA foram encontradas no caso do impresso PCL BSF.

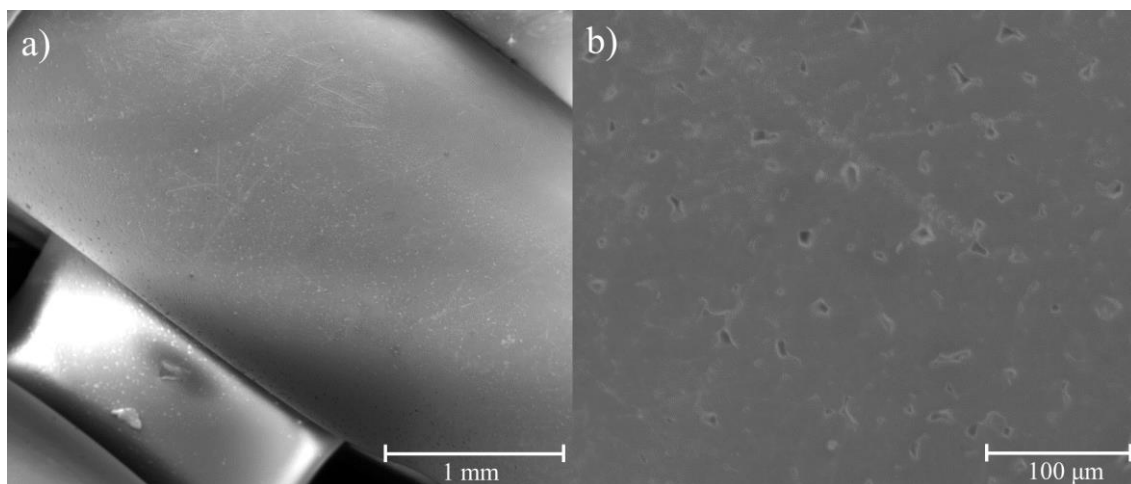


Figura 5.70 - Micrografias com magnificação de 80x (a) e 600x (b) do *scaffold* de nPCL após imersão em fluido corporal simulado por 28 dias.

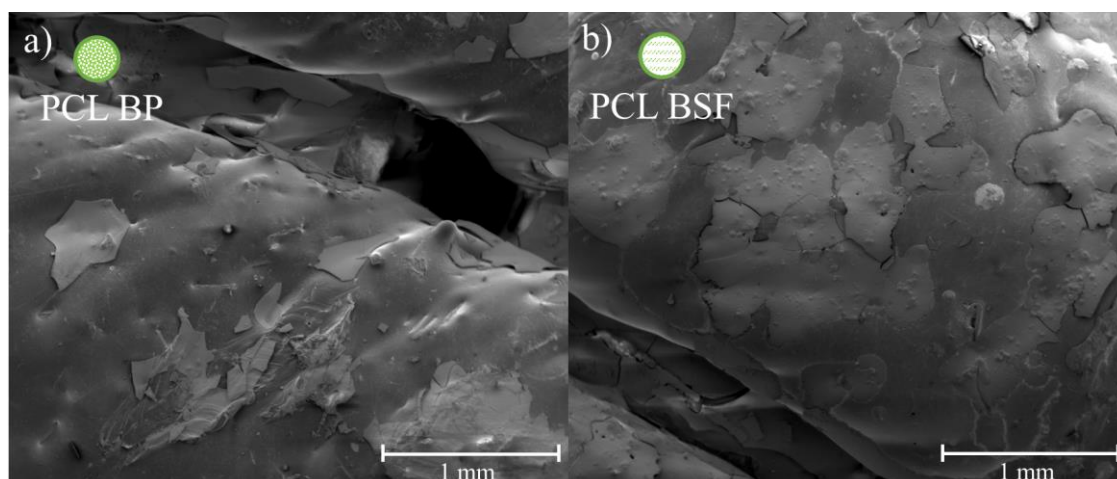


Figura 5.71 - Micrografias com magnificação de 80x dos *scaffolds* de PCL BP (a) e PCL BSF (b) após imersão em fluido corporal simulado por 28 dias, indicando maior mineralização no caso de PCL BSF.

Para uma mesma fração de cargas, menores partículas representam maior área de VB exposto ao ambiente fisiológico [275]. Logo, esperava-se que PCL BP apresentasse melhores resultados em relação à formulação PCL BSF nas caracterizações após ensaio em SBF. A maior mineralização observada para PCL BSF pode ser justificada pelo seu maior número de cargas expostas na superfície do *scaffold*, algo visto na Figura 5.67, ou ainda pela sua maior fração de cargas. Ainda que o objetivo tenha sido obter formulações com 12,5% em massa de SFs ou pó, problemas de homogeneização podem ter resultado em maior teor de carga no caso da PCL BSF, tal como sugere a TGA, em 5.3.3 e 5.6.2.

Gabbai-Armelin et al. [92] realizaram o mesmo ensaio com discos de F18 e após apenas 12 horas as bandas associadas à HA foram identificadas por meio de espectroscopia no FTIR, resultado similar ao observado para o VB mais popular, Biovidro 45S5. Souza et al. [98] também realizaram ensaio de precipitação em SBF de seus compósitos de PGS com 5 e 10% em massa de fibras de F18. A mineralização não pode ser detectada após 2 dias de imersão, mas a estrutura globular típica de HA foi observada após 14 dias de ensaio.

5.6.10 Viabilidade celular

Scaffolds estampados de 7,5 mm de diâmetro foram mantidos em cultura de pré-osteoblastos por até 14 dias. As reduções identificadas por meio de medição de fluorescência estão na Figura 5.72. Maiores reduções do pigmento utilizado indicam maior atividade celular. Para 1 dia de ensaio, as variações de reduções entre formulações não são estatisticamente relevantes. Isso é esperado, uma vez que, nas primeiras horas de cultura, ocorre a adesão de células no substrato, para que então a proliferação inicie [276]. Após ensaio, os *scaffolds* foram observados por MEV, Figura 5.73. Células não foram encontradas em nPCL após 1 dia de cultura, indicando que não houve adesão suficiente, ou que a preparação de amostra foi imprópria. Por outro lado, células foram observadas nas superfícies dos *scaffolds* PCL BP e PCL BSF.

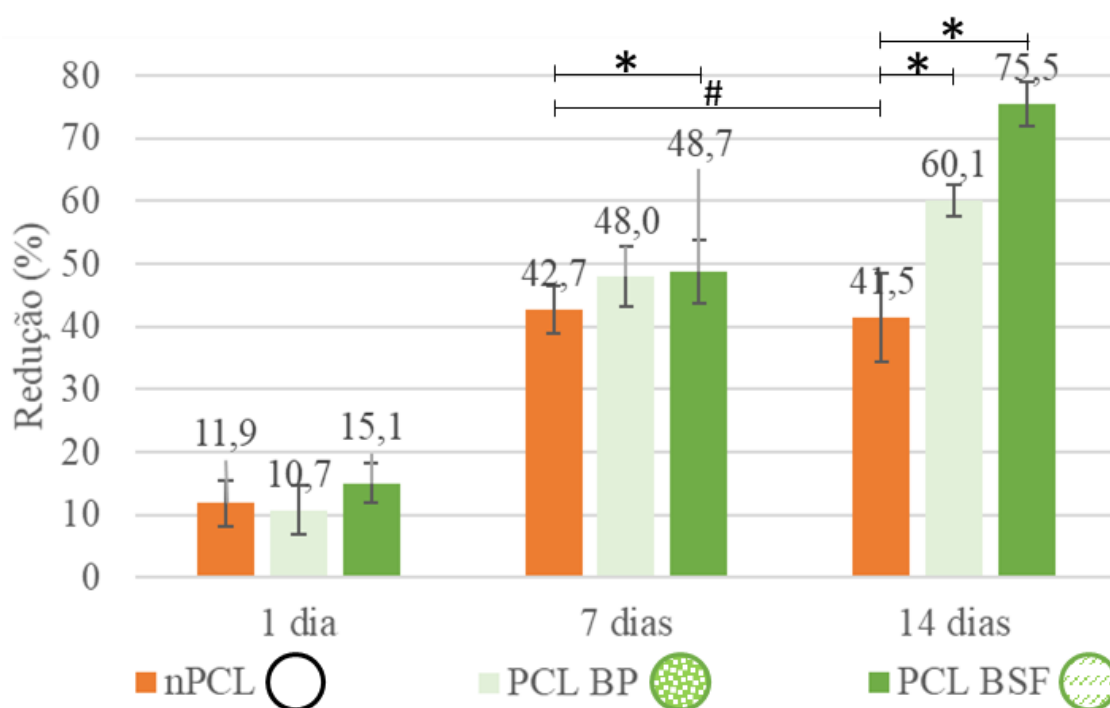


Figura 5.72 - Viabilidade celular de impressos. * indica diferenças estatisticamente significativas entre reduções ao longo de um mesmo tempo de incubação ($p < 0,05$). # indica diferença estatisticamente desprezível entre reduções de uma mesma formulação, em diferentes tempos de incubação ($p > 0,05$).

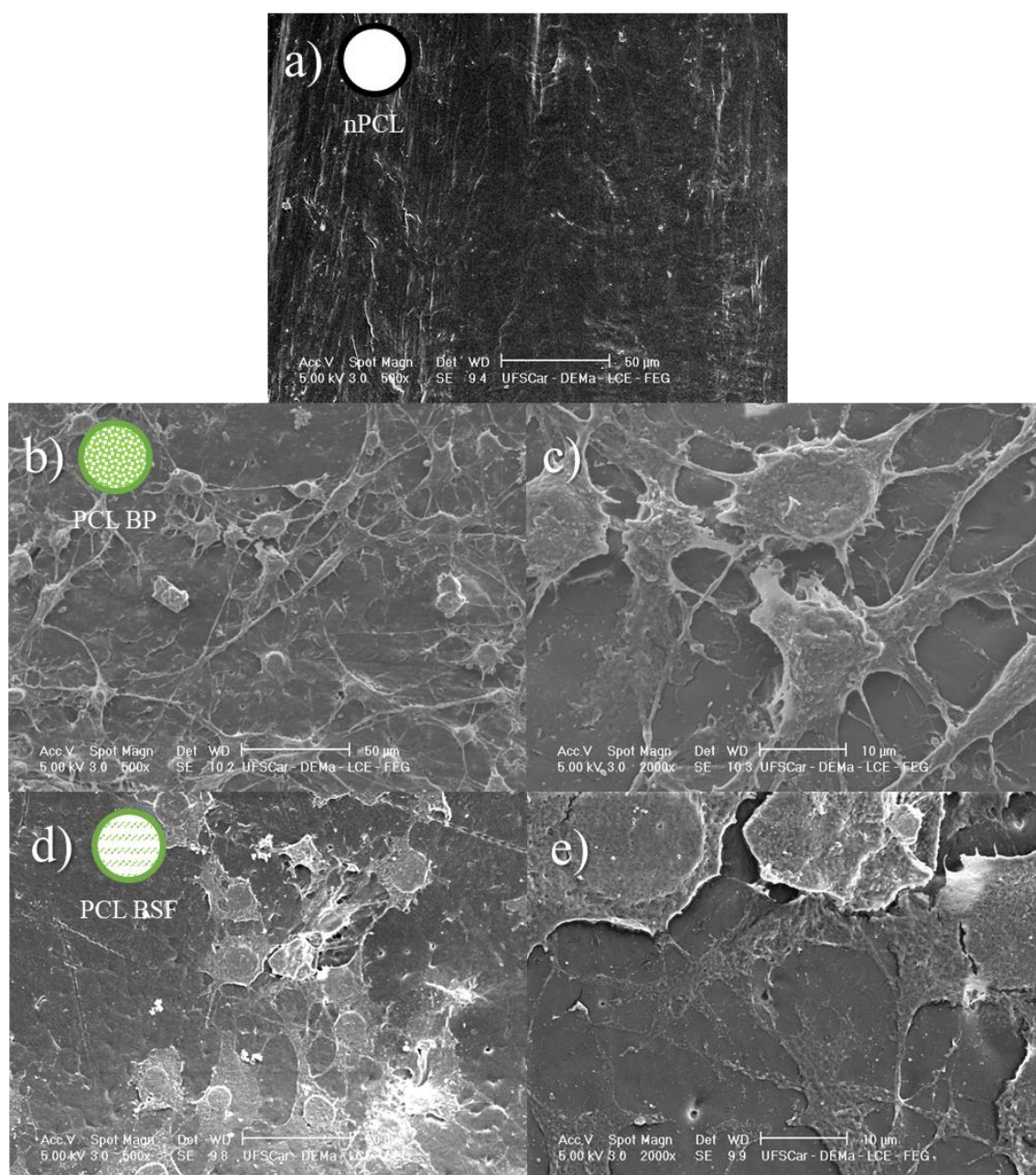


Figura 5.73 - Micrografias dos *scaffolds* de nPCL (a), PCL BP (b)(c) e PCL BSF (d)(e) após ensaio de viabilidade celular por 1 dia. Não foram encontradas células na superfície da formulação nPCL.

Para 7 dias de ensaio, não houve diferença significativa entre formulações nPCL e PCL BP, porém nota-se tendência de maior redução para compósitos com cargas bioativas. Nesse caso, a redução causada por PCL BSF foi 14% maior em relação ao *scaffold* nPCL. Por meio de MEV, Figura 5.74, nota-se que as superfícies dos impressos estão mais cobertas por células após 7 dias de

incubação, especialmente no caso dos compósitos PCL BP e PCL BSF. Nota-se morfologia característica de proliferação celular, com células alongadas, se espalhando pelo substrato [277].

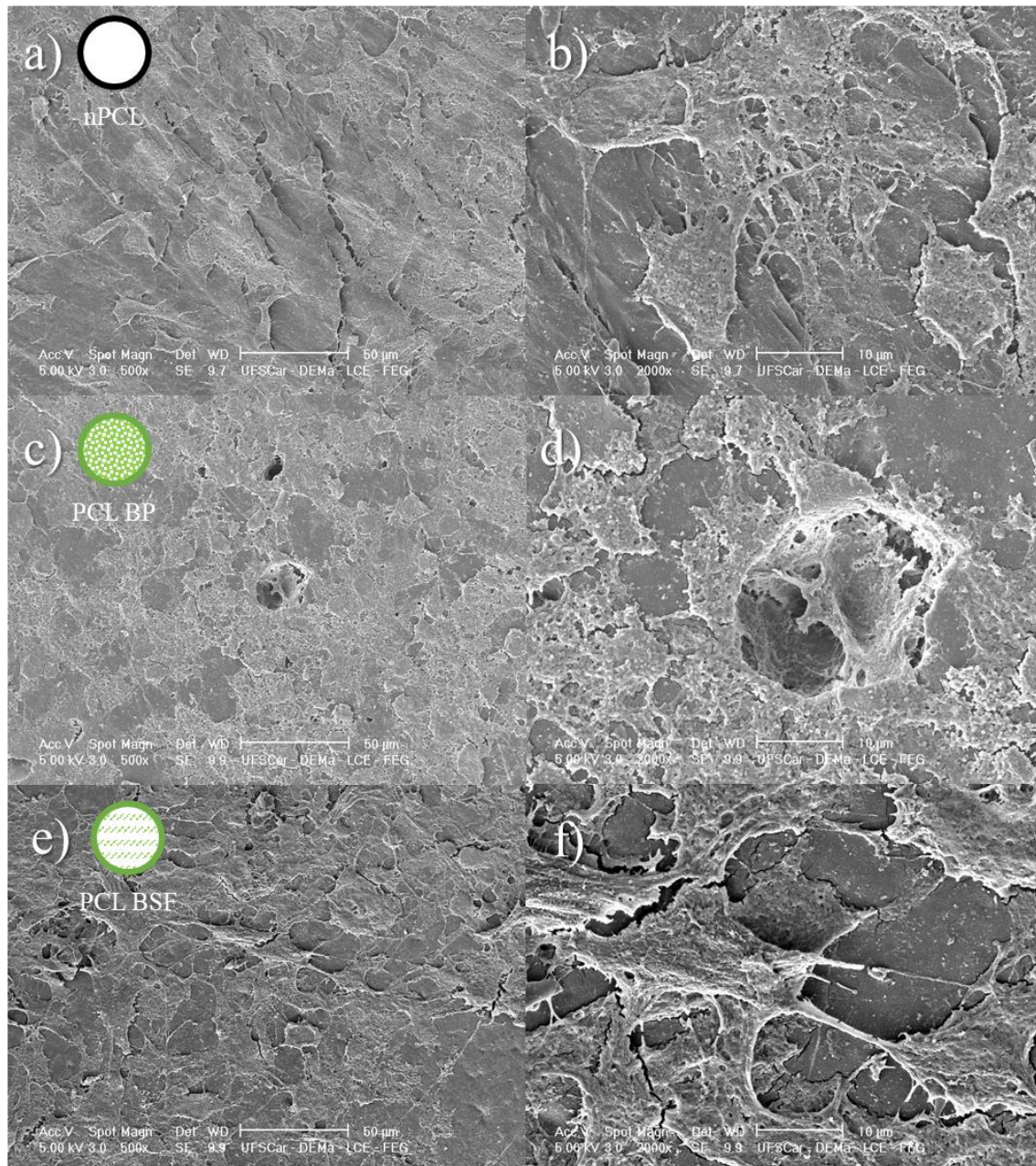


Figura 5.74 - Micrografias dos *scaffolds* de nPCL (a), PCL BP (b)(c) e PCL BSF (d)(e) após ensaio de viabilidade celular por 7 dias.

Não houve variação significativa para nPCL entre 7 e 14 dias. Por outro lado, a redução para compósitos bioativos continuou a aumentar. Para 14 dias

de ensaio, as reduções causadas por PCL BP e PCL BSF são 45 e 82% maiores comparadas à redução medida para nPCL, respectivamente. Esses resultados são coerentes com as percepções obtidas após ensaio de precipitação em SBF, onde PCL BSF apresentou maior mineralização que PCL BP. Micrografias de MEV, Figura 5.75, sugerem alta atividade celular sobre os *scaffolds* após 14 dias de incubação, especialmente no caso dos compósitos bioativos.

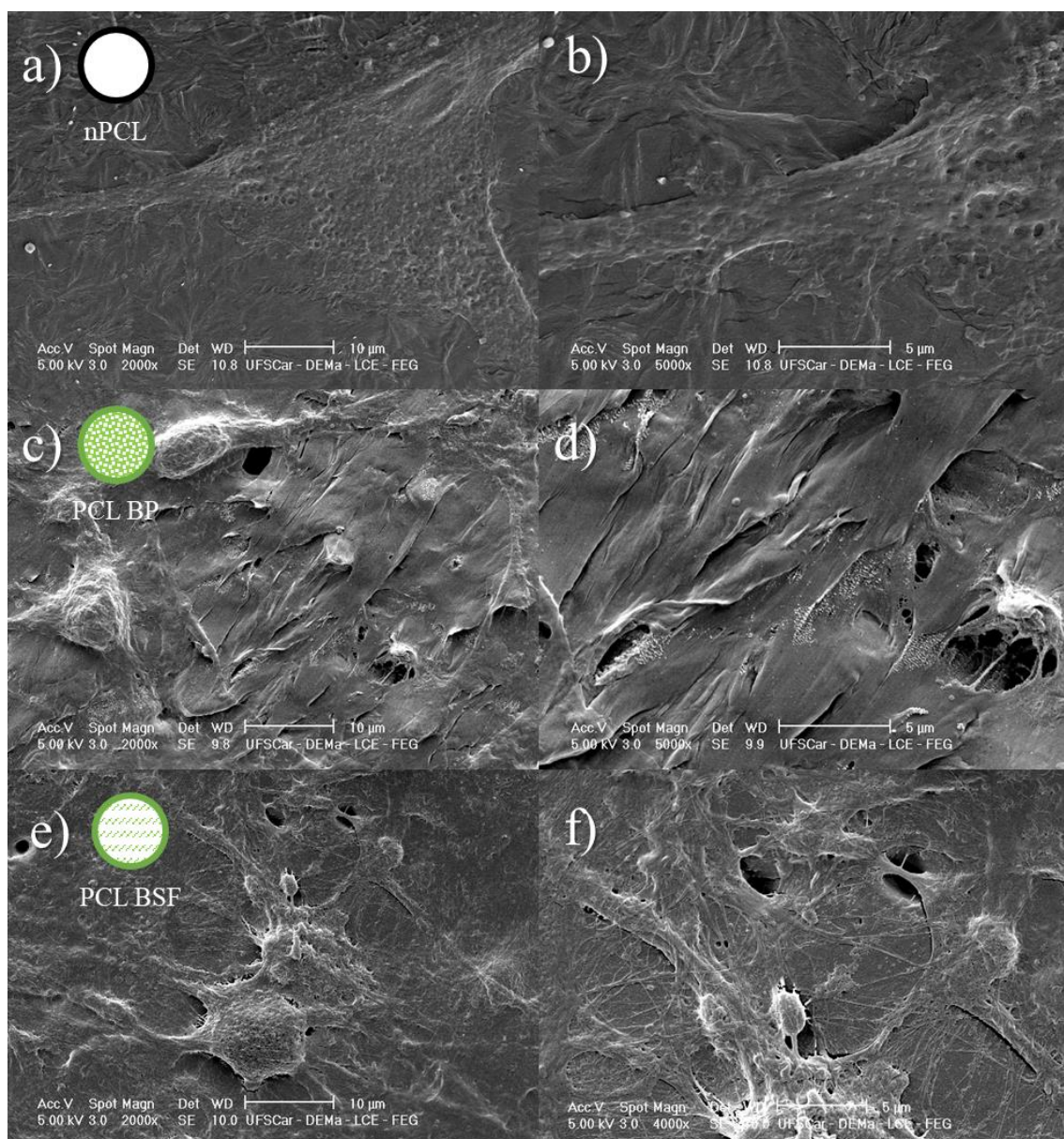


Figura 5.75 - Micrografias dos *scaffolds* de nPCL (a), PCL BP (b)(c) e PCL BSF (d)(e) após ensaio de viabilidade celular por 14 dias.

O aumento de atividade celular com o passar dos dias também foi observado no caso dos *scaffolds* de PCL de Wang et al. [278], indicando que os substratos estudados são adequados à proliferação celular. Na atual investigação, a incorporação de F18 teve efeito positivo no metabolismo celular, resultando em maiores medidas de redução. O fenômeno é justificado pela rápida dissolução do VB, que libera íons de cálcio, sódio, silício e fósforo ao meio, produtos que estimulam proliferação celular. A mineralização causada pelo F18, visualizada na subseção 5.6.9, também cria um ambiente propício ao crescimento de células que promovem a recuperação do tecido. A maior hidrofilicidade oriunda da incorporação das cargas bioativas, como visto em 5.6.8, também pode contribuir para o efeito bioativo. O $X_{c(imp)}$ menor dos compósitos bioativos em relação à nPCL, visto por DSC, subseção 5.6.2, favorece a hidrólise das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, a exposição das cargas ao meio de cultura.

Uma resposta bioativa mais rápida e intensa pode ser obtida utilizando *scaffolds* com um maior número inicial de cargas expostas ao ambiente fisiológico, uma vez que a maior contribuição de cargas cobertas pela PCL requer primeiro a degradação desse polímero [97]. Métodos para expor cargas na superfície de *scaffolds* incluem ablação por laser, jateamento com material abrasivo [279] e tratamento químico [280]. Em compósitos com CFs recobertas, como PCL BCF, espera-se que o efeito bioativo seja retardado até que a PCL degrade o suficiente para que as cargas sejam expostas aos fluidos corporais. Nesse caso, a dissolução do *scaffold* pode ser acelerada por meio da incorporação de cargas descontínuas na matriz que recobre as CFs, tal como no compósito PCL HYB. Porém, devido à dificuldade de obter filamentos dessas formulações, como discutido em 5.2, isso não pode ser comprovado.

6 CONCLUSÕES

Uma modelagem foi apresentada com o objetivo de investigar a FFF, em equipamento convencional, a partir de um material contendo CFs, inclusive possibilitando a comparação com o processo a partir de polímero puro ou com cargas descontínuas. O modelo descreve o fluxo do fundido e por isso elucida a influência dos parâmetros de impressão, incluindo o efeito do perfil de velocidades e taxas de cisalhamento do fundido na qualidade dos impressos.

A atual investigação demonstrou êxito na produção de filamentos de PCL e PCL com CFs de vidro. O feixe foi recoberto em matriz de extrusão do tipo cruzeta. Caracterizações dos filamentos sugerem que a estabilidade térmica da PCL foi mais preservada após processo de recobrimento de CFs em extrusora monorroscas, em relação ao processo de mistura do fundido com cargas descontínuas em extrusora dupla-roscas. O recobrimento pode ser um método promissor para obter compósitos bioativos sem a degradação excessiva da matriz polimérica.

O ajuste dos parâmetros de impressão visando a obtenção de produtos macroporosos foi descrito. As caracterizações e a modelagem possibilitaram a melhor compreensão sobre o processo de FFF com CFs e a qualidade dos impressos obtidos. Utilizando os mesmos parâmetros de impressão, tem-se menor controle dimensional na produção de *scaffolds* com CFs, situação de fluxo anular, em relação ao processo convencional, a partir de filamento de PCL pura, situação de fluxo circular. O efeito pode ser atribuído à presença de sólido em meio ao fundido depositado, à viscosidade relativamente baixa do polímero que recobre o feixe de fibras de vidro, assim como à sua cristalização que ocorre em menores temperaturas, e em maior intervalo de temperatura.

Além disso, a modelagem revela que a incorporação de CFs eleva as taxas de cisalhamento e os gradientes de velocidade e pressão do fundido no bico de impressão, condição que não favorece a qualidade dimensional. No fluxo circular, estimou-se que o fundido sofre taxa de cisalhamento de 140 s^{-1} na parede do bico de impressão. No fluxo anular, a taxa de cisalhamento chega a 481 s^{-1} na superfície do feixe. Na impressão com nPCL e PCL CCF, foram

estimados gradientes de pressão de 0,91 MPa/mm e 1,95 MPa/mm, respectivamente.

As CFs tiveram efeito significativo nas propriedades mecânicas estudadas. Propriedades em compressão sofreram queda expressiva com a incorporação. Porém, a resistência à tração da formulação PCL CCF, 32 MPa, é duas vezes maior em relação à nPCL. É possível que melhor desempenho mecânico seja alcançado por meio do aprimoramento das etapas de compatibilização entre carga e polímero e de impregnação do feixe de CFs, e da otimização dos parâmetros de impressão, especialmente para que se tenham melhores interfaces de impressão.

Compósitos de PCL com VB F18 na forma de SFs e pó foram obtidos por meio de extrusão e FFF, mesmo que a incorporação dessas cargas descontínuas tenha causado redução da estabilidade térmica do polímero. As cargas bioativas não ofereceram efeito reforçante, indicando a necessidade de otimização dos parâmetros de impressão e melhora da interação carga-polímero.

O material bioativo trouxe hidrofiliabilidade aos *scaffolds*, de forma que valores de ângulo de contato caíram de 81°, média encontrada para os materiais inertes, para cerca de 69° no caso dos compósitos bioativos. F18 também promoveu a mineralização nas superfícies dos compósitos, sendo que a camada de HA foi identificada a partir de 7 dias de imersão em SBF. Além disso, ensaios biológicos *in vitro* indicaram que o VB incorporado na PCL eleva a atividade celular sobre o *scaffold*. Esse efeito é mais significativo no caso de cargas na forma SFs, e especialmente após 14 dias de incubação em meio de cultura de pré-osteoblastos.

Na atual investigação, não foi possível obter estabilidade durante o recobrimento do feixe bioativo, uma vez que sua confecção seja um processo a ser aprimorado. Por isso, CFs bioinertes foram utilizadas para a produção de provas de conceito via FFF. Compósitos bioativos contendo F18 na forma de SFs ou pó também foram obtidos. Assume-se que um compósito com CFs bioativas recobertas tenha uma resposta biológica que se intensifica conforme a PCL degrada e expõe essas cargas ao ambiente fisiológico. A incorporação de

fibras curtas e contínuas bioativas pode ser um método para controlar propriedades mecânicas e biológicas do *scaffold* ao longo do tratamento. A modelagem, a parametrização e a produção e caracterização dos impressos realizados nessa investigação podem ser considerados uma primeira etapa para o desenvolvimento dos *scaffolds* descritos, que podem ter características interessantes para aplicações biomédicas.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

A atual investigação pode ser considerada uma etapa inicial no desenvolvimento de *scaffolds* poliméricos contendo CFs de VB, obtidos por MA, sendo que ainda existem diversos aspectos a serem melhorados e estudados.

Pesquisas subsequentes podem abordar:

- Aprimoramento da fabricação de feixe de fibras bioativas, utilizando maior número de buchas fiadoras, por exemplo;
- Aprimoramento da interface carga-polímero, por meio de tratamento superficial das cargas, por exemplo;
- Aprimoramento do processo de impregnação de CFs, visando infiltração interfibrilar;
- Estudo do desgaste do bico de impressão com filamento contendo SFs *versus* CFs;
- Ajuste dos parâmetros de impressão para otimização das propriedades mecânicas, utilizando câmara de impressão aquecida, por exemplo;
- Instrumentação do processo de MA com filamento contendo CFs, para comparação entre experimental e modelo;
- Uso de PLA como matriz em compósitos bioativos para a comparação da degradação térmica do polímero contendo cargas descontínuas *versus* CFs.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. JOHNELL, O.; KANIS, J. A. An estimate of the worldwide prevalence and disability associated with osteoporotic fractures. **Osteoporos. Int.**, 17, 2006. 1726–1733. DOI: 10.1007/s00198-006-0172-4.
2. UNITED NATIONS. **World population prospects 2022: summary of results**. Department of Economic and Social Affairs. New York. 2022.
3. SING, C.-W. et al. Global epidemiology of hip fractures: secular trends in incidence rate, post-fracture treatment, and all-cause mortality. **J. Bone. Miner. Res.**, 38, 2023. 1064-1075. DOI: 10.1002/jbmr.4821.
4. STERLING, J. A.; GUELCHER, S. A. Biomaterial scaffolds for treating osteoporotic bone. **Curr. Osteoporos. Rep.**, 12, 2014. 48–54. DOI: 10.1007/s11914-014-0187-2.
5. FISCHER, K. et al. Timeline of functional recovery after hip fracture in seniors aged 65 and older: a prospective observational analysis, *Osteoporos. Int.*, 30, 2019. 1371–1381. DOI: 10.1007/s00198-019-04944-5.
6. WILLIAMS, S. A. et al. Economic burden of osteoporotic fractures in US managed care enrollees. **Am. J. Manag. Care**, 26, n. 5, 2020. e142-e149. DOI: 10.37765/ajmc.2020.43156.
7. SHAHIN-SHAMSABADI, A. et al. Mechanical, material, and biological study of a PCL/bioactive glass bone scaffold: importance of viscoelasticity. **Mater. Sci. Eng. C**, v. 90, p. 280-288, 2018. DOI: 10.1016/j.msec.2018.04.080.
8. SINGH, B. J.; SEHGAL, R.; SINGH, R. P. Additive manufacturing in biomedical and healthcare sector: an umbrella review. **Int. J. Interact. Des. Manuf.**, 2023. DOI: 10.1007/s12008-023-01524-0.
9. SONI, R. et al. Synthesis and optimization of PCL-bioactive glass composite scaffold for bone tissue engineering. **Mater. Today**, v. 15, p. 294-299, 2019. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.05.008.

10. CAO, X.-Y. et al. Polylactide composite pins reinforced with bioresorbable continuous glass fibers demonstrating bone-like apatite formation and spiral delamination degradation. **Polymers**, v. 11, n. 812, 2019. DOI: 10.3390/polym11050812.
11. AZA, P. N. et al. Bioactive glasses and glass-ceramics. **Bol. Soc. Esp. Ceram. V.**, v. 46, n. 2, p. 45-55, 1999. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.293.37.
12. CROVACE, M. C. et al. Biosilicate® — A multipurpose, highly bioactive glass-ceramic. In vitro, in vivo and clinical trials. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 432: Part A, p. 90-110, 2015. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2015.03.022.
13. SOUZA, M. T. et al. New highly bioactive crystallization-resistant glass for tissue engineering applications. **Transl. Mater. Res.**, v. 4, n. 014002, 2017. DOI: 10.1088/2053-1613/aa53b5.
14. KURKJIAN, C. R. From Griffith flaws to perfect fibers: a history of glass research. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 73, n. 1-3, p. 265-271, 1985. DOI: 10.1016/0022-3093(85)90352-7.
15. BRYLL, K. et al. Polymer composite manufacturing by FDM 3D printing technology. **MATEC Web of Conf.**, v. 237, 2018. DOI: 10.1051/mateconf/201823702006.
16. ZANOTTO, E. D.; FILHO, O. P.; SOUZA, M. T. **Vitreous composition, bioactive vitreous fibres and fabrics, and articles**. WO2015021519A1, 2015.
17. YANG, Y. et al. Research status of and prospects for 3D printing for continuous fiber-reinforced thermoplastic composites. **Polymers**, 15, n. 17, 2023. 3653. DOI: 10.3390/polym15173653.
18. HEDAYATI, S. K. et al. Additive manufacture of PCL/nHA scaffolds reinforced with biodegradable continuous fibers: mechanical properties, in-vitro degradation profile, and cell study. **Eur. Polym. J.**, 162, 2022. 110876. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110876.

19. BACKES, E. H. et al. Analysis of the degradation during melt processing of PLA/Biosilicate® composites. **J. Compos. Sci.**, v. 3, n. 52, p. 1-12, 2019. DOI: 10.3390/jcs3020052.
20. LARRAÑAGA, A.; SARASUA, J.-R. Effect of bioactive glass particles on the thermal degradation behaviour of medical polyesters. **Polym. Degrad. Stab.**, 98, n. 3, 2013. 751-758. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.12.015.
21. ZHANG, J.; YANG, W.; LI, Y. Process-dependent multiscale modeling for 3D printing of continuous fiber-reinforced composites. **Addit. Manuf.**, 73, 2023. 103680. DOI: 10.1016/j.addma.2023.103680.
22. LI, H. et al. Research on the fusion of continuous fiber reinforced thermoplastic filaments for fused filament fabrication. **Int. J. Solids Struct.**, 276, 2023. 112328. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2023.112328.
23. BALANI, S. B. et al. Influence of printing parameters on the stability of deposited beads in fused filament fabrication of poly(lactic) acid. **Addit. Manuf.**, 25, 2019. 112-121. DOI: 10.1016/j.addma.2018.10.012.
24. GIBSON, I.; ROSEN, D.; STUCKER, B. **Additive manufacturing technologies: 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing**. 2. ed. Nova Iorque: Springer Science+Business Media, 2015. DOI: 10.1007/978-1-4939-2113-3.
25. KECHAGIAS, J. et al. Key parameters controlling surface quality and dimensional accuracy: a critical review of FFF process. **Mater. Manuf. Process.**, 37, n. 9, 2022. 963-984. DOI: 10.1080/10426914.2022.2032144.
26. MAGRI, A. E.; VANAEI, S.; VAUDREUIL, S. An overview on the influence of process parameters through the characteristic of 3D-printed PEEK and PEI parts. **High Perform. Polym.**, 8, 2021. 862-880. DOI: 10.1177/09540083211009961.
27. CUAN-URQUIZO, E. et al. Characterization of the mechanical properties of FFF structures and materials: a review on the experimental,

- computational and theoretical approaches. **Materials**, 12, n. 6, 2019. 895. DOI: 10.3390/ma12060895.
28. GOH, G. D. et al. Recent progress in additive manufacturing of fiber reinforced polymer composite. **Adv. Mater. Technol.**, v. 4, n. 1, 2018. DOI: 10.1002/admt.201800271.
 29. AKHOUNDI, B.; BEHRAVESH, A. H.; SAED, A. B. Improving mechanical properties of continuous fiber-reinforced thermoplastic composites produced by FDM 3D printer. **J Reinf. Plast. Comp.**, v. 38, n. 3, 2018. DOI: 10.1177/0731684418807300.
 30. ISOBE, T. et al. **Comparison of strength of 3D printing objects using short fiber and continuous long fiber**. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 13th Int. Conf. Text. Comp. (TEXCOMP-13). Milan: IOP Publishing. 2018. p. 012042. DOI: 10.1088/1757-899X/406/1/012042.
 31. BLOK, L. G. et al. An investigation into 3D printing of fibre reinforced thermoplastic composites. **Addit. Manuf.**, 22, 2018. 176-186. DOI: 10.1016/j.addma.2018.04.039.
 32. CHERDO, L. Carbon fiber 3D printers: guide to continuous composite 3D printing. **Aniwaa**, 24 abr. 2020. Disponível em: <https://www.aniwaa.com/buyers-guide/3d-printers/carbon-fiber-3d-printers/#Continuous_carbon_fiber_3D_printer_overview>. Acesso em: 19 mai. 2020.
 33. MATSUZAKI, R. et al. Three-dimensional printing of continuous-fiber composites by in-nozzle impregnation. **Sci. Rep.**, 6, 2016. 23058. DOI: 10.1038/srep23058.
 34. YANG, C. et al. 3D printing for continuous fiber reinforced thermoplastic composites: mechanism and performance. **Rapid Prototyp. J.**, v. 23, n. 1, p. 209-215, 2017. DOI: 10.1108/RPJ-08-2015-0098.
 35. BETTINI, P. et al. Fused deposition technique for continuous fiber reinforced thermoplastic. **J. Mater. Eng. Perform.**, v. 26, p. 843-848, 2017. DOI: 10.1007/s11665-016-2459-8.

36. YOUNG, D.; WETMORE, N.; CZABAJ, M. Interlayer fracture toughness of additively manufactured unreinforced and carbon-fiber-reinforced acrylonitrile butadiene styrene. **Addit. Manuf.**, v. 22, p. 508-515, 2018. DOI: 10.1016/j.addma.2018.02.023.
37. WANG, C. et al. Effect of pore size on the physicochemical properties and osteogenesis of Ti6Al4V porous scaffolds with bionic structure. **ACS Omega**, 5, n. 44, 2020. 28684-28692. DOI: 10.1021/acsomega.0c03824.
38. LI, N.; LI, Y.; LIU, S. Rapid prototyping of continuous carbon fiber reinforced polylactic acid composites by 3D printing. **J. Mater. Process. Technol.**, 238, 2016. 218-225. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2016.07.025.
39. TIAN, X. et al. Interface and performance of 3D printed continuous carbon fiber reinforced PLA composites. **Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.**, v. 88, p. 198-205, 2016. DOI: 10.1016/j.compositesa.2016.05.032.
40. MISHRA, A. A. et al. Implementation of viscosity and density models for improved numerical analysis of melt flow dynamics in the nozzle during extrusion-based additive manufacturing. **Prog. Addit. Manuf.**, 7, 2022. 41–54. DOI: 10.1007/s40964-021-00208-z.
41. HAN, N. et al. Design and implementation of 3D printing system for continuous CFRP composites. **MATEC Web Conf.**, 213, 2018. 01011. DOI: 10.1051/matecconf/201821301011.
42. ALBRECHT, H. et al. **Parametric study in co-extrusion-based additive manufacturing of continuous fiber-reinforced plastic composites.** Proc. II Int. Conf. Simul. Addit. Manuf. Pavia, Italy: CIMNE. 2019. p. 417-427. DOI: 10.5281/zenodo.4314900.
43. YANG, D. et al. A particle element approach for modelling the 3D printing process of fibre reinforced polymer composites. **J. Manuf. Mater. Process.**, 1, n. 10, 2017. DOI: 10.3390/jmmp1010010.
44. YAN, Q. et al. A review of 3D printing technology for medical applications. **Eng.**, v. 4, n. 5, p. 729-742, 2018. DOI: 10.1016/j.eng.2018.07.021.
45. NEREM, R. M. Tissue engineering in the USA. **Med. Biol. Eng. Comput.**, 30, 1992. CE8–CE12. DOI: 10.1007/BF02446171.

46. HUTMACHER, D. W.; TANDON, B.; DALTON, P. D. Scaffold design and fabrication. In: BOER, J. D., et al. **Tissue engineering**. 3. ed. [S.l.]: Elsevier, 2023. p. 355-386. cap. 11. DOI: 10.1016/B978-0-12-824459-3.00011-1.
47. PROBST, F. A. et al. Calvarial reconstruction by customized bioactive implant. **Handchir. Mikrochir. Plast. Chir.**, v. 42, p. 369-373, 2010. DOI: 10.1055/s-0030-1248310.
48. POPOVICH, A. et al. Producing hip implants of titanium alloys by additive manufacturing. **Int. J. Bioprint.**, v. 2, n. 2, p. 78-84, 2016. DOI: 10.18063/IJB.2016.02.004.
49. AN, J. et al. Design and 3D printing of scaffolds and tissues. **Eng.**, v. 1, n. 2, p. 261-268, 2015. DOI: 10.15302/J-ENG-2015061.
50. PIRES, M. E. P. et al. Impressão 3D na ortopedia: onde estamos e aonde podemos chegar. **Rev. Iberoam. Humanid. Ciênc. Educ.**, 9, n. 4, 2023. 951–965. DOI: 10.51891/rease.v9i4.9281.
51. TALKINGTON, K. FDA's regulatory framework for 3D printing of medical devices at the point of care needs more clarity. **The Pew Charitable Trusts**, 27 jul. 2022. Disponível em: <<https://www.pewtrusts.org/en/research-and-analysis/issue-briefs/2022/07/fdas-regulatory-framework-for-3d-printing-of-medical-devices-needs-more-clarity>>. Acesso em: 18 nov. 2023.
52. KESHAVARZ, M. et al. Multi-leveled nanosilicate implants can facilitate near-perfect bone healing. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 15, n. 17, 2023. 21476–21495. DOI: 10.1021/acsami.3c01717.
53. VALLET-REGÍ, M.; NAVARRETE, D. A. Biological apatites in bone and teeth. In: _____ **Nanoceramics in clinical use: from materials to applications**. 2. ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, p. 1-29. cap. 1.
54. ABEL, J. et al. Fused filament fabrication (FFF) of metal-ceramic components. **J. Vis. Exp.**, v. 143, p. 1-13, 2019. DOI: 10.3791/57693.

55. O'BRIEN, F. J. Biomaterials & scaffolds for tissue engineering, 14, n. 3, 2011. 88-95. DOI: 10.1016/S1369-7021(11)70058-X.
56. NAIR, L. S.; LAURENCIN, C. T. Biodegradable polymers as biomaterials. **Prog. Polym. Sci.**, v. 32, n. 8-9, p. 762-798, 2007. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2007.05.017.
57. SHARMA, A. et al. Inorganic/organic combination: Inorganic particles/polymer composites for tissue engineering applications. **Bioact. Mater.**, 24, 2023. 535-550. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2023.01.003.
58. HUEBSCH, N.; MOONEY, D. J. Inspiration and application in the evolution of biomaterials. **Nature**, 462, 2009. 426–432. DOI: 10.1038/nature08601.
59. HENCH, L. L.; POLAK, J. M. Third-generation biomedical materials. **Science**, 295, n. 5557, 2002. 1014-1017. DOI: 10.1126/science.1067404.
60. MOHAMED, R. M.; YUSOH, K. A review on the recent research of polycaprolactone (PCL). **Adv. Mater. Res.**, v. 1134, p. 249-255, 2005. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1134.249.
61. VERT, M. et al. Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012). **Pure Appl. Chem.**, v. 84, n. 2, p. 377-410, 2012. DOI: 10.1351/PAC-REC-10-12-04.
62. GUARINO, V. et al. Polycaprolactone: synthesis, properties and applications. In: MARK, H. F. **Encyclopedia of polymer science and technology**. 4. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2014. DOI: 10.1002/0471440264.
63. ALBERTSSON, A.-C.; VARMA, I. K. Recent developments in ring opening polymerization of lactones for biomedical applications. **Biomacromolecules**, v. 4, n. 6, p. 1466-1486, 2003. DOI: 10.1021/bm034247a.
64. HELFFERICH, F. **Kinetics of homogeneous multistep reactions**. 1. ed. [S.l.]: Elsevier Science, v. 38, 2001. cap. 10. DOI: 10.1016/S0069-8040(01)80031-5.

65. LÖFGREN, A. et al. Recent advances in ring-opening polymerization of lactones and related compounds. **J. Macromol. Sci. C**, v. 35, n. 3, p. 379-418, 1995. DOI: 10.1080/15321799508014594.
66. GAN, Z. et al. Enzymatic degradation of poly(ϵ -caprolactone) film in phosphate buffer solution containing lipases. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 56, n. 2, p. 209-213, 1997. DOI: 10.1016/S0141-3910(96)00208-X.
67. BARTNIKOWSKI, M. et al. Degradation mechanisms of polycaprolactone in the context of chemistry, geometry and environment. **Prog. Polym. Sci.**, 96, 2019. 1-20. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2019.05.004.
68. WOODRUFF, M. A.; HUTMACHER, D. W. The return of a forgotten polymer - polycaprolactone. **Prog. Polym. Sci.**, v. 35, n. 10, p. 1217-1256, 2010. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2010.04.002.
69. RAMAR, G.; BENSINGH, R. J.; BHUVANA, K. P. Enhancing bioactivity of nanofibrous poly(caprolactone)/45S5 bioglass composite scaffolds by incorporation of Ag, GO, and ZnO nanoparticles. **ACS Biomater. Sci. Eng.**, 9, n. 11, 2023. 6186-6197. DOI: 10.1021/acsbiomaterials.3c00625.
70. KONYALI, R.; DELIORMANLI, A. M. Preparation and mineralization of 13-93 bioactive glass-containing electrospun poly-epsilon-caprolactone composite nanofibrous mats. **J. Thermoplast. Compos. Mater.**, 32, n. 5, 2018. 690-709. DOI: 10.1177/089270571877288.
71. LI, X. et al. A mesoporous bioactive glass/polycaprolactone composite scaffold and its bioactivity behavior. **J. Biomed. Mater. Res.**, 84A, n. 1, 2007. 84-91. DOI: 10.1002/jbm.a.31371.
72. ILYAS, K. et al. Surface modification of 3D-printed PCL/BG composite scaffolds via mussel-inspired polydopamine and effective antibacterial coatings for biomedical applications. **Materials**, 15, n. 23, 2022. 8289. DOI: 10.3390/ma15238289.
73. EOSOLY, S. et al. Interaction of cell culture with composition effects on the mechanical properties of polycaprolactone-hydroxyapatite scaffolds fabricated via selective laser sintering (SLS). **Mater. Sci. Eng. C**, 32, n. 8, 2012. 2250-2257. DOI: 10.1016/j.msec.2012.06.011.

74. BRUYAS, A. et al. J. Mater. Res., 33, 2018. 1948-1959. DOI: 10.1557/jmr.2018.112.
75. ZHAO, S. et al. Fabrication and biological activity of 3D-printed polycaprolactone/magnesium porous scaffolds for critical size bone defect repair. **ACS Biomater. Sci. Eng.**, 6, n. 9, 2020. 5120-5131. DOI: 10.1021/acsbmaterials.9b01911.
76. REZANIA, N. et al. Three-dimensional printing of polycaprolactone/hydroxyapatite bone tissue engineering scaffolds mechanical properties and biological behavior. **J. Mater. Sci. Mater. Med.**, 33, 2022. 31. DOI: 10.1007/s10856-022-06653-8.
77. WANG, C. et al. 3D printing of polycaprolactone/bioactive glass composite scaffolds for in situ bone repair. **Ceram. Int.**, 48, n. 6, 2022. 7491-7499. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.11.293.
78. DZIADEK, M. et al. A new insight into in vitro behaviour of poly(ϵ -caprolactone)/bioactive glass composites in biologically related fluids. **J. Mater. Sci.**, v. 53, p. 3939-3958, 2018. DOI: 10.1007/s10853-017-1839-2.
79. SOUZA, M. T.; PEITL, O.; ZANOTTO, E. D. Novel double-layered conduit containing highly bioactive glass fibers for potential nerve guide. **Int. J. Appl. Glass Sci.**, v. 7, n. 2, p. 183-194, 2016. DOI: 10.1111/ijag.12208.
80. HÖLAND, W.; BEALL, G. H. **Glass-ceramic technology**. 2. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2012. DOI: 10.1002/9781118265987.
81. CANNIO, M. et al. Bioactive glass applications: a literature review of human clinical trials. **Materials**, 14, n. 18, 2021. 5440. DOI: 10.3390/ma14185440.
82. COLEMAN, N. J.; NICHOLSON, J. Glass bones. **Educ. Chem.**, v. 43, n. 1, p. 156-160, 2006.
83. PÄHLER, G.; BRÜCKNER, R. Mechanical properties and structural aspects of binary phosphate glass fibers. **J. Non-Cryst. Solids**, 49, n. 1-3, 1982. 487-496. DOI: 10.1016/0022-3093(82)90142-9.
84. HENCH, L. L. **An introduction to bioceramics**. 2. ed. Londres: Imperial College Press, 2013. DOI: 10.1142/p884.

85. JENKINS, P. G. Understanding physical changes and strength loss of E-glass fibres following exposure to elevated temperatures. **Mater. Sci. Technol.**, v. 33, n. 3, p. 255-264, 2016. DOI: 10.1080/02670836.2016.1180743.
86. MARAGHECHI, H. et al. Effect of calcium on dissolution and precipitation reactions of amorphous silica at high alkalinity. **Cem. Concr. Res.**, 87, 2016. 1-13. DOI: 10.1016/j.cemconres.2016.05.004.
87. HUTTUNEN, M. et al. Fiber-reinforced bioactive and bioabsorbable hybrid composites. **Biomed. Mater.**, 3, n. 3, 2008. 034106. DOI: 10.1088/1748-6041/3/3/034106.
88. HU, H. et al. Angiogenesis and full-thickness wound healing efficiency of a copper-doped borate bioactive glass/poly(lactic-co-glycolic acid) dressing loaded with vitamin E in vivo and in vitro. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 10, n. 27, 2018. 22939-22950. DOI: 10.1021/acsami.8b04903.
89. PRODUCTION and potential of bioactive glass nanofibers as a next-generation biomaterial. **Adv. Funct. Mater.**, 16, n. 12, 2006. 1529-1535. DOI: 10.1002/adfm.200500750.
90. OISHI, J. C. et al. Influence of a melt derived bioactive glass (F18) over endothelial cells nitric oxide production. **Mater. Lett.: X**, 3, 2019. 100022. DOI: 10.1016/j.mlblux.2019.100022.
91. MARIN, C. P. et al. Effect of bioactive Biosilicate®/F18 glass scaffolds on osteogenic differentiation of human adipose stem cells. **J. Biomed. Mater. Res. A**, 109, n. 8, 2020. 1293-1308. DOI: 10.1002/jbm.a.37122.
92. GABBAI-ARMELIN, P. R. et al. Characterization and biocompatibility of a fibrous glassy scaffold. **J. Tissue Eng. Regen. Med.**, 11, n. 4, 2017. 1141-1151. DOI: 10.1002/term.2017.
93. GABBAI-ARMELIN, P. R. et al. Effect of a new bioactive fibrous glassy scaffold on bone repair. **J. Mater. Sci.: Mater. Med.**, 26, n. 117, 2015. DOI: 10.1007/s10856-015-5516-1.

94. SOARES, P. B. F. et al. Effect of titanium surface functionalization with bioactive glass on osseointegration: An experimental study in dogs. **Clin. Oral Implants Res.**, 29, n. 11, 2018. 1120-1125. DOI: 10.1111/clr.13375.
95. REIS, B. D. O. et al. Analysis of permeability and biological properties of dentin treated with experimental bioactive glasses. **J. Dent.**, 111, 2021. 103719. DOI: 10.1016/j.jdent.2021.103719.
96. MARIN, C. P.; CROVACE, M. C.; ZANOTTO, E. D. Competent F18 bioglass-Biosilicate® bone graft scaffold substitutes. **J. Eur. Ceram. Soc.**, 41, n. 15, 2021. 7910-7920. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.08.056.
97. PITALUGA, L. H. et al. Electrospun F18 bioactive glass/PCL—poly (ϵ -caprolactone)—membrane for guided tissue regeneration. **Materials**, 11, n. 3, 2018. 400. DOI: 10.3390/ma11030400.
98. SOUZA, M. T. et al. Bioactive glass fiber-reinforced PGS matrix composites for cartilage regeneration. **Materials**, v. 10, n. 83, 2017. DOI: 10.3390/ma10010083.
99. SOUZA, M. T. **Desenvolvimento e caracterização de tecidos vítreos flexíveis altamente bioativos**. São Carlos: Universidade de São Carlos, 2015. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais.
100. ASTM INTERNATIONAL. **D578/D578M - 23. Standard specification for glass fiber strands**. West Conshohocken: ASTM International, 2023.
101. CRESCENZI, V. et al. Thermodynamics of fusion of poly- β -propiolactone and poly- ϵ -caprolactone. comparative analysis of the melting of aliphatic polylactone and polyester chains. **Eur. Polym. J.**, 8, n. 3, 1972. 449-463. DOI: 10.1016/0014-3057(72)90109-7.
102. ASTM INTERNATIONAL. **D3379 - 15. Standard test method for tensile strenght and Young's modulus for high-modulus single-filament materials**. West Conshohocken: ASTM International, 1975.
103. ASTM INTERNATIONAL. **E799 - 03. Standard practice for determining data criteria and processing for liquid drop size analysis**. West Conshohocken: ASTM International, 2020. DOI: 10.1520/E0799-03R20E01.

104. B&P PROCESS EQUIPMENT AND SYSTEMS. **Manual da máquina**, Modelo MP-2019, 1994.
105. ASTM INTERNATIONAL. **D638 - 22. Standard test method for tensile properties of plastics**. West Conshohocken: ASTM International, 2022. DOI: 10.1520/D0638-22.
106. ISO. **ISO 23317 - 2014. Implants for surgery — In vitro evaluation for apatite-forming ability of implant materials**. Geneva: ISO, 2014.
107. PIRHONEN, E. et al. Manufacturing, mechanical characterization, and in vitro performance of bioactive glass 13-93 fibers. **J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.**, 77B, n. 2, 2006. 227-233. DOI: 10.1002/jbm.b.30429.
108. THOMASON, J. L. Glass fibre sizing: a review. **Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.**, v. 127, p. 1-24, 2019. DOI: 10.1016/j.compositesa.2019.105619.
109. MEKONNEN, B. T.; RAGOTHAMAN, M.; PALANISAMY, T. Bifunctional hybrid composites from collagen biowastes for heterogeneous applications. **ACS Omega**, 2, n. 8, 2017. 5260–5270.
110. SADEGHI, M.; HOSSEINZADEH, H. Synthesis and properties of collagen-g-poly(sodium acrylate-co-2-hydroxyethylacrylate) superabsorbent hydrogels. **Braz. J. Chem. Eng.**, 30, n. 2, 2013. 379-389. DOI: 10.1590/S0104-66322013000200015.
111. YANG, P. et al. Study on thermal degradation of cattlehide collagen fibers by simultaneous TG–MS–FTIR. **J. Therm. Anal. Calorim.**, 127, 2017. 2005-2012. DOI: 10.1007/s10973-016-5813-z.
112. THOMASON, J. L. et al. A study of the thermal degradation of glass fibre sizings at composite processing temperatures. **Comp. A Appl. Sci. Manuf.**, 121, 2019. 56-63. DOI: 10.1016/j.compositesa.2019.03.013.
113. WALLENBERGER, F. T. Commercial and experimental glass fibers. In: WALLENBERGER, F. T.; BINGHAM, P. A. **Fiberglass and glass technology: energy-friendly compositions and applications**. Boston: Springer, 2010. p. 3–90. cap. 1. DOI: 10.1007/978-1-4419-0736-3_1.

114. HAUSRATH, R. L.; LONGOBARDO, A. V. High-strength glass fibers and markets. In: WALLENBERGER, F. T.; BINGHAM, P. A. **Fiberglass and glass technology: energy-friendly compositions and applications**. Boston: Springer, 2010. p. 197–225. cap. 5. DOI: 10.1007/978-1-4419-0736-3_5.
115. PHILLIPS, G. C. Structure of glass. In: _____. **A concise introduction to ceramics**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991. p. 60-64. cap. 11. DOI: 10.1007/978-94-011-6973-8.
116. HENCH, L. L.; ANDERSSON, O. Bioactive glasses. In: HENCH, L. L. **An introduction to bioceramics**. 2. ed. London: Imperial College Press, 2013. p. 49-70. cap. 3. DOI: 10.1142/p884.
117. SHI, Y. et al. Intrinsic ductility of glassy solids. **J. Appl. Phys.**, 115, n. 4, 2014. 043528. DOI: 10.1063/1.4862959.
118. FEIGEL, B. et al. Assessment of mechanical property variation of as-processed bast fibers. **Sustainability**, 11. 2655. DOI: 10.3390/su11092655.
119. SUGANUMA, J. et al. In vivo evaluation of collagen-coated Dacron fiber in bone. **Clin. Mater.**, 15, n. 1, 1994. 43-50. DOI: 10.1016/0267-6605(94)90008-6.
120. CLYNE, T. W.; HULL, D. Fibres, matrices and their architecture in composites. In: _____. **An introduction to composite materials**. 3. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2019. p. 9-30. cap. 2.
121. COLEMAN, B. D. On the strength of classical fibres and fibre bundles. **J. Mech. Phys. Solids**, 7, n. 1, 1958. 60-70. DOI: 10.1016/0022-5096(58)90039-5.
122. LOEWENSTEIN, K. L. The conversion of glass into glass fibre. In: _____. **The manufacturing technology of continuous glass fibres**. 3. ed. Amsterdam: Elsevier, 1993. p. 115-236. cap. 5.
123. ARSTILA, H. et al. Factors affecting crystallization of bioactive glasses. **J. Eur. Ceram. Soc.**, 27, n. 2-3, 2007. 1543-1546. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.017.

124. CLUPPER, D. C. et al. In vitro bioactivity of S520 glass fibers and initial assessment of osteoblast attachment. **J. Biomed. Mater. Res. A**, 67A, n. 1, 2003. 285-294. DOI: 10.1002/jbm.a.10040.
125. YAZICI, M. Loading rate sensitivity of high strength fibers and fiber/matrix interfaces. **J. Reinf. Plast. Compos.**, 28, n. 15, 2008. 1869-1880. DOI: 10.1177/0731684408090379.
126. PARDINI, L. C.; MANHANI, L. G. B. Influence of the testing gage length on the strength, Young's modulus and Weibull modulus of carbon fibres and glass fibres. **Mat. Res.**, 5, n. 4, 2002. 411-420. DOI: 10.1590/S1516-14392002000400004.
127. PARSONS, A. J. et al. Heat-treatment of phosphate glass fibres and its effect on composite property retention. **Proc. 16 Int. Conf. Comp. Mater.**, Kyoto, 2007. Disponível em: <<https://www.iccm-central.org/Proceedings/ICCM16proceedings/>>. Acesso em: 04 sep. 2023.
128. DIEGO, M. A. D.; COLEMAN, N. J.; HENCH, L. L. Tensile properties of bioactive fibers for tissue engineering applications. **J. Biomed. Mater. Res.**, 53, n. 3, 2000. 199-203. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4636(2000)53:33.0.CO;2-J.
129. COLQUHOUN, R. et al. Characterisation of CorGlaes(®) Pure 107 fibres for biomedical applications. **J. Mater. Sci. Mater. Med.**, 27, 2016. 149. DOI: 10.1007/s10856-016-5752-z.
130. AHMED, I. et al. Retention of mechanical properties and cytocompatibility of a phosphate-based glass fiber/polylactic acid composite. **J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.**, 89B, n. 1, 2009. 18-27. DOI: 10.1002/jbm.b.31182.
131. KORWIN-EDSON, M. L.; HOFMANN, D. A.; MCGINNIS, P. B. Strength of high performance glass reinforcement fiber. **Int. J. Appl. Glass Sci.**, 3, n. 2, 2012. 107-121. DOI: 10.1111/j.2041-1294.2012.00089.x.
132. WALLENBERGER, F. T. Continuous melt spinning processes. In: _____. **Advanced inorganic fibers: processes, structures, properties,**

- applications. Boston: Springer, 2000. p. 81-122. cap. 4. DOI: 10.1007/978-1-4419-8722-8.
133. SPECHT, E. The best known packings of equal circles in a circle (complete up to $N = 2600$). **Packomania**, 2023. Disponível em: <<http://hydra.nat.uni-magdeburg.de/packing/cci/cci.html>>. Acesso em: 13 ago. 2023.
 134. FU, Q. et al. Bioactive glass scaffolds for bone tissue engineering: state of the art and future perspectives. **Mater. Sci. Eng. C**, 31, n. 7, 2011. 1245-1256. DOI: 10.1016/j.msec.2011.04.022.
 135. PERSTORP. Physical properties of Capa™ thermoplastics. **TriiSO**, 2018. Disponível em: <https://www.triiso.com/documents/Physical_Properties_of%20Capa_Thermoplastic_Resins.pdf>. Acesso em: 7 sep. 2023.
 136. CIRAK, B. Experimental results for concentricity in wire coating processes. **Br. J. Appl. Sci. Technol.**, 4, n. 27, 2014. 3976-3985. DOI: 10.9734/BJAST/2014/11893.
 137. AHMADI, Z.; GHAFARIAN, S. R.; AMIRI, D. Continuous melt impregnation process: materials parameters. **Iran. Polym. J.**, 9, n. 2, 2000. 125-130.
 138. YU, L. et al. Impregnation modeling and preparation optimization of continuous glass fiber reinforced polylactic acid filament for 3D printing. **Polym. Comp.**, 42, n. 11, 2021. 5731-5742. DOI: 10.1002/pc.26255.
 139. STEENE, W. V. D. et al. An evaluation of three different techniques for melt impregnation of glass fiber bundles with polyamide 12. **Polym. Eng. Sci.**, 58, n. 4, 2018. 601-608. DOI: 10.1002/pen.24789.
 140. CARDONA, C.; CURDES, A. H.; ISAACS, A. J. Effects of filament diameter tolerances in fused filament fabrication. **Indiana Uni. J. Undergrad. Res.**, 2, n. 1, 2016. 44-47. DOI: 10.14434/iujur.v2i1.20917.
 141. BALDI, F.; BRIATICO-VANGOSA, F.; FRANCESCHINI, A. Experimental study of the melt fracture behavior of filled high-density polyethylene melts. **Polym. Eng. Sci.**, 54, n. 2, 2013. 364-377. DOI: 10.1002/pen.23580.

142. ALLAL, A.; VERGNES, B. Molecular interpretation of the “stick–slip” defect of linear polymers. **J. Non-Newton. Fluid Mech.**, 164, n. 1-3, 2009. 1-8. DOI: 10.1016/j.jnnfm.2009.06.007.
143. WYPYCH, G. **Handbook of fillers**. 4. ed. Toronto: ChemTec Publishing, 2016.
144. GROSSIORD, N. et al. Toolbox for dispersing carbon nanotubes into polymers to get conductive nanocomposites. **Chem. Mater.**, 18, n. 5, 2006. 1089-1099. DOI: 10.1021/cm051881h.
145. JOSHI, M. et al. Influence of fiber length, fiber orientation, and interfacial adhesion on poly (butylene terephthalate)/polyethylene alloys reinforced with short glass fibers. **Polym. Comp.**, 15, n. 5, 1994. 349-358. DOI: 10.1002/pc.750150505.
146. BUMM, S. H.; WHITE, J. L.; ISAYEV, A. I. Glass fiber breakup in corotating twin screw extruder: simulation and experiment. **Polym. Comp.**, 33, n. 12, 2012. 2147-2158. DOI: 10.1002/pc.22356.
147. JUNG, S.; CHO, D. Effect of fiber feeding route upon extrusion process on the electromagnetic, mechanical, and thermal properties of nickel-coated carbon fiber/polypropylene composites. **Comp. B Eng.**, 187, 2020. 107861. DOI: 10.1016/j.compositesb.2020.107861.
148. CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. Composites. In: _____ **Materials science and engineering: an introduction**. 10. ed. Hoboken: Wiley, 2018. p. 564-607. cap. 16.
149. CHAWLA, K. K. Micromechanics of composites. In: _____ **Composite materials: science and engineering**. 4. ed. Cham: Springer, 2019. p. 341-390. cap. 10. DOI: 10.1007/978-3-030-28983-6_10.
150. CAMPO, A. E. Mechanical properties of polymeric materials. In: _____ **Selection of polymeric materials: how to select design properties from different standards**. Norwich: William Andrew, 2008. p. 41-101. cap. 2. DOI: 10.1016/B978-081551551-7.50004-8.
151. RÜPPEL, A. et al. Influence of processing glass-fiber filled plastics on different twin-screw extruders and varying screw designs on fiber length

- and particle distribution. **Polymers**, 14, n. 15, 2022. 3113. DOI: 10.3390/polym14153113.
152. ASOODEH, F. et al. The effect of fibers' length distribution and concentration on rheological and mechanical properties of glass fiber–reinforced polypropylene composite. **J. Ind. Text.**, 51, n. 5S, 2021. 8452S–8471S. DOI: 10.1177/15280837211043254.
 153. WANG, G. et al. Glass fiber reinforced PLA composite with enhanced mechanical properties, thermal behavior, and foaming ability. **Polym.**, 181, 2019. 121803. DOI: 10.1016/j.polymer.2019.121803.
 154. THOMASON, J. L. The influence of fibre length, diameter and concentration on the impact performance of long glass-fibre reinforced polyamide 6,6. **Comp. A Appl. Sci. Manuf.**, 40, n. 2, 2009. 114–124. DOI: 10.1016/j.compositesa.2008.10.013.
 155. TEKINALP, H. L. et al. Highly oriented carbon fiber–polymer composites via additive manufacturing. **Comp. Sci. Technol.**, 105, 2014. 144–150. DOI: 10.1016/j.compscitech.2014.10.009.
 156. SANCHEZ, L. C. et al. Rheological approach for an additive manufacturing printer based on material extrusion. **J. Adv. Manuf. Technol.**, v. 105, p. 2403–2414, 2019. DOI: 10.1007/s00170-019-04376-9.
 157. POLYCHRONOPOULOS, N. D.; VLACHOPOULOS, J. Polymer processing and rheology. In: MAZUMDER, M. A. J.; SHEARDOWN, H.; AL-AHMED, A. **Functional Polymers**. Cham: Springer , 2019. p. 133–180. cap. 4. DOI: 10.1007/978-3-319-95987-0_4.
 158. TÓTH, C.; KOVÁCS, N. K. Comparison of the accuracy of analytical models for basalt fiber–reinforced poly(lactic acid) composites prepared by injection molding and fused filament fabrication. **Int. J. Adv. Manuf. Technol.**, 121, 2022. 3999–4010. DOI: 10.1007/s00170-022-09572-8.
 159. TSOTETSI, T. A. et al. Synergistic effect of EG and Cloisite 15A on the thermomechanical properties and thermal conductivity of EVA/PCL blend. **Mat. Res.**, 20, n. 1, 2017. 109–118. DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2016-0277.

160. PERSENAIRE, O. et al. Mechanisms and kinetics of thermal degradation of poly(ϵ -caprolactone). **Biomacromolecules**, 2, n. 1, 2001. 288–294. DOI: 10.1021/bm0056310.
161. CHEN, H. et al. Thermal degradation and combustion properties of most popular synthetic biodegradable polymers. **Waste Manag. Res.**, 41, n. 2, 2022. 431-441. DOI: 10.1177/0734242X221129054.
162. KNOCHE, W. Chemical reactions of CO₂ in water. In: BAUER, C.; GROS, G.; BARTELS, H. **Biophysics and physiology of carbon dioxide**. [S.l.]: Heidelberg, 1980. p. 3-11. DOI: 10.1007/978-3-642-67572-0_1.
163. RAY, S. S.; BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. **Prog. Mater. Sci.**, 50, n. 8, 2005. 962-1079. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2005.05.002.
164. HE, H.; YU, J. Effect of adsorbed water on mechanical and mechanochemical properties of silicate glasses. **J. Non-Cryst. X**, 18, 2023. 100189. DOI: 10.1016/j.nocx.2023.100189.
165. TAMJID, E. et al. Effect of particle size on the in vitro bioactivity, hydrophilicity and mechanical properties of bioactive glass-reinforced polycaprolactone composites. **Mater. Sci. Eng. C**, 31, n. 7, 2011. 1526-1533. DOI: 10.1016/j.msec.2011.06.013.
166. SIVALINGAM, G.; MADRAS, G. Thermal degradation of binary physical mixtures and copolymers of poly(ϵ -caprolactone), poly(D, L-lactide), poly(glycolide). **Polym. Degrad. Stab.**, 84, n. 3, 2004. 393-398. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2003.12.008.
167. OUELLETTE, R. J.; RAWN, J. D. **Principles of organic chemistry**. [S.l.]: Elsevier, 2015. DOI: 10.1016/C2014-0-02430-6.
168. BLAKER, J. J. et al. Premature degradation of poly(α -hydroxyesters) during thermal processing of Bioglass®-containing composites. **Acta Biomater.**, 6, n. 3, 2010. 756-762. DOI: 10.1016/j.actbio.2009.08.020.
169. OSSWALD, T.; RUDOLPH, N. **Polymer rheology: fundamentals and applications**. Munich, Germany: Hanser Publishers, 2015. cap. 2, 4.

170. HAN, C. D.; JHON, M. S. Correlations of the first normal stress difference with shear stress and of the storage modulus with loss modulus for homopolymers. **J. Appl. Polym. Sci.**, 32, n. 3, 1986. 3809-3840. DOI: 10.1002/app.1986.070320302.
171. ZHU, A. et al. Preparation and properties of polylactide–silica nanocomposites. **J. Appl. Polym. Sci.**, 116, n. 5, 2010. 2866-2873. DOI: 10.1002/app.31786.
172. BEATRICE, C. A. G. et al. Rheological, mechanical, optical, and transport properties of blown films of polyamide 6/residual monomer/montmorillonite nanocomposites. **J. Appl. Polym. Sci.**, 116, n. 6, 2010. 3581-3592. DOI: 10.1002/app.31898.
173. DEALY, J. M.; WISSBRUN, K. F. Linear viscoelasticity. In: _____ **Melt rheology and its role in plastics processing: theory and applications**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999. p. 42-102. cap. 2. DOI: 10.1007/978-94-009-2163-4_2.
174. CAPUTO, M. R. et al. Influence of FFF process conditions on the thermal, mechanical, and rheological properties of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxy hexanoate). **Polymers**, 15, n. 8, 2023. 1817. DOI: 10.3390/polym15081817.
175. CRUZ, S. A. et al. The use of melt rheology and solution viscometry for degradation study of post-consumer poly(ethylene terephthalate): the effects of the contaminants, reprocessing and solid state polymerization. **Polym. Test.**, 60, 2017. 236-241. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2017.03.026.
176. MÜNSTEDT, H. Rheological measurements and structural analysis of polymeric materials. **Polymers**, 13, n. 7, 2021. 1123. DOI: 10.3390/polym13071123.
177. ZHANG, D. et al. Effect of fiber length and dispersion on properties of long glass fiber reinforced thermoplastic composites based on poly(butylene terephthalate). **RSC Adv.**, 7, 2017. 15439-15454. DOI: 10.1039/C7RA00686A.

178. OU, Y.-C.; YU, Z.-Z. Effects of interfacial adhesion on microdamage and rheological behaviour of glass bead filled nylon 6. **Polym. Int.**, 37, n. 2, 1995. 113-117. DOI: 10.1002/pi.1995.210370205.
179. CUNHA, D. A. L. V. et al. Fabrication and characterization of scaffolds of poly(ϵ -caprolactone)/Biosilicate® biocomposites prepared by generative manufacturing process. **Int. J. Biomater.**, 2019. DOI: 10.1155/2019/2131467.
180. SIQUEIRA, D. D. et al. Biodegradable compounds of poly (ϵ -caprolactone)/montmorillonite clays. **Mat. Res.**, 22, 2019. e20180813. DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2018-0813.
181. BLACKWELL, C. J. et al. Enzymatic degradation of star poly(ϵ -Caprolactone) with different central units. **Polymers**, 10, n. 11, 2018. 1266. DOI: 10.3390/polym10111266.
182. OLIVEIRA, M. et al. The role of shear and stabilizer on PLA degradation. **Polym. Test.**, 51, 2016. 109-116. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2016.03.005.
183. SKOGLUND, P.; FRANSSON, Å. Continuous cooling and isothermal crystallization of polycaprolactone. **J. Appl. Polym. Sci.**, 61, n. 13, 1996. 2455-2465. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19960926)61:133.0.CO;2-1.
184. BARROCA, N. et al. Tailoring the morphology of high molecular weight PLLA scaffolds through bioglass addition. **Acta Biomater.**, 6, n. 9, 2010. 3611-3620. DOI: 10.1016/j.actbio.2010.03.032.
185. CESTARI, F. et al. 3D printing of PCL/nano-hydroxyapatite scaffolds derived from biogenic sources for bone tissue engineering. **SM&T**, 29, 2021. e00318. DOI: 10.1016/j.susmat.2021.e00318.
186. CHOUZOURI, G.; XANTHOS, M. Degradation of aliphatic polyesters in the presence of inorganic fillers. **J. Plast. Film Sheeting**, 23, n. 1, 2007. 19-36. DOI: 10.1177/8756087907076599.
187. NERANTZAKI, M.; PAPAGEORGIOU, G. Z.; BIKIARIS, D. N. Effect of nanofiller's type on the thermal properties and enzymatic degradation of

- poly(ϵ -caprolactone). **Polym. Degrad. Stab.**, 108. 257-268. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.03.018.
188. MARENTETTE, J. M.; BROWN, G. R. Polymer spherulites: I. birefringence and morphology. **J. Chem. Educ.**, 70, n. 6, 1993. 435-439. DOI: 10.1021/ed070p435.
 189. DOROHAI, D. O. et al. Review on optical methods used to characterize the linear birefringence of polymer materials for various applications. **Molecules**, 28, n. 7, 2023. 2955. DOI: 10.3390/molecules28072955.
 190. BATISTA, N. L. et al. Correlation between degree of crystallinity, morphology and mechanical properties of PPS/carbon fiber laminates. **Mater. Res.**, 19, n. 1, 2016. 195-201. DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2015-0453.
 191. ISHIDA, H.; BUSSI, P. Induction time approach to surface induced crystallization in polyethylene/poly (ϵ -caprolactone) melt. **J. Mater. Sci.**, 26, 1991. 6373–6382. DOI: 10.1007/BF02387817.
 192. ISHIDA, H.; BUSSI, P. **Surface induced crystallization in fiber reinforced semicrystalline thermoplastics composites**. Department of Macromolecular Science, Case Western Reserve University. Cleveland. 1991.
 193. SPERANZA, V. et al. Characterization of the polycaprolactone melt crystallization: complementary optical microscopy, DSC, and AFM studies. **Sci. World J.**, 2014, 2014. 720157. DOI: 10.1155/2014/720157.
 194. PAETZOLD, R. et al. Fused filament fabrication of polycaprolactone bioscaffolds: Influence of fabrication parameters and thermal environment on geometric fidelity and mechanical properties. **Bioprinting**, 27, 2022. e00206. DOI: 10.1016/j.bprint.2022.e00206.
 195. COSTA, S. F.; DUARTE, F. M.; COVAS, J. A. Estimation of filament temperature and adhesion development in fused deposition techniques. **J. Mater. Process. Technol.**, 245, 2017. 167-179. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2017.02.026.

196. VANAELI, H. R. et al. Experimental study of PLA thermal behavior during fused filament fabrication. **J. Appl. Polym. Sci.**, 138, n. 4, 2020. 49747. DOI: 10.1002/app.49747.
197. GICHEHA, D. et al. Non-isothermal crystallization kinetics of poly (ϵ -caprolactone) (PCL) and MgO incorporated PCL nanofibers. **Polymers**, 15, n. 14, 2023. 3013. DOI: 10.3390/polym15143013.
198. LEPOIVRE, A. et al. Coalescence in fused filament fabrication process: thermo-dependent characterization of high-performance polymer properties. **Polym. Test.**, 98, 2021. 107096. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2021.107096.
199. SHANG, Y. et al. Slowing crystallization to enhance interlayer strength of 3D printed poly (ether ether ketone) parts by molecular design. **Addit. Manuf.**, 59, n. A, 2022. 103104. DOI: 10.1016/j.addma.2022.103104.
200. RODZĘN, K. et al. Controlling crystallization: a key factor during 3D printing with the advanced semicrystalline polymeric materials PEEK, PEKK 6002, and PEKK 7002. **Macromol. Mater. Eng.**, 308, n. 7, 2023. 2200668. DOI: 10.1002/mame.202200668.
201. HAN, C. D.; RAO, D. Studies on wire coating extrusion. I. The rheology of wire coating extrusion. **Polym. Eng. Sci.**, 18, n. 13, 1978. 1019-1029. DOI: 10.1002/pen.760181309.
202. BIRD, R. B.; STEWARD, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport phenomena**. 2. ed. [S.I.]: John Wiley&Sons, Inc., 2002.
203. SYVUM TECHNOLOGIES. Transport phenomena - fluid mechanics theory: differential shell momentum balance in cylindrical coordinates. **Syvum**, 2004. Disponível em: <https://www.syvum.com/cgi/online/serve.cgi/eng/fluid/fluid_2b.html>. Acesso em: 17 sep. 2023.
204. RYU, W. et al. Melt density, equilibrium melting temperature, and crystallization characteristics of highly pure cyclic poly(ϵ -caprolactone)s. **Polym.**, 207, 2020. 122899. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122899.

205. LIN, S. H.; HSU, C. C. Generalized Couette flow of a non-newtonian fluid in annuli. **Ind. Eng. Chem. Fundamen.**, 19, n. 4, 1980. 421–424. DOI: 10.1021/i160076a017.
206. RAMANATH, H. S. et al. Melt flow behaviour of poly-epsilon-caprolactone in fused deposition modelling. **J. Mater. Sci. Mater. Med.**, 19, n. 7, 2008. 2541-2550. DOI: 10.1007/s10856-007-3203-6.
207. ANDEREGG, D. A. et al. In-situ monitoring of polymer flow temperature and pressure in extrusion based additive manufacturing. **Addit. Manuf.**, 26, 2019. 76-83. DOI: 10.1016/j.addma.2019.01.002.
208. BELLINI, A. Fused deposition of ceramics: a comprehensive experimental, analytical and computational study of material behavior, fabrication process and equipment design. PhD thesis, Drexel University, USA, 2002.
209. HEBDA, M. et al. A method for predicting geometric characteristics of polymer deposition during fused-filament-fabrication. **Addit. Manuf.**, 27, 2019. 99-108. DOI: 10.1016/j.addma.2019.02.013.
210. LIN, W. et al. Single-layer temperature-adjusting transition method to improve the bond strength of 3D-printed PCL/PLA parts. **Compos. - A: Appl. Sci.**, v. 115, p. 22-30, 2018. DOI: 10.1016/j.compositesa.2018.09.008.
211. KRAJANGSAWASDI, N. et al. Fused deposition modelling of fibre reinforced polymer composites: a parametric review. **J. Compos. Sci.**, 5, n. 1, 2021. 29. DOI: 10.3390/jcs5010029.
212. ALZYOD, H.; FICZERE, P. Optimizing fused filament fabrication process parameters for quality enhancement of PA12 parts using numerical modeling and taguchi method. **Heliyon**, 9, n. 3, 2023. e14445. DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e14445.
213. HU, Q. et al. Manufacturing and 3D printing of continuous carbon fiber prepreg filament. **J. Mater. Sci.**, 53, 2018. 1887–1898. DOI: 10.1007/s10853-017-1624-2.
214. ZHUO, P. et al. Material extrusion additive manufacturing of continuous fibre reinforced polymer matrix composites: a review and outlook.

- Compos. B: Eng.**, 224, 2021. 109143. DOI: 10.1016/j.compositesb.2021.109143.
215. LIN, J.-L.; YOUNG, W.-B. The effect of preheater on the resin transfer molding. **J. Reinf. Plast. Compos.**, 18, n. 10, 1999. 954-965. DOI: 10.1177/0731684499018010.
216. PAPPAS, J. M. et al. A parametric study and characterization of additively manufactured continuous carbon fiber reinforced composites for high-speed 3D printing. **Int. J. Adv. Manuf. Technol.**, 113, 2021. 2137-2151. DOI: 10.1007/s00170-021-06723-1.
217. QIAO, J.; LI, Y.; LI, L. Ultrasound-assisted 3D printing of continuous fiber-reinforced thermoplastic (F RTP) composites. **Addit. Manuf.**, 30, 2019. 100926. DOI: 10.1016/j.addma.2019.100926.
218. CONNOR, M.; TOLL, S.; MÅN SON, J.-A. E. On surface energy effects in composite impregnation and consolidation. **Comp. Manuf.**, 6, n. 3-4, 1995. 289-295. DOI: 10.1016/0956-7143(95)95022-Q.
219. LYU, J. S.; LEE, J.-S.; HAN, J. Development of a biodegradable polycaprolactone film incorporated with an antimicrobial agent via an extrusion process. **Sci. Rep.**, 9, 2019. 20236. DOI: 10.1038/s41598-019-56757-5.
220. OBREGON, N. **Microwave-assisted ring-opening polymerization of poly(ϵ -caprolactone)**. [S.l.]: University of Texas Rio Grande Valley, 2018. Tese de Mestrado em Química.
221. BALLA, V. K. et al. 3D printing of modified soybean hull fiber/polymer composites. **Mater. Chem. Phys.**, 254, 2020. 123452. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123452.
222. DZIENNI AK, D.; PAWLIK, J. Analysis of the surface quality of polycaprolactam 3D prints enriched with carbon and glass fiber. **MATEC Web Conf.**, 338, 2021. 01005. DOI: 10.1051/mateconf/202133801005.
223. WANG, H. et al. The synergistic effect of 3D-printed microscale roughness surface and nanoscale feature on enhancing osteogenic differentiation and

- rapid osseointegration. **J. Mater. Sci. Technol.**, 63, 2021. 18-26. DOI: 10.1016/j.jmst.2019.12.030.
224. VOLLRATH, A. et al. Effect of crystallinity on the properties of polycaprolactone nanoparticles containing the dual FLAP/mPEGS-1 Inhibitor BRP-187. **Polymers**, 13, n. 15, 2021. 2557. DOI: 10.3390/polym13152557.
225. YOON, J.-S. et al. Diffusion coefficient and equilibrium solubility of water molecules in biodegradable polymers. **J. Appl. Polym. Sci.**, 77, n. 8, 2000. 1716-1722. DOI: 10.1002/1097-4628(20000822)77:83.0.CO;2-F.
226. MADBOULY, S. A.; OUGIZAWA, T. Rheological investigation of shear-induced crystallization of poly(ϵ -caprolactone). **J. Macromol. Sci. B**, 42, n. 2, 2003. 269-281. DOI: 10.1081/MB-120017118.
227. AMESTOY, H. et al. Crystallization behavior and mechanical properties of poly(ϵ -caprolactone) reinforced with barium sulfate submicron particles. **Materials**, 14, n. 9, 2021. 2368. DOI: 10.3390/ma14092368.
228. BAPTISTA, R. et al. On the effect of design and fabrication parameters on mechanical performance of 3D printed PLA scaffolds. **Bioprinting**, 20, 2020. e00096. DOI: 10.1016/j.bprint.2020.e00096.
229. OTSUKI, B. et al. Pore throat size and connectivity determine bone and tissue ingrowth into porous implants: Three-dimensional micro-CT based structural analyses of porous bioactive titanium implants. **Biomater.**, 27, n. 35, 2006. 5892-5900. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2006.08.013.
230. CHEN, M.-C. et al. Bone formation with functionalized 3D printed poly- ϵ -caprolactone scaffold with plasma-rich-fibrin implanted in critical-sized calvaria defect of rat. **J. Dent. Sci.**, 16, n. 4, 2021. 1214–1221. DOI: 10.1016/j.jds.2021.01.015.
231. ZELTINGER, J. et al. Effect of pore size and void fraction on cellular adhesion, proliferation, and matrix deposition. **Tissue Eng.**, 7, n. 5, 2001. 557-572. DOI: 10.1089/107632701753213183.

232. O'BRIEN, F. J. et al. The effect of pore size on cell adhesion in collagen-GAG scaffolds. **Biomater.**, 26, n. 4, 2005. 433-441. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2004.02.052.
233. POLO-CORRALES, L.; LATORRE-ESTEVEZ, M.; RAMIREZ-VICK, J. E. Scaffold design for bone regeneration. **J. Nanosci. Nanotechnol.**, 14, n. 1, 2014. 15-56. DOI: 10.1166/jnn.2014.9127.
234. ZHANG, C. et al. A study on a tissue-engineered bone using rhBMP-2 induced periosteal cells with a porous nano-hydroxyapatite/collagen/poly(L-lactic acid) scaffold. **Biomed. Mater.**, 1, 2006. 56-62. DOI: 10.1088/1748-6041/1/2/002.
235. SHIMKO, D. A. et al. Effect of porosity on the fluid flow characteristics and mechanical properties of tantalum scaffolds. **J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.**, 73B, n. 2, 2005. 315-324. DOI: 10.1002/jbm.b.30229.
236. SALMORIA, G. V. et al. Properties of PLDLA/bioglass scaffolds produced by selective laser sintering. **Polym. Bull.**, 75, 2018. 1299–1309. DOI: 10.1007/s00289-017-2093-0.
237. SUN, Q. et al. Effect of processing conditions on the bonding quality of FDM polymer filaments. **Rapid Prototyp. J.**, 14, n. 2, 2008. 72-80. DOI: 10.1108/13552540810862028.
238. YAN, J. et al. Extrusion width critically affects fibre orientation in short fibre reinforced material extrusion additive manufacturing. **Addit. Manuf.**, 49, 2022. 102496. DOI: 10.1016/j.addma.2021.102496.
239. GOMEZ-GRAS, G. et al. Fatigue performance of fused filament fabrication PLA specimens. **Mater. Des.**, 140, 2018. 278-285. DOI: 10.1016/j.matdes.2017.11.072.
240. IDICULA, M. et al. Dynamic mechanical analysis of randomly oriented intimately mixed short banana/sisal hybrid fibre reinforced polyester composites. **Comp. Sci. Technol.**, 65, n. 7-8, 2005. 1077-1087. DOI: 10.1016/j.compscitech.2004.10.023.

241. COPPOLA, B. et al. 3D Printing of PLA/clay nanocomposites: influence of printing temperature on printed samples properties. **Materials**, 11, n. 10, 2018. 1947. DOI: 10.3390/ma11101947.
242. SHANMUGAM, D.; THIRUCHITRAMBALAM, M.; THIRUMURUGAN, R. Continuous unidirectional palmyra palm leaf stalk fiber/glass—polyester composites: static and dynamic mechanical properties. **J. Reinf. Plast. Compos.**, 33, n. 9, 2014. 836-850. DOI: 10.1177/0731684413518828.
243. YEOLE, P. et al. Characterization of textile-grade carbon fiber polypropylene composites. **Polym. Polym. Comp.**, 29, n. 6, 2020. 652-659. DOI: 10.1177/0967391120930109.
244. MORETTINI, G. et al. Comprehensive characterization of mechanical and physical properties of PLA structures printed by FFF-3D-printing process in different directions. **Prog. Addit. Manuf.**, 7, 2022. 1111–1122. DOI: 10.1007/s40964-022-00285-8.
245. HIREMATH, A. et al. Understanding the interfacial interaction of TiO₂ nanoparticles filled glass fiber/epoxy composites through dynamic mechanical analysis. **Compos. Interfaces**, 30, n. 7, 2023. 787-802. DOI: 10.1080/09276440.2023.2176058.
246. ISLAM, M. N.; BAXEVANAKIS, K. P.; SILBERSCHMIDT, V. V. Viscoelastic characterisation of additively manufactured composites with nylon matrix: effects of type and orientation of fibres. **Comp. B Eng.**, 263, 2023. 110815. DOI: 10.1016/j.compositesb.2023.110815.
247. ARUMUGAM, S. et al. Investigations on the mechanical properties of glass fiber/sisal fiber/chitosan reinforced hybrid polymer sandwich composite scaffolds for bone fracture fixation applications. **Polymers**, 12, n. 7, 2020. 1501. DOI: 10.3390/polym12071501.
248. HARRIS, B. **Engineering composite materials**. 1. ed. London: Institute of Materials, 1999. cap. 3, 4.
249. FAN, Y.; LOU, J.; SHINOZAKI, D. M. Microstructure dependent properties of polypropylene-clay nanocomposites. **J. Appl. Polym. Sci.**, 103, n. 1, 2006. 204-210. DOI: 10.1002/app.25144.

250. SADIK, W. A. et al. Innovative high-density polyethylene/waste glass powder composite with remarkable mechanical, thermal and recyclable properties for technical applications. **Heliyon**, 7, n. 4, 2021. e06627. DOI: 10.1016/j.heliyon.2021.e06627.
251. AGALIOTIS, E. M. et al. Tensile behavior of 3D printed polylactic acid (PLA) based composites reinforced with natural fiber. **Polymers**, 14, n. 19, 2022. 3976. DOI: 10.3390/polym14193976.
252. TAN, C. et al. Chitosan as a coupling agent for phosphate glass fibre/polycaprolactone composites. **Fibers**, 6, n. 4, 2018. 97. DOI: 10.3390/fib6040097.
253. XIAO, X. et al. Polylactide/hemp hurd biocomposites as sustainable 3D printing feedstock. **Comp. Sci. Technol.**, 184, 2019. 107887. DOI: 10.1016/j.compscitech.2019.107887.
254. WANG, L. et al. Thermal properties of spray-dried cellulose nanofibril-reinforced polypropylene composites from extrusion-based additive manufacturing. **J. Therm. Anal. Calorim.**, 136, 2019. 1069–1077. DOI: 10.1007/s10973-018-7759-9.
255. SHAH, J. R.; THANKI, S. Investigation of the tensile properties in continuous glass fiber–reinforced thermoplastic composite developed using fused filament fabrication. **J. Test. Eval.**, 51, n. 5. 3200–3213. DOI: 10.1520/JTE20220643.
256. CHICOS, L.-A. et al. Infill density influence on mechanical and thermal properties of short carbon fiber-reinforced polyamide composites manufactured by FFF process. **Materials**, 15, n. 10, 2022. 3706. DOI: 10.3390/ma15103706.
257. CHAN, B. P.; LEONG, K. W. Scaffolding in tissue engineering: general approaches and tissue-specific considerations. **Eur. Spine J.**, 17, 2008. 467–479. DOI: 10.1007/s00586-008-0745-3.
258. AL-TAMIMI, A. A. et al. Metallic bone fixation implants: a novel design approach for reducing the stress shielding phenomenon. **Virtual Phys.**

- Prototyp.**, 12, n. 2, 2017. 141-151. DOI: 10.1080/17452759.2017.1307769.
259. WU, D. et al. 3D-printed PLA/HA composite structures as synthetic trabecular bone: A feasibility study using fused deposition modeling. **J. Mech. Behav. Biomed. Mater.**, 103, 2020. 103608. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2019.103608.
260. HANCOX, N. L. The compression strength of unidirectional. **J. Mater. Sci.**, 10, 1975. 234-242. DOI: 10.1007/BF00540347.
261. ABBAS, T. F.; OTHMAN, F. M.; ALI, H. B. Effect of infill parameter on compression property in FDM process. **J. Eng. Res. Appl.**, 7, n. 10, 2017. 16-19. DOI: 10.9790/9622-0710021619.
262. YANG, L. et al. Microscopic failure mechanisms of fiber-reinforced polymer composites under transverse tension and compression. **Comp. Sci. Technol.**, 72, n. 15, 2012. 1818-1825. DOI: 10.1016/j.compscitech.2012.08.001.
263. ADENIRAN, O. et al. Additive manufacturing of carbon fiber reinforced plastic composites: the effect of fiber content on compressive properties. **J. Comp. Sci.**, 5, n. 12, 2021. 325. DOI: 10.3390/jcs5120325.
264. MENZIES, K. L.; JONES, L. The impact of contact angle on the biocompatibility of biomaterials. **Optom. Vis. Sci.**, 87, n. 6, 2010. 387-399. DOI: 10.1097/OPX.0b013e3181da863e.
265. TZONEVA, R.; FAUCHEUX, N.; GROTH, T. Wettability of substrata controls cell–substrate and cell–cell adhesions. **Biochim. Biophys. Acta Gen. Subj.**, 1770, n. 11, 2007. 1538-1547. DOI: 10.1016/j.bbagen.2007.07.008.
266. YUSOF, A. A. B. M. et al. The effect of porosity and contact angle on the fluid capillary rise for bone scaffold wettability and absorption. **Malaysian J. Med. Health Sci.**, 18, n. 6, 2022. 6-11. DOI: 10.47836/mjmhs.18.s6.2.
267. ARIMA, Y.; IWATA, H. Effect of wettability and surface functional groups on protein adsorption and cell adhesion using well-defined mixed self-

- assembled monolayers. **Biomaterials**, 28, n. 20, 2007. 3074-3082. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2007.03.013.
268. BACKES, E. H. et al. Development and characterization of printable PLA/ β -TCP bioactive composites for bone tissue applications. **J. Appl. Polym. Sci.**, 138, n. 5, 2021. 49759. DOI: 10.1002/app.49759.
269. KOKUBO, T.; TAKADAMA, H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? **Biomaterials**, 27, n. 15, 2006. 2907-2915. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2006.01.017.
270. HAN, J.; BRANFORD-WHITE, C. J.; ZHU, L.-M. Preparation of poly(ϵ -caprolactone)/poly(trimethylene carbonate) blend nanofibers by electrospinning. **Carbohydr. Polym.**, 79, n. 1, 2010. 214-218. DOI: 10.1016/j.carbpol.2009.07.052.
271. COLEMAN, M. M.; ZARIAN, J. Fourier-transform infrared studies of polymer blends. II. Poly(ϵ -caprolactone)–poly(vinyl chloride) system. **J. Polym. Sci. B Polym. Phys.**, 17, n. 5, 1979. 837-850. DOI: 10.1002/pol.1979.180170509.
272. PHILLIPSON, K.; HAY, J. N.; JENKINS, M. J. Thermal analysis FTIR spectroscopy of poly(ϵ -caprolactone). **Thermochim. Acta**, 595, 2014. 74-82. DOI: 10.1016/j.tca.2014.08.027.
273. ADAMS, L. et al. Sol-gel synthesis of SiO₂-CaO-Na₂O-P₂O₅ bioactive glass ceramic from sodium metasilicate. **New J. Glass Ceram.**, 3, n. 1, 2013. 11-15. DOI: 10.4236/njgc.2013.31003.
274. DALTON, M. et al. The influence of the molecular weight of poly(ethylene oxide) on the hydrolytic degradation and physical properties of polycaprolactone binary blends. **Macromol**, 3, n. 3, 2023. 431-450. DOI: 10.3390/macromol3030026.
275. WHEELER, D. L. et al. Effect of bioactive glass particle size on osseous regeneration of cancellous defects. **J. Biomed. Mater. Res.**, 41, n. 4, 1998. 527-533. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4636(19980915)41:43.0.CO;2-E.
276. VIVAS, J.; GARZÓN-ALVARADO, D.; CERROLAZA, M. Modeling cell adhesion and proliferation: a cellular-automata based approach. **Adv.**

- Model. Simul. Eng. Sci.**, 2, n. 32, 2015. DOI: 10.1186/s40323-015-0053-5.
277. KARBOWNICZEK, J. E. et al. Enhanced cells anchoring to electrospun hybrid scaffolds with PHBV and HA particles for bone tissue regeneration. **Front. Bioeng. Biotechnol.**, 9, 2021. 632029. DOI: 10.3389/fbioe.2021.632029.
278. WANG, W. et al. Enhancing the hydrophilicity and cell attachment of 3D printed PCL/graphene scaffolds for bone tissue engineering. **Materials**, 9, n. 12, 2016. 992. DOI: 10.3390/ma9120992.
279. KULKOVA, J. et al. Hydroxyapatite and bioactive glass surfaces for fiber reinforced composite implants via surface ablation by Excimer laser. **J. Mech. Behav. Biomed. Mater.**, 75, 2017. 89-96. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2017.07.005.
280. ALAM, F. et al. Microarchitected 3D printed polylactic acid (PLA) nanocomposite scaffolds for biomedical applications. **J. Mech. Behav. Biomed. Mater.**, 103, 2020. 103576. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2019.103576.

APÊNDICE A
CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO DOS MONOFILAMENTOS

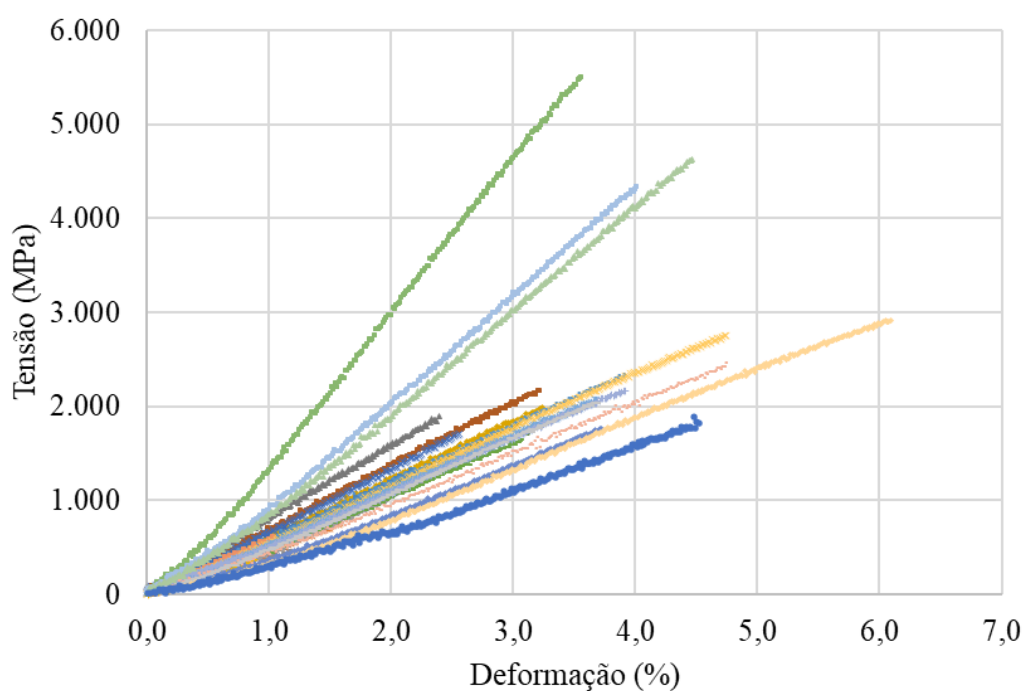


Figura A.1 - Curvas tensão-deformação dos monofilamentos de VC.

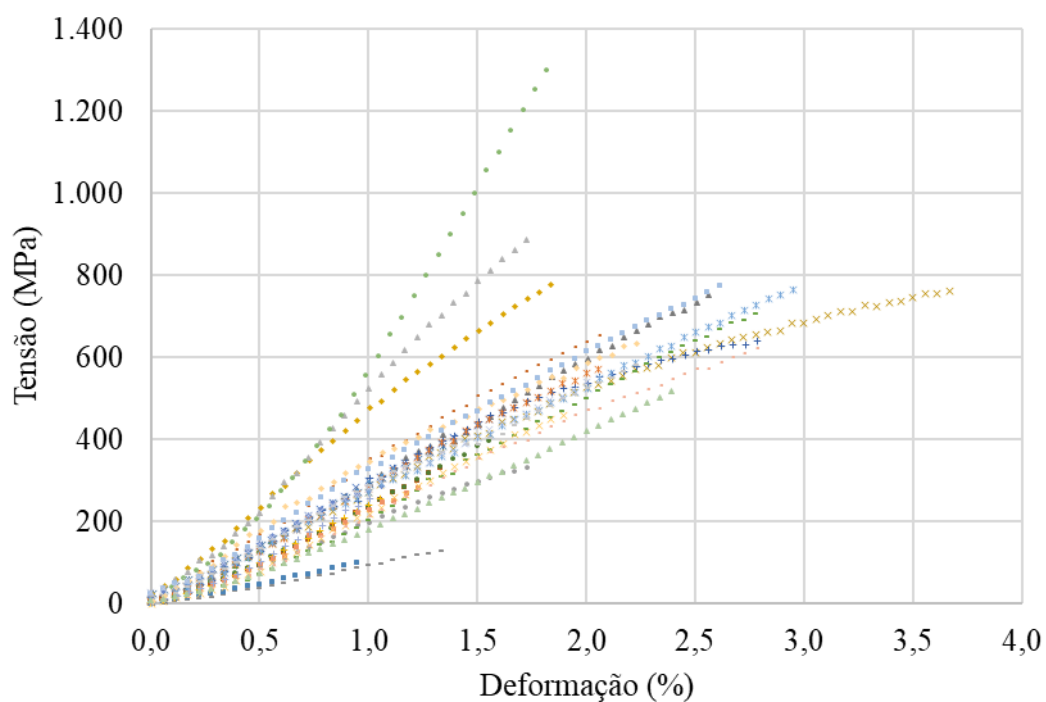


Figura A.2 - Curvas tensão-deformação dos monofilamentos de VB sem colágeno.

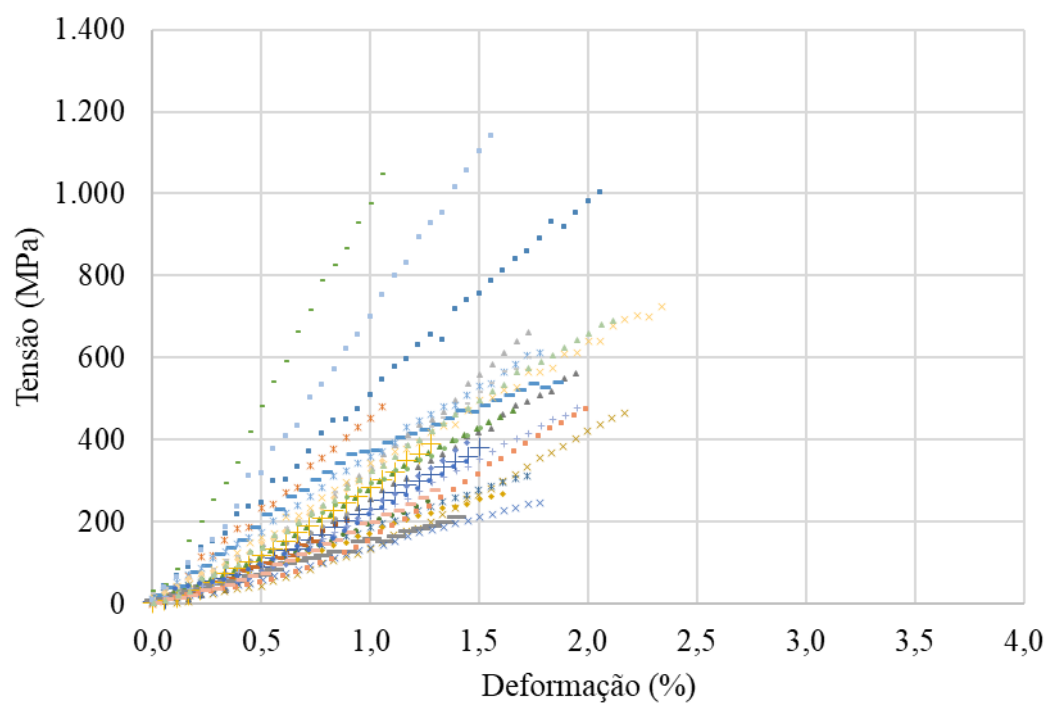


Figura A.3 - Curvas tensão-deformação dos monofilamentos de VB com colágeno.

APÊNDICE B
CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO DOS FEIXES DE FIBRAS

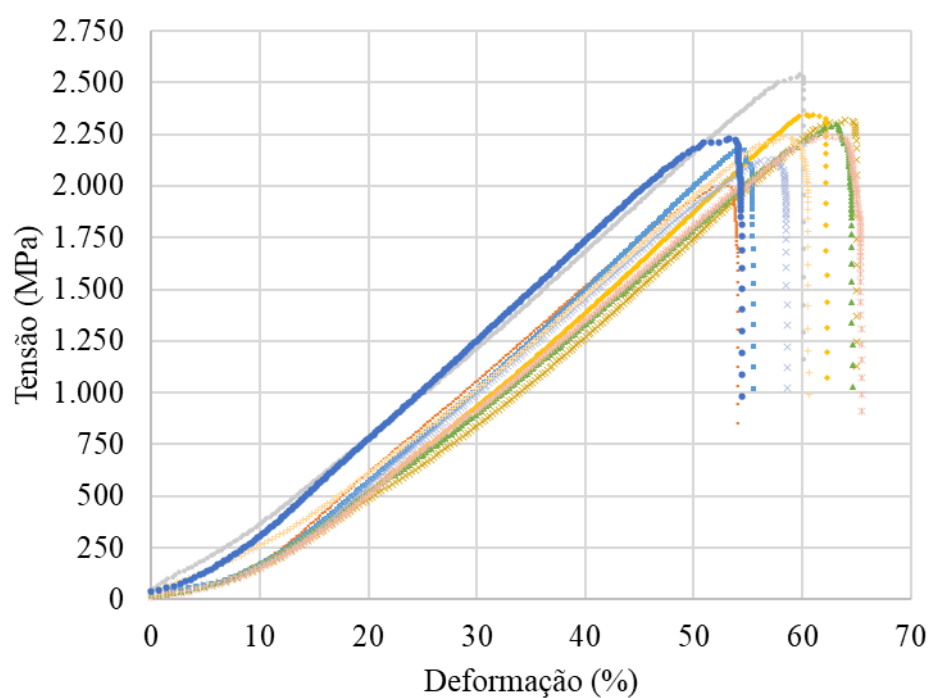


Figura A.4 - Curvas tensão-deformação dos feixes de fibras de VC.

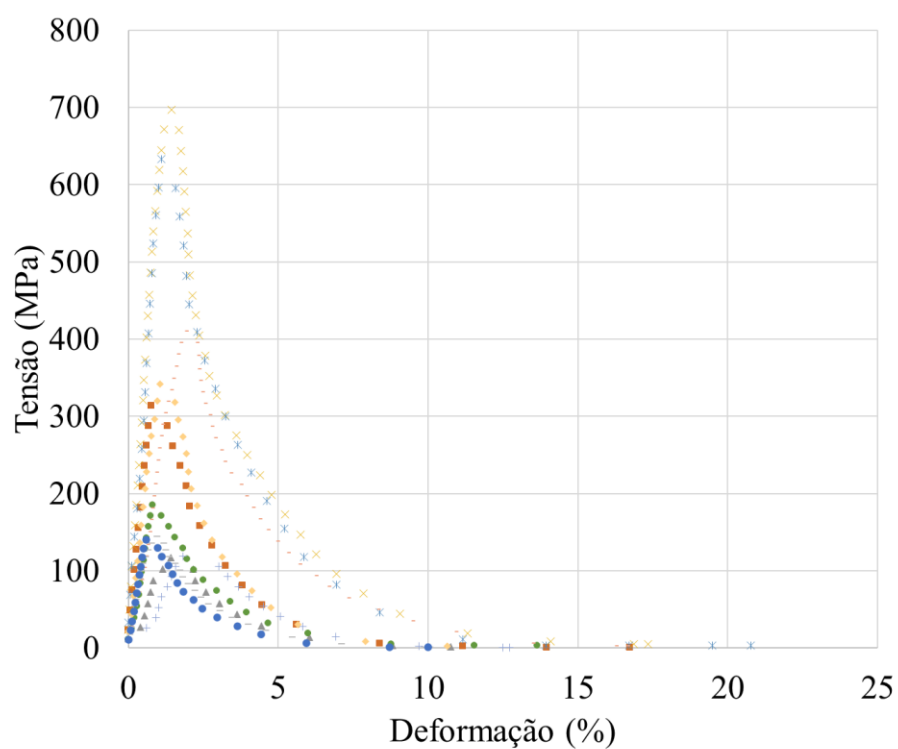


Figura A.5 - Curvas tensão-deformação dos feixes de fibras de VB.

APÊNDICE C

CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO DE IMPRESSOS

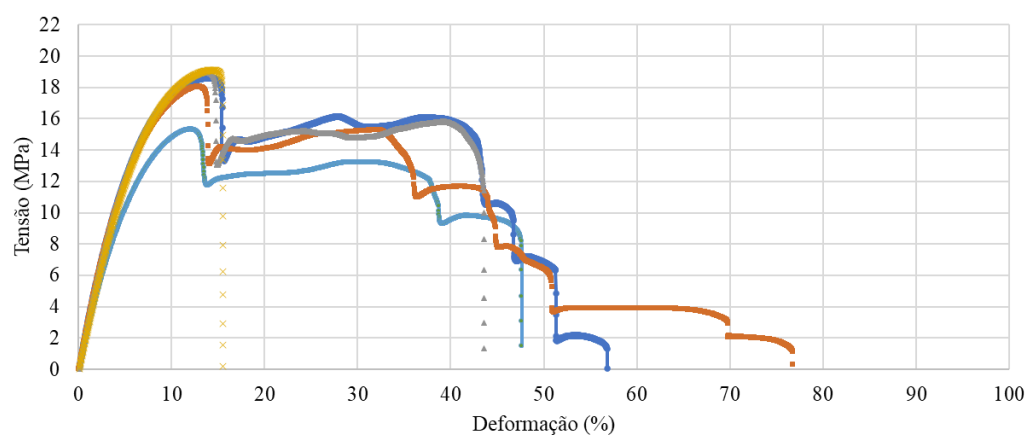


Figura A.6 - Curva tensão-deformação do impresso nPCL.

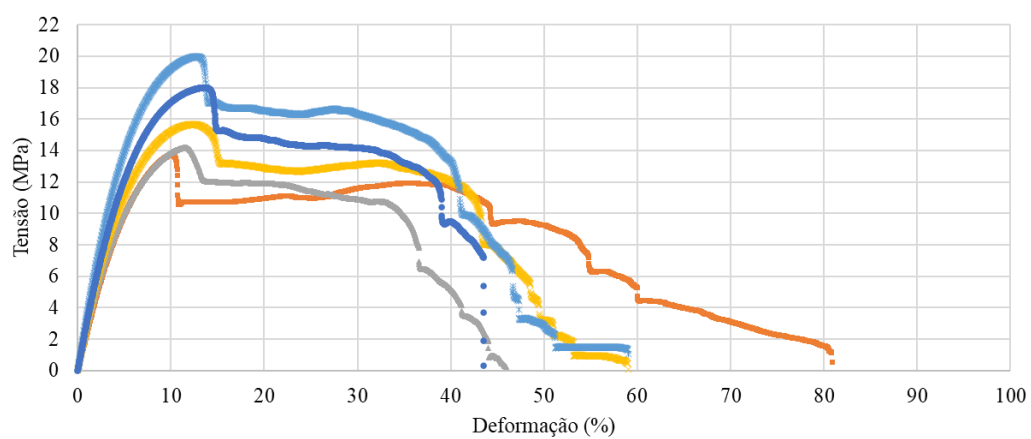


Figura A.7 - Curva tensão-deformação do impresso PCL CP.

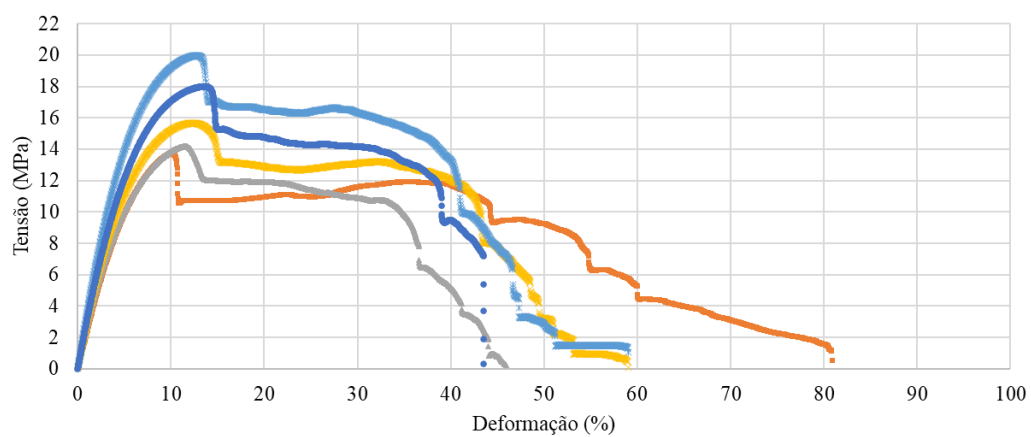


Figura A.8 - Curva tensão-deformação do impresso PCL BP.

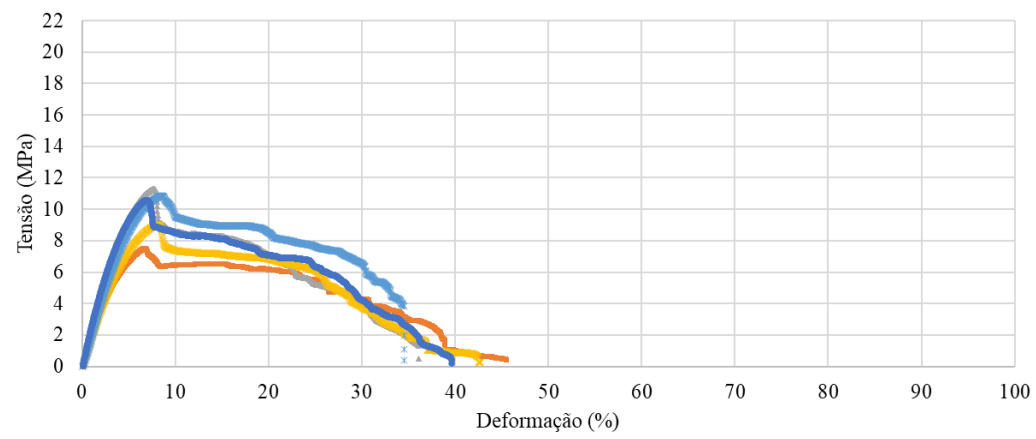


Figura A.9 - Curva tensão-deformação do impresso PCL CSF.

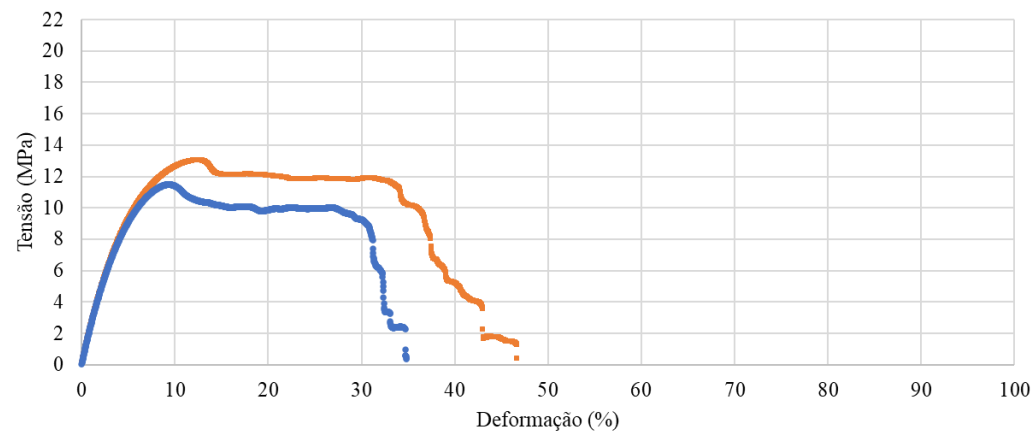


Figura A.10 - Curva tensão-deformação do impresso PCL BSF.

APÊNDICE D
CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO EM COMPRESSÃO DE IMPRESSOS

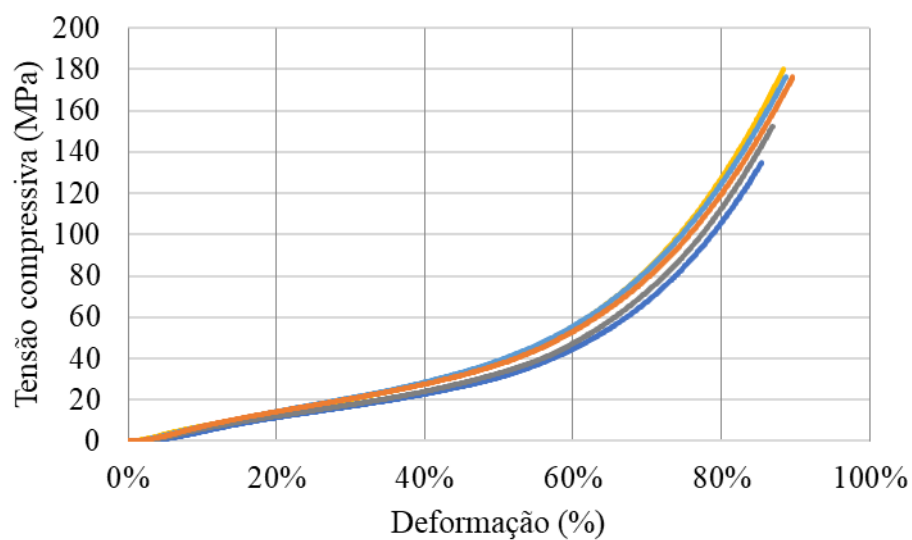


Figura A.11 - Curva tensão-deformação em compressão do impresso nPCL.

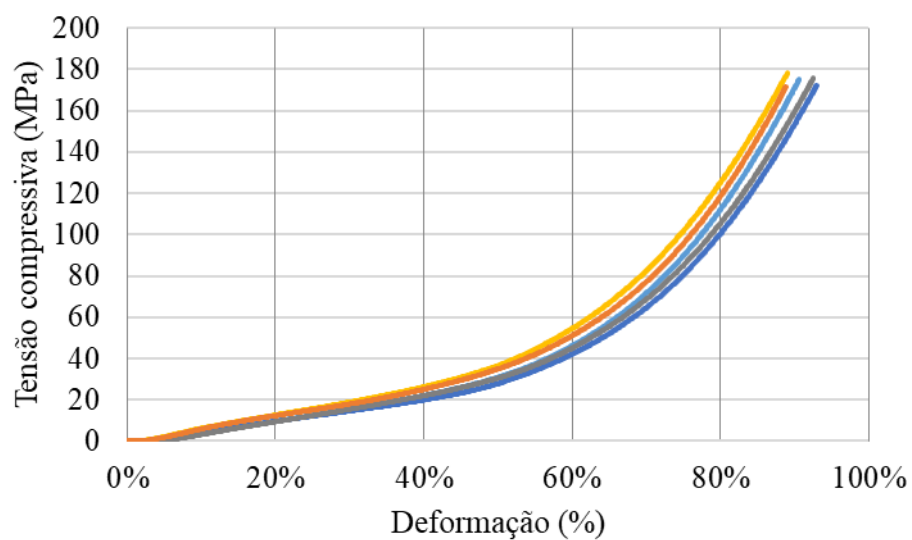


Figura A.12 - Curva tensão-deformação em compressão do impresso PCL CP.

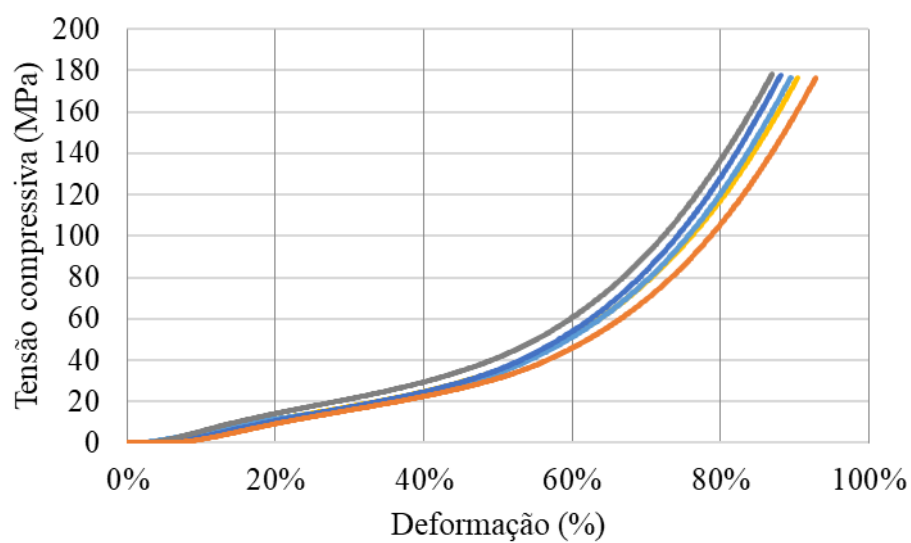


Figura A.13 - Curva tensão-deformação em compressão do impresso PCL BP.

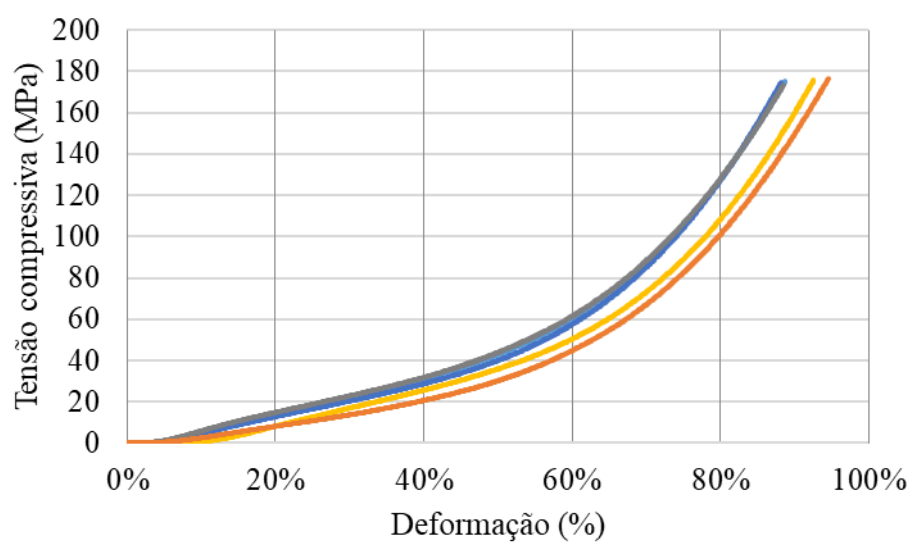


Figura A.14 - Curva tensão-deformação em compressão do impresso PCL CSF.

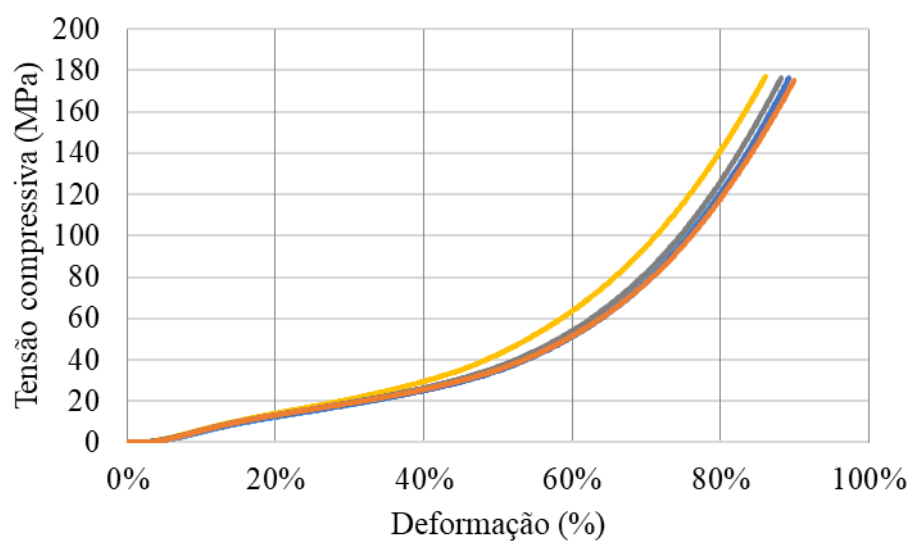


Figura A.15 - Curva tensão-deformação em compressão do impresso PCL BSF.

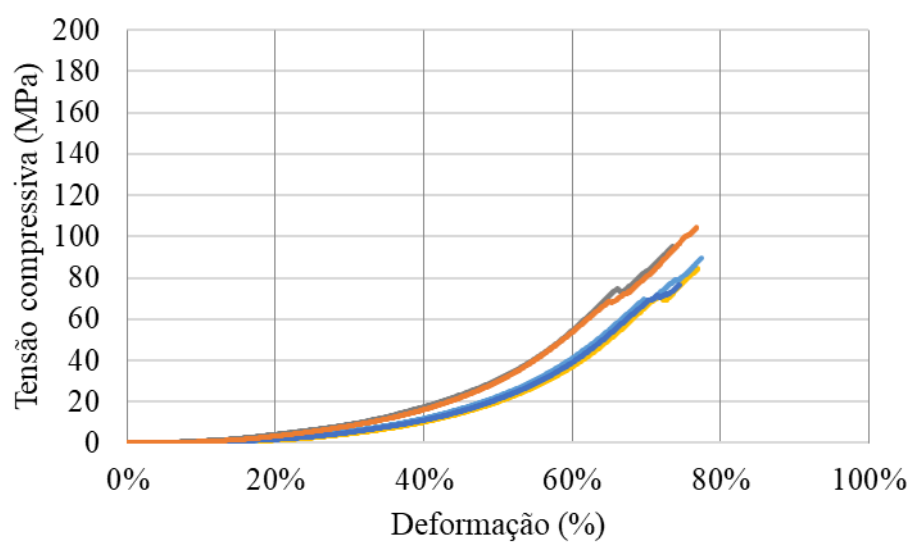
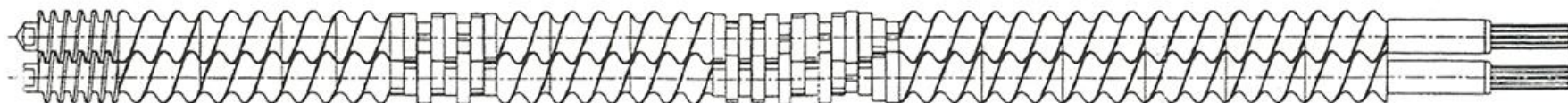


Figura A.16 - Curva tensão-deformação em compressão do impresso PCL CCF.

ANEXO A
CONFIGURAÇÃO DAS ROSCAS NA EXTRUSORA DUPLA-ROSCA

TYPICAL AGITATOR CONFIGURATION 25TC



4 Bloco de condução de 28,5 mm
1 Bloco de condução de 19 mm
4 bloco de malaxagem à 30 graus
2 blocos de malaxagem à 60 graus
12 blocos de malaxagem à 90 graus

4 Bloco de condução de 19 mm
8 blocos de malaxagem à 60 graus
4 Bloco de condução de 28,5 mm
1 Bloco de condução de 28,5 mm de passo reduzido

Figura A.17 - Configuração da rosca utilizada para extrusão de PCL pura e com cargas descontínuas [104].