

**UNIVERSIDADE DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA EM MEDICINA
REGENERATIVA E QUÍMICA MEDICINAL**

RAPHAEL ANDRADE RATTES

**DESENVOLVIMENTO DE UMA EXTRUSORA DESKTOP E OBTENÇÃO DE
FILAMENTOS BIOPOLIMÉRICOS BASEADOS EM POLIÁCIDO
LÁTICO/CELULOSE MICROONIZADA APLICÁVEIS À MEDICINA
REGENERATIVA**

**Araraquara, SP
2023**



RAPHAEL ANDRADE RATTES

**DESENVOLVIMENTO DE UMA EXTRUSORA DESKTOP E OBTENÇÃO DE
FILAMENTOS BIOPOLIMÉRICOS BASEADOS EM POLIÁCIDO
LÁTICO/CELULOSE MICROONIZADA APLICÁVEIS À MEDICINA
REGENERATIVA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia em Medicina Regenerativa e Química Medicinal da Universidade de Araraquara – UNIARA – como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Biotecnologia, Área de Concentração: Biotecnologia em Medicina Regenerativa e Química Medicinal.

**Orientador: Prof. Dr. Hernane da Silva Barud
Co-orientador: Prof. Dr. Rodrigo Alvarenga Rezende**


**Araraquara, SP
2023**

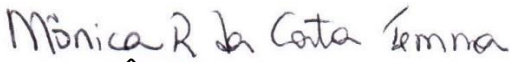
RAPHAEL ANDRADE RATTES

Dissertação apresentada a Universidade de Araraquara UNIARA, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Biotecnologia em Medicina Regenerativa e Química Medicinal.

Araraquara, 29 de junho de 2023

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. HERNANE DA SILVA BARUD (Orientador)
Universidade de Araraquara - UNIARA


Profª Drª MÔNICA ROSAS DA COSTA IEMMA
Universidade de Araraquara - UNIARA


Prof. Dr. LUCAS ALONSO ROCHA
Professor Doutor da Universidade de Franca/UNIFRAN

FICHA CATALOGRÁFICA

R183d Rattes, Raphael Andrade

Desenvolvimento de uma extrusora desktop e obtenção de filamentos biopoliméricos baseados em poliácido láctico/celulose microonizada aplicáveis à medicina regenerativa/Raphael Andrade Rattes. – Araraquara: Universidade de Araraquara, 2023.
50f.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia em Medicina Regenerativa e Química medicinal – UNIARA

Orientador: Prof. Dr. Ernane da Silva Barud
Co-Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Alvarenga Rezende

1. Manufatura aditiva. 2. Impressão 3D. 3. Celulose bacteriana (CB).
4. Ácido polialático (PLA). 5. Extrusora de filamento. 6. Medicina Regenerativa. 7. Engenharia tecidual. I. Título.

CDU 577.4



“Queira
Basta ser sincero e desejar profundo
Você será capaz de sacudir o mundo
Vai, tente outra vez
Tente
E não diga que a vitória está perdida
Se é de batalhas que se vive a vida
Tente outra vez” – Raul Seixas



AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por sempre me guiar em cada decisão da minha vida.

A minha família que com seus ensinamentos e muito amor me tornaram o que sou hoje, e me deram a oportunidade de poder estudar e realizar meus sonhos.

A minha namorada Dra. Késsily Barbosa Rufato, que esse projeto nos apresentou, e sempre me apoiou com incentivo e seu conhecimento profundo em química.

Ao meu orientador Prof. Dr. Hernane da Silva Barud, que com esse projeto deixou de ser apenas um orientador e se tornou um grande amigo, e com sua paciência sempre estava a postos a me ajudar.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Rodrigo Alvarenga Rezende, que também se tornou um amigo e sempre estava disposto a me ajudar em todas as horas.

A todos os membros do grupo Biopolmat e da empresa Biosmart por tudo que me ensinaram e ajudaram.

As instituições SENAI, Instituto Pentágono de Ensino e a Universidade FEI pelos conhecimentos pré-adquiridos.

A empresa JCP Inspeções Veiculares e aos seus sócios (Paulo Cesar de Almeida Costa e João Guilherme Bambozzi Artimonte) por entenderem que estava me aprimorando e que sempre me liberavam nos horários que necessitava me afastar da empresa.

Agradeço a Capes pela taxa concedida.



RESUMO

A manufatura aditiva, também conhecida como impressão 3D, é uma tecnologia de construção tridimensional, camada a camada, para o desenvolvimento de protótipos utilizados como modelos e como peças funcionais, com um volume de produção baixo e rápido, podendo empregar diversos materiais como metais e polímeros. No contexto dessa tecnologia, extrusoras de filamentos desempenham um papel essencial ao possibilitar a extrusão controlada de filamentos utilizados como matéria-prima na fabricação de protótipos na medicina regenerativa. No entanto, alguns desafios são encontrados nas extrusoras tradicionais, tais como aglutinamento de materiais durante a extrusão, queima precoce, controle e choque térmico. Neste projeto, buscamos solucionar os desafios apresentados por meio do desenvolvimento de uma inovadora extrusora desktop. A extrusora foi equipada com um motor superdimensionado de corrente contínua com potenciômetro para garantir um controle preciso e eficiente. No sistema de aquecimento, foram implementados 3 níveis independentes de controle de temperatura, visando à maximização do desempenho e da versatilidade da extrusora. As resistências utilizadas podem ser encomendadas facilmente em fábricas resistências, permitindo uma rápida substituição quando necessário. No processo de preparação dos filamentos para futura aplicação na medicina regenerativa, optou-se pelo uso de polímeros biodegradáveis, mais especificamente o poli(ácido láctico) (PLA) como matriz, e a celulose bacteriana (CB) como carga, devido à notável propriedade mecânica do PLA, bem como à biocompatibilidade, interação celular e resistência mecânica da celulose bacteriana. Após a obtenção dos filamentos, foram impressos scaffolds de PLA/CB a partir da impressora 3D pela técnica de modelagem por deposição fundida (FDM) e caracterizados por Análise termogravimétrica (TGA), Calorimetria diferencial exploratória (DSC) e Espectroscopia de infravermelho (FTIR). A extrusora desenvolvida neste projeto demonstrou ser uma solução eficiente para os desafios encontrados nas extrusoras tradicionais, melhorando a homogeneidade dos materiais e evitando problemas como a queima precoce e aglutinamento de materiais durante a extrusão. Além disso, os filamentos apresentaram boa estabilidade térmica e diâmetro adequado para impressão 3D de scaffolds pela técnica FDM. Os filamentos e os scaffolds não apresentaram diferenças significativas nas propriedades



termogravimétricas indicando que a inovadora extrusora é uma excelente alternativa para a produção de filamentos utilizados como matéria-prima na medicina regenerativa.

Palavras-chave: Manufatura aditiva; Impressão 3D; Celulose bacteriana (CB); Ácido Polilático (PLA); Extrusora de filamento; Medicina Regenerativa; Engenharia tecidual.



ABSTRACT

Additive manufacturing, also known as 3D printing, is a three-dimensional layer-by-layer construction technology used to develop prototypes, both as models and functional parts, with low and fast production volume. It can employ various materials such as metals and polymers. In the context of this technology, filament extruders play an essential role by enabling the controlled extrusion of filaments used as raw material in manufacturing prototypes in regenerative medicine. However, some challenges are encountered with traditional extruders, such as material agglomeration during extrusion, premature burning, temperature control, and thermal shock. This project aims to address these challenges by developing an innovative desktop extruder. The extruder has an oversized direct current motor with a potentiometer to ensure accurate and efficient control. In the heating system, three independent levels of temperature control have been implemented to maximize the performance and versatility of the extruder. The resistors used can be easily ordered from resistor factories, allowing for quick replacement when needed. In the process of preparing the filaments for future application in regenerative medicine, we have chosen to use biodegradable polymers, specifically poly(lactic acid) (PLA) as the matrix and bacterial cellulose (BC) as the filler. This choice is based on the remarkable mechanical properties of PLA and the biocompatibility, cellular interaction, and mechanical strength of bacterial cellulose. After obtaining the filaments, PLA/CB scaffolds were 3D printed using the fused deposition modeling (FDM) technique and characterized by thermogravimetric analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), and Fourier-transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The extruder developed in this project has proven to be an efficient solution for the challenges encountered with traditional extruders, improving material homogeneity and preventing issues such as premature burning and material agglomeration during extrusion. Furthermore, the filaments exhibited good thermal stability and suitable diameter for 3D printing scaffolds by the FDM technique. The filaments and scaffolds showed no significant differences in thermogravimetric properties, indicating that the innovative extruder is an excellent alternative for producing filaments used as raw material in regenerative medicine.

Keywords: Additive manufacturing; 3D printing; Bacterial cellulose (BC); Polylactic Acid (PLA); Filament extruder; Regenerative Medicine; Tissue engineering.



LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Extrusora de rosca simples	13
Figura 2. Impressora 3D - Ender 3	13
Figura 3. Partes Extrusora.....	15
Figura 4. Representação dos estereoisômeros do ácido láctico. Fonte Avérous, 2008	16
Figura 5. Processo de produção do PLA, (1) policondensação do ácido láctico e (2) polimerização a partir da abertura do anel de um lactídeo (Jem & Tan, 2020).	17
Figura 6. Representação da estrutura química da celulose. Fonte: Barud 2006.	18
Figura 7. Extrusora.....	20
Figura 8. Motor de 30rpm	21
Figura 9. Resistências com 3 níveis de temperatura	21
Figura 10. Rosca Transportadora e Conduto.....	22
Figura 11. Geometria Bocal.....	22
Figura 12. Extrusora montada	22
Figura 13. Painel de Controle	23
Figura 14. Moagem	24
Figura 15. Parâmetros de Extrusão	24
Figura 16. Projeto Scaffold	25
Figura 17. Tela Ultimaker Cura®.....	25
Figura 18. Material extrudado.....	28
Figura 19. Medida Filamento.....	28
Figura 20. Scaffolds	29
Figura 21. Difratogramas de raios-X dos resíduos de celulose bacteriana (CB) sem micronização e micronizados em 10, 20 e 30 Hz.	30
Figura 22. Análise termogravimétrica (TGA) e derivada termogravimétrica (DTG) do resíduo de celulose bacteriana (CB).	32
Figura 23. Análise termogravimétrica (TGA) e derivada termogravimétrica (DTG) do resíduo de celulose bacteriana (CB) micronizado em 10Hz.	33
Figura 24. Análise termogravimétrica (TGA) e derivada termogravimétrica (DTG) do resíduo de CB micronizado em 20Hz.....	33
Figura 25. Análise termogravimétrica (TGA) e derivada termogravimétrica (DTG) do resíduo de celulose bacteriana (CB) micronizado em 30Hz.	34
Figura 26. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) do resíduo de celulose bacteriana (CB).....	34
Figura 27. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) do resíduo de celulose bacteriana (CB) micronizado em 10Hz.....	35
Figura 28. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) do resíduo de celulose bacteriana (CB) micronizado em 20Hz.....	35
Figura 29. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) do resíduo de celulose bacteriana (CB) micronizado em 30Hz.....	35
Figura 30. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do resíduo de celulose bacteriana (CB) e dos micronizados em 10, 20 e 30 Hz.	37
Figura 31. Microscopias eletrônica de varredura (MEV) dos resíduos de celulose: (A) sem micronização, (B) micronizados em 10 Hz, (C) micronizados em 20 Hz e (D) micronizados em 30 Hz.	37
Figura 32. Análise termogravimétrica (TGA) e derivada termogravimétrica (DTG) do PLA.....	38
Figura 33. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) do PLA	39
Figura 34. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do PLA	40
Figura 35. TGA DTG Material Extrudado.....	41
Figura 36. DSC Material Extrudado	42
Figura 37. FTIR Material Extrudado.....	43



Figura 38. TGA DTG Material Impresso	44
Figura 39. DSC Material Impresso	45
Figura 40. FTIR Material Impresso	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Índices de cristalinidade determinados pelos métodos de Segal e de deconvolução de picos para os resíduos de celulose bacteriana (CB) sem micronização e micronizados em 10, 20 e 30 Hz.	31
Tabela 2. Diâmetro médio dos resíduos de celulose bacteriana (CB) micronizados em 10, 20 e 30 Hz.	31
Tabela 3. Medidas de área superficial dos resíduos de CB micronizados em 10, 20 e 30 Hz.	32
Tabela 4. Tempo de escoamento e Grau de polimerização	36



SUMÁRIO

1.	Introdução.....	12
2.	Objetivos.....	14
2.1	Geral.....	14
2.2	Específicos	14
3.	Revisão Bibliográfica.....	14
3.1	Extrusora	14
3.2	Modelagem por fusão e Deposição (FDM)	15
3.3	Poli(ácido láctico) PLA.....	16
3.4	Microfibra de Celulose	18
4.	Justificativa	19
5.	Materiais e Métodos.....	19
5.1	Projeto Extrusora	19
5.1.1	Material.....	20
5.1.2	Acionamento da Rosca.....	20
5.1.3	Aquecimento.....	21
5.1.4	Rosca Transportadora.....	21
5.1.5	Bocal de Extrusão	22
5.2	Montagem Extrusora	22
5.3	Preparação das Blendas.....	23
5.4	Parâmetros de Extrusão	24
5.5	Projeto Scaffold	25
5.6	Parâmetros Impressão	25
5.7	Caracterizações.....	26
5.7.1	Espectroscopia de infravermelho (FTIR).....	26
5.7.2	Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG)	26
5.7.3	Difração de raio-X (DRX).....	26
5.7.4	Granulometria.....	27
5.7.5	Área superficial.....	27
5.7.6	Grau de polimerização (DP)	27
5.7.7	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	27
5.7.8	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	27
6.	Resultados e Discussões	27
6.1	Extrusão	27
6.2	Impressão.....	28
6.3	Caracterizações.....	29
6.3.1	Microfibra de Celulose	Erro! Indicador não definido.
6.3.2	Poli(ácido láctico)	38
6.3.3	Material Extrudado.....	40
6.3.4	Material Impresso	43
7.	Conclusões e Perspectivas	46
7.1	Conclusões.....	46
7.2	Perspectivas	47
8.	Referências Bibliográficas.....	48



1. Introdução

A impressão 3D é um processo de confecção de protótipos “personalizados”, onde se busca primeiramente a produção individual de requeridas peças, e não uma produção em alta escala. A impressão 3D distingue-se de outros meios de fabricação por não precisar de diversas etapas de produção e também por não precisar de um trabalho meticuloso na preparação de linhas de produção e maquinários. Para o início do processo de impressão é necessário à elaboração de um projeto confeccionado em programas do tipo CAD (*Computer Aided Design*; em português, “Projeto Assistido por Computador”). Há várias opções no mercado como, por exemplo, o INVENTOR® e o SOLIDWORK®. Em seguida à construção do projeto digital do protótipo, um arquivo em formato .STL é carregado na impressora 3D. Para o processo de fabricação por extrusão de filamento, é necessário utilizar um filamento padronizado.

Para o estudo de novos materiais é necessária à confecção de filamentos padronizados utilizáveis nas mais diversas impressoras disponíveis no mercado, e justamente por essa razão, o desafio maior deste trabalho consiste na produção de uma extrusora de filamento capaz de produção em escala laboratorial e com dimensões e propriedades físicas alinhadas a padrões comerciais com as mais diversas composições de materiais.

Como a extrusora a ser desenvolvida foi *desktop*, a mesma deverá contar com comandos simples, os quais deverão ser totalmente manipuláveis, como por exemplo, a rotação da rosca e a temperatura para fusão do material. Teoricamente, o desenvolvimento de uma extrusora em nível industrial é mais simples do que o desenvolvimento de uma extrusora *desktop*, pois, como já foi descrito anteriormente, a extrusora *desktop* deverá ser capaz de produzir filamentos com as mais diversas composições e tipos de materiais e, para isso, os componentes principais das seções de compressão e dosagem, bem como do cabeçote, deverão ser totalmente moldáveis, como esquematizado na Figura 1.

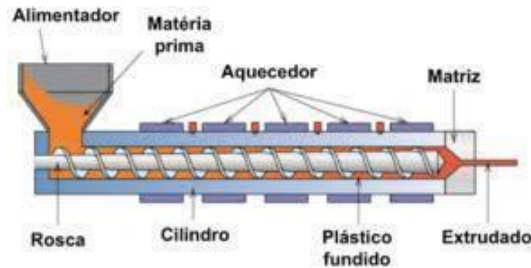


Figura 1. Extrusora de rosca simples

Aplicado com sucesso nas áreas biomédicas e de engenharia de tecidos, o poli(ácido lático) (PLA) - muito utilizado para a construção de *scaffolds* via impressão 3D, foi utilizado como matriz nos filamentos a serem produzidos.

Para sua utilização como carga, a celulose bacteriana (CB) por possuir elevado grau de polimerização, cristalinidade (70-80%), alto teor de água (até 99%), resistência física e mecânica, flexibilidade e elevada biocompatibilidade (H. S. Barud et al., 2011; Oliveira Barud et al., 2015), todas essas características fazem a CB ser um material muito útil para a construção de *scaffolds* para o crescimento celular.

O grande desafio de qualquer combinação de materiais utilizados como matriz e carga é a procura pela proporção “perfeita”, para a qual foi necessária a utilização da extrusora a ser produzida para esse fim.

Após a obtenção dos filamentos serão impressos *scaffolds* e corpos de provas para os mais diversos testes de análises com utilização da impressora 3D Ender 3, como apresentada na Figura 2.



Figura 2. Impressora 3D - Ender 3



2. Objetivos

2.1 Geral

Produção de extrusora desktop aplicável totalmente à medicina regenerativa para produção de filamentos a níveis laboratoriais, validando a extrusora com a produção e caracterização de filamentos e *scaffolds* PLA/CB.

2.2 Específicos

- I. Projeto e Produção de uma extrusora desktop totalmente adaptativa para testes laboratoriais;
- II. Caracterização dos materiais base: PLA e CB;
- III. Obtenção e caracterização de filamentos, com padrões comerciais, de PLA/CB (Filamento PLA; PLA/celulose 0,5; PLA/celulose 1; PLA/celulose 1,5);
- IV. Avaliação por ensaios mecânicos e biológicos de *scaffolds* produzidos por impressão 3D.

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Extrusora

O processo de extrusão tem por finalidade a transformação de um ou mais materiais em um filamento contínuo com geometria pré-definida. Esse processo pode ser realizado a elevadas temperaturas (extrusão a quente) ou mesmo à temperatura ambiente (extrusão a frio). Esse trabalho aborda a extrusão a quente com perfil do filamento pré-definido circular de 1,75mm, conforme filamentos comerciais utilizados no processo de impressão 3D (Zanini et al., 2021).

As extrusoras se dividem em 3 partes bem distintas (Figura 3): acionamento, rosca transportadora e bocal. O acionamento conta com comandos para que o operador possa controlar a rotação da rosca e a temperatura de extrusão. A rosca transportadora é composta por uma rosca geometricamente projetada para a fusão do material em altas temperaturas, enquanto o material se desloca por diversas zonas de temperatura previamente estipuladas. O bocal tem a função garantir a forma e a dimensão final do filamento, onde o material já fundido é forçado por uma abertura pré definida.

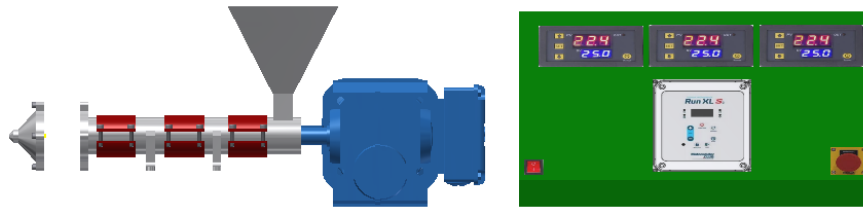


Figura 3. Partes Extrusora

Apesar do avanço de programas de simulações computacionais, o escoamento e fusão do material não é possível ser definido por este método, o que requer uma extrusora totalmente adaptativa e fácil controle para estudos de novos materiais (Lewandowski & Wilczyński, 2022).

A extrusora desktop consiste em justamente o fácil controle dos parâmetros de extrusão, permitindo ao pesquisador a obtenção de diferentes composições de material para o filamento a ser estudado, a busca desses filamentos requer a obtenção de diversos parâmetros como, por exemplo: dimensional, homogeneidade entre os materiais matriz e carga e a não degradação do material por temperaturas elevadas.

O controle dos parâmetros pode ser obtido através do diâmetro do bocal de extrusão, rotação da rosca transportadora e gradiente de temperatura de extrusão. Estes controles para uma extrusão laboratorial são obtidos em sua maior parte empiricamente, tendo base em alguns testes realizados anteriormente no material base, como o teste da Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC) o qual define a temperatura máxima de extrusão.

3.2 Modelagem por fusão e Deposição (FDM)

A impressão 3D permite a impressão de geometrias complexas, customização de produtos, impressão personalizada e redução de desperdício de material (Sadeghianmaryan et al., 2022) .

Um dos métodos mais comuns de impressão 3D é a modelagem por deposição fundida (FDM) que se baseia na adição de camada por camada de materiais poliméricos para formar o produto desejado. Neste processo, um filamento polimérico passa através de uma cabeça de extrusão aquecida e se deposita em um leito para a formação da peça (Torrado Perez et al., 2014).

A capacidade de impressão e a resistência dos produtos impressos dependem de uma boa adesão entre as camadas, esta capacidade requer que o material a ser



impresso, o filamento, esteja livre de impurezas e também que seja homogêneo, evitando que aglomerados obstruam a impressora ou causem pontos fracos no material impresso.

Os parâmetros de impressão consistem na velocidade de avanço do filamento, velocidade de deslocamento do cabeçote em função da mesa, temperatura de impressão e da mesa, espessura da camada. Com esses parâmetros os programas de controle de impressão, como o Ultimaker Cura®, fazem todo o processamento da impressão, restando ao operador apenas a definição dos parâmetros iniciais. O material que constitui o filamento é o principal responsável pela escolha dos parâmetros de impressão (Beca Figueiredo & Ignácio Giocondo Cesar, 2022).

3.3 Poli(ácido láctico) (PLA)

Poli(ácido láctico), é um poliéster alifático, semicristalino, biocompatível e biodegradável derivado do ácido láctico ou do ácido 2-hidroxi propiônico (Avérous, 2008). O PLA é geralmente obtido a partir da fermentação bacteriana de carboidratos derivados de plantações de milho, mandioca e batata (Singhvi et al., 2019). O ácido láctico é o constituinte básico do PLA e a quiralidade do carbono permite a formação de compostos enantiômeros destro (D) e levo (L) rotatórios tais como poli(L-ácido láctico) (PLLA), poli(D-ácido láctico)(PDLA) e poli(L-co-D-ácido láctico) (Figura 4).

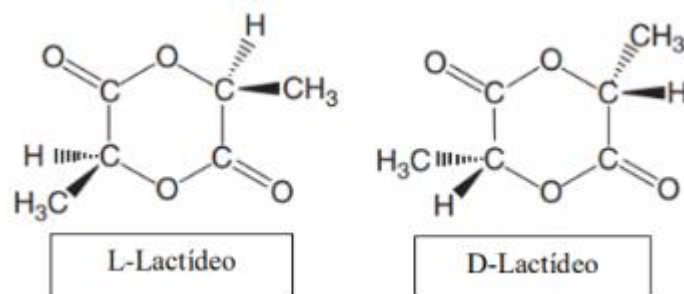


Figura 4. Representação dos estereoisômeros do ácido láctico. Fonte Avérous, 2008

O PLA pode ser sintetizado comercialmente através da policondensação direta do ácido láctico (Figura 5- 1) e a polimerização por abertura do lactídeo (Figura 5-2) (Jem & Tan, 2020).

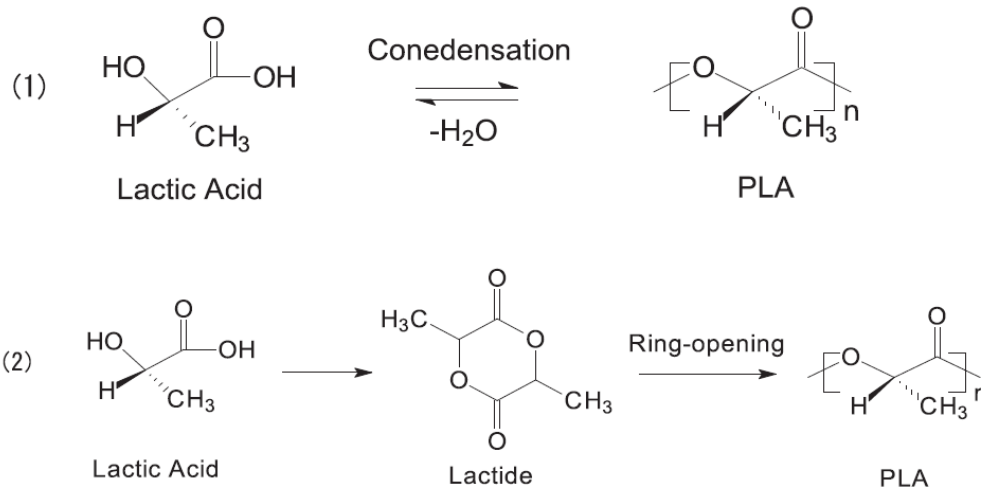


Figura 5. Processo de produção do PLA, (1) policondensação do ácido láctico e (2) polimerização a partir da abertura do anel de um lactídeo (Jem & Tan, 2020).

As propriedades do PLA são principalmente influenciadas pela quantidade relativa de cada estereoisômero presente na sua estrutura, massa molar, do tempo de têmpera e do tipo de processamento. Polímeros de PLA com composição majoritária de L-lactídeo (>90%) são considerados cristalinos. Por outro lado, uma redução na quantidade de isômero L na estrutura do PLA e um aumento da quantidade de isômero D promove uma redução na temperatura de fusão (T_m) e temperatura de transição vítrea (T_g) e, conseqüentemente, uma redução na cristalinidade do PLA e o aparecimento de regiões amorfas (de França et al., 2022).

O PLA possui resistência à tração, módulo e alongamento à rotura semelhante ao poliestireno (OS). Além disso, o PLA é facilmente hidrolisável no corpo humano degradando-se em uma molécula comumente produzida biologicamente – o ácido láctico. O PLA pode ser reciclado até 8 vezes e pode ser utilizado em composteiras como reaproveitamento final desse polímero. Dessa forma, o PLA vem sendo amplamente estudado para aplicações médicas como dispositivos para recuperação de fraturas, scaffolds, fios para sutura intradérmica e sistemas para liberação controlada de fármacos (Nurazzi et al., 2022).

O PLA possui temperatura de transição vítrea em torno de 55 °C e temperatura de fusão de 175 °C o que facilita a comercialização de filamentos de PLA para impressão 3D. Estudos relatam que acima de 200 °C, o PLA pode se degradar a partir de troca inter e intramolecular de éster, combinação de reações radiculares e eliminação cis produzindo acetaldeído, CO, CO₂ e ciclopropano. Geralmente, utiliza-



se uma temperatura de impressão entre 160 a 220 °C e uma temperatura da mesa de impressão em torno de 70 °C para a impressão 3D de PLA pela técnica FDM (L. Wang & Gardner, 2018).

No entanto, diversos estudos relataram algumas desvantagens de materiais à base de PLA puro impressos por FDM incluindo fragilidade, baixa estabilidade térmica, baixa cristalinidade, lenta cristalização e capacidade de estiramento limitada. Por outro lado, a funcionalidade do PLA pode ser melhorada a partir da introdução de aditivos como polissacarídeos, metais, fibras de carbono e outros para modular as propriedades do PLA, tais como viscosidade, tempo de degradação, condutividade térmica e elétrica (Santana et al., 2018).

3.4 Celulose

Celulose é um polissacarídeo composto por unidades de β -D-glicopiranosose unidas entre si por ligações β -1,4-glicosídicas (Forezi et al., 2022) (Figura 6). A celulose é o principal componente da parede celular vegetal e está associada a outros carboidratos como pectinas, glicoproteínas, hemicelulose e lignina. A celulose também pode ser obtida a partir de algas marinhas, animais marinhos, musgos e bactérias (Barud, 2006).

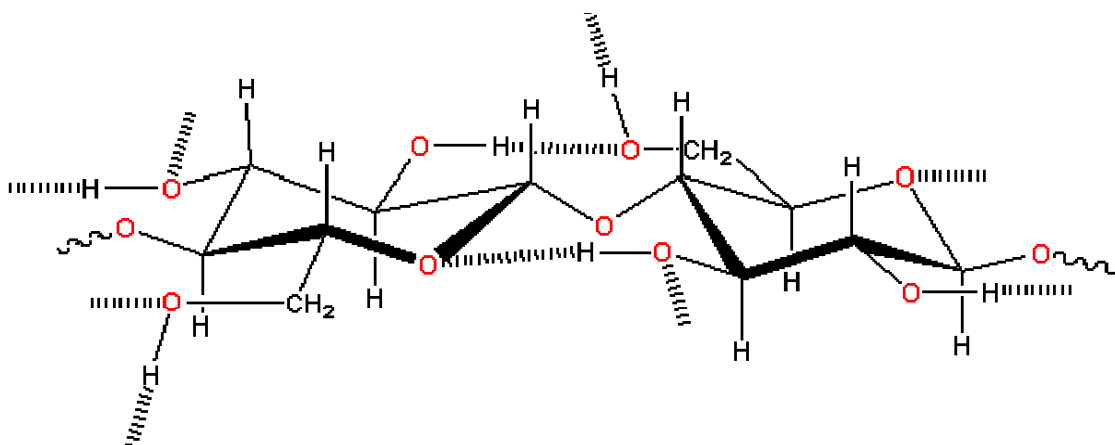


Figura 6. Representação da estrutura química da celulose. Fonte: Barud 2006.

A celulose bacteriana (CB) pode ser produzida a partir de diferentes bactérias Gram-negativas e Gram-positivas, como as do gênero *Acetobacter*, *Rhizobium*, *Agrobacterium*, *Salmonella alcaligenes* e *Sarcina ventriculi* (J. Wang et al., 2019). A CB possui grande destaque em relação às celulosas obtidas a partir de outras fontes



devido ao seu elevado grau de polimerização, de pureza, cristalinidade (75-80%), teor de água, elevada biocompatibilidade, resistência mecânica e física (Singhania et al., 2022). Diante dessas características, a CB possui grande potencial para a preparação de scaffolds para a engenharia de tecidos (Liu et al., 2020).

No entanto, a CB possui baixa absorção pelo corpo e forma uma malha densa que limita a adesão e o crescimento celular. A aplicabilidade da CB também é limitada devido ao baixo rendimento do processo produtivo tornando-se um material comercialmente oneroso. Uma das alternativas para superar essas limitações é a preparação de materiais compósitos, permitindo com que as propriedades individuais de cada material se complementam. Barud et al. (2011) utilizaram CB na preparação de compósitos e obtiveram compósitos com maior resistência à tração, alongamento até a ruptura e módulo de Young quando comparados com os polímeros isolados.

Neste contexto, resíduos de CB podem ser utilizados como adição de carga de reforço para a preparação de materiais à base de PLA. Além disso, pode-se utilizar resíduos de CB, produzidos para outros fins, como uma estratégia de Economia Circular. Essa abordagem pode atender os pré-requisitos de sustentabilidade a partir da reutilização de materiais à base de CB além de sua obtenção por fontes de energia renováveis em todo o processo.

4. Justificativa

O projeto tem como base principalmente a produção da extrusora *desktop* para auxiliar na produção de filamentos biotecnológicos, sendo que a extrusora foi testada dentro do próprio projeto com a produção e caracterização de filamentos, com padrões comerciais, de PLA/CB. Sendo que atualmente não é conhecido no mercado nenhuma extrusora *desktop* capaz de ser totalmente versátil para uso em laboratório, principalmente para uso na área de biotecnologia, onde os parâmetros são extremamente complexos e variáveis.

5. Materiais e Métodos

5.1 Projeto Extrusora

A extrusora (Figura 7) tem o seu projeto pensado na aplicação na medicina regenerativa e ser uma extrusora para produção de filamentos com diversas



composições de material matriz e carga. Dessa forma, vários parâmetros no projeto foram analisados.

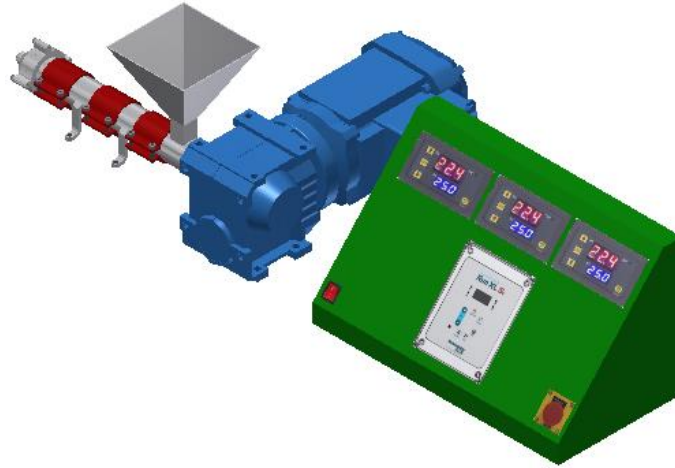


Figura 7. Extrusora

5.1.1 Material

Por se tratar de uma extrusora voltada à medicina regenerativa, o material a ser extrusado deverá apenas ter contato com peças produzidas em material inerte. Nos pontos em que houver contato com o material a ser extrudado, a extrusora foi constituída por aço inox por ser um dos materiais amplamente utilizados para esse fim (Pires et al., 2015). Além de ser um material inerte, o aço inox é de fácil usinagem facilitando assim a produção das peças da extrusora.

5.1.2 Acionamento da Rosca

A extrusora foi desenvolvida como um equipamento desktop. Um dos parâmetros que mais pode variar em um processo de extrusão é a rotação da rosca. Diante dessa limitação, a extrusora deverá contar com uma gama de escolha de rotação da rosca, sem a perda de torque, o que poderia gerar aglutinamento do material a ser extrusado. Geralmente, a maneira mais usual de variação de rotação de um motor de corrente alternada é o inversor de frequência, o que garante a variação da rotação do motor sem a perda do torque.

O motorreductor superdimensionado de corrente contínua 24V, 50Nm de 30rpm (Figura 8), com a utilização do potenciômetro poderá ser utilizado rotações de 0 a 30rpm, selecionáveis através de potenciômetro no quadro de comando.



Figura 8. Motor de 30rpm

5.1.3 Aquecimento

Para facilitar a fusão do material, a extrusora contará com um aquecimento de 3 níveis independentes de controle de temperatura (Figura 9). Esse controle contribui para evitar o choque térmico, a queima precoce do material e facilitando, também, a extrusão final, a qual deve ser realizada com temperatura um pouco mais baixa do que a temperatura de DSC do material.

As resistências de 300W e diâmetro interno de 42mm são produzidas em série e são facilmente encomendadas em fábricas de resistências.

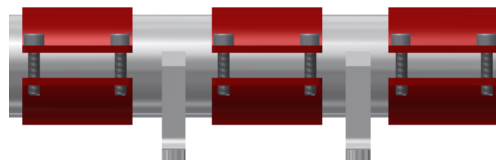


Figura 9. Resistências com 3 níveis de temperatura

5.1.4 Rosca Transportadora

A rosca transportadora é projetada justamente para a extrusão de materiais diversos, já que o canal da rosca possui uma dimensão de aproximadamente 10mm x 10mm com passo de 20mm, podendo receber material granular de até 8mm, ou mesmo misturas de materiais em pó. O transporte foi pelo conduto com parede de apenas 2mm, facilitando o controle do aquecimento do material a ser extrudado (Figura 10).

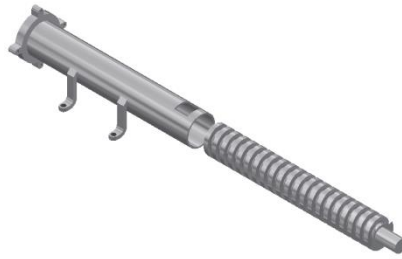


Figura 10. Rosca Transportadora e Conduto

5.1.5 Bocal de Extrusão

Para que o filamento tenha o diâmetro comercial de 1,75mm, e que a extrusora possa receber diversos tipos de material, o bocal é facilmente trocado entre bocais de 1,50mm, 1,75mm e 2,00mm.

Contudo o bocal possui a geometria interna (Figura 11) voltada a facilitar o fluxo do material fundido, resfriando lentamente para que na saída da extrusora se mantenha o dimensional pré-estabelecido.

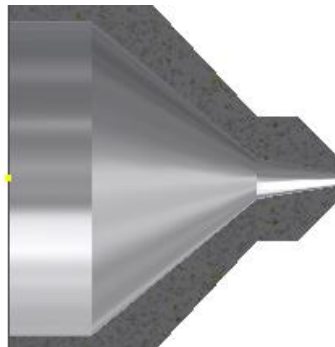


Figura 11. Geometria Bocal

5.2 Montagem Extrusora

Conforme projeto, a extrusora foi montada (Figura 12) com vários recursos de segurança e controle:



Figura 12. Extrusora montada



1. Tensão de comando elétrico de 24 volts, evitando assim problemas de descargas elétricas para os usuários;
2. Botão de emergência no qual, quando acionado, a corrente elétrica do equipamento é cortada, evitando acidentes;
3. As 3 etapas de aquecimento são facilmente controlada através de controle térmicos encontrados na maioria dos equipamentos de laboratórios, como estufas e autoclaves;
4. Acionamento da rosca transportadora é controlada por potenciômetro, indicando a porcentagem de RPM, considerando 100% como 30rpm;
5. Painel minimizado (Figura 13), para fácil controle de todos os parâmetros.



Figura 13. Painel de Controle

5.3 Preparação das Blendas

O PLA em pellet foi moído em moinho de bola (Figura 14) por 1 hora, sendo agitado manualmente a cada 20 minutos.

Na preparação das blendas de PLA/CB 0,5% e PLA/CB 1%, a celulose foi adicionada no moinho após 1 hora de moagem do PLA e manteve a moagem por mais 7 minutos, garantindo assim uma boa homogeneização já na etapa de moagem.

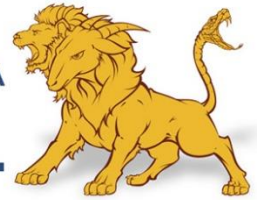


Figura 14. Moagem

5.4 Parâmetros de Extrusão

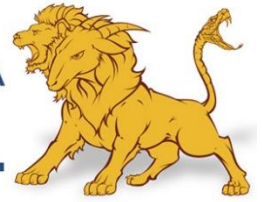
Após vários testes com diversas temperaturas e RPMs, foi identificado os parâmetros de extrusão (Figura 15):

1. RPM: 15rpm, 50% na leitura do potenciômetro;
2. Temperatura fase 1: 50°C, como há uma interação de temperaturas, a temperatura real se fixou em ~70°C;
3. Temperatura fase 2: 190°C, temperatura de fusão do material;
4. Temperatura fase 3: 170°C, temperatura de extrusão do material.



Figura 15. Parâmetros de Extrusão

A extrusão foi realizada com o PLA 100%, PLA/CB 0,5% e PLA/CB 1%, mantendo os mesmos parâmetros para as 3 blendas.



5.5 Projeto Scaffold

O scaffold projetado (Figura 16) para impressão foi modelado no programa INVENTOR® com Ø12mm e altura de 6mm, poros de 0,6mm e paredes de 0,6mm.

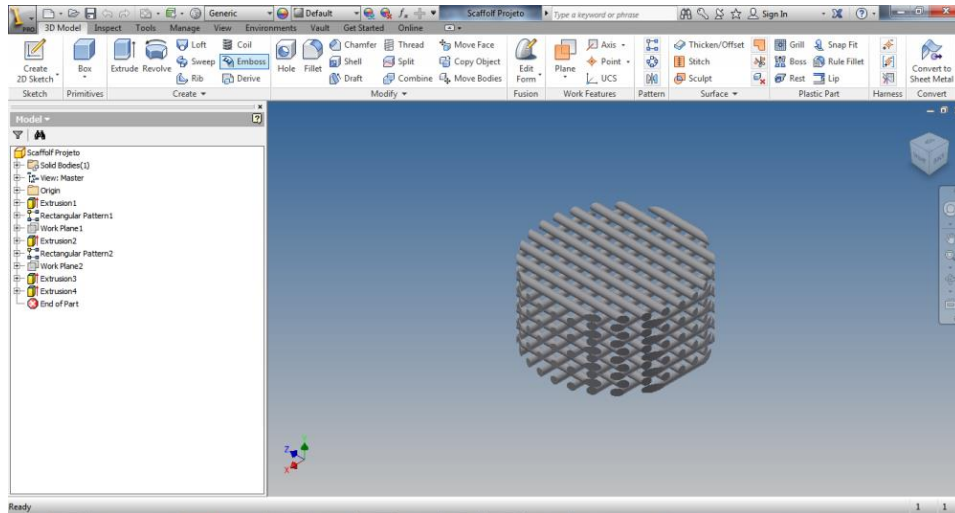


Figura 16. Projeto Scaffold

5.6 Parâmetros Impressão

Os parâmetros de Impressão foram inseridos no programa Ultimaker Cura® (Figura 17) e, em seguida, foram enviados para a Impressora 3D.

1. 100% de preenchimento;
2. Temperatura de Fusão: 180°C;
3. Temperatura da mesa de impressão: 50°C;
4. Espessura da camada: 0,2mm;
5. Velocidade de Impressão: 50mm/s.

Os parâmetros foram utilizados para as 3 blendas de filamentos.

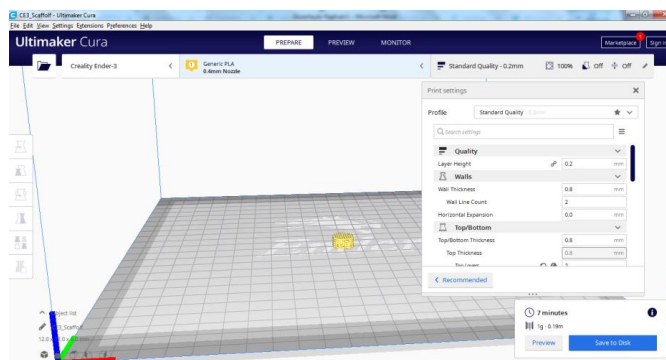


Figura 17. Tela Ultimaker Cura®



5.7 Caracterizações

5.7.1 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Realizou-se a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier modo de reflexão total atenuada (FTIR-ATR) das amostras moídas e do resíduo utilizando um espectrofotômetro Bruker-Vertex 70. Obteve-se o espectro utilizando 64 varreduras de 4500 a 450 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} .

5.7.2 Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG)

As análises térmicas, análise termogravimétrica (TGA), derivada termogravimétrica (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas utilizando o equipamento SDT Q600 da TA Instruments. As amostras foram aquecidas em um cadinho de alumina de 30 a 600 $^{\circ}\text{C}$, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100 mL/min e taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

5.7.3 Difração de raios-X (DRX)

Realizou-se a difração de raio-X (DRX) utilizando um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000, operando a uma potência de 40 kV com 40 mA de corrente e radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54148 \text{ \AA}$), no intervalo angular de 2θ de 5 a 40 $^{\circ}$, velocidade de varredura de 2 $^{\circ}/\text{min}$ e passo angular de 0,02 $^{\circ}$. A partir dos difratogramas obtidos utilizou-se os métodos de Segal e de deconvolução de picos para determinar e analisar a influência da micronização nos índices de cristalinidade (ICr).

A Equação utilizada para o método de Segal é dada por:

$$\text{ICr} = \frac{(I_{200} - I_{am})}{I_{200}}$$

na qual ICr expressa o índice de cristalinidade relativo, I_{200} é a intensidade máxima (em unidades arbitrárias) do pico referente ao plano (200) e I_{am} é a intensidade de difração nas mesmas unidades em $2\theta = 18^{\circ}$.

Para determinar a porção cristalina utilizando a deconvolução de picos utilizou-se a função pseudovoight 1. Através dessa função é possível determinar os picos referentes à porção cristalina e à porção amorfa e suas respectivas participações na curva acumulativa.



5.7.4 Granulometria

Determinou-se a granulometria dos micronizados utilizando o analisador do tamanho de partículas PSA 1190 LD da Anton-Paar.

5.7.5 Área superficial

A área superficial dos micronizados foi determinada através do método B.E.T. utilizando o analisador de área superficial e tamanhos de poros NOVAtouch da Anton-Paar com nitrogênio como adsorbato.

5.7.6 Grau de polimerização (DP)

O grau de polimerização da celulose (DP) foi determinado aplicando os procedimentos da norma TAPPI T 230om-94: *Viscosity of pulp (capillary viscometer method)* (2013) utilizando o viscosímetro tipo Cannon-Fenske transparente nº150. Realizou-se as medições dos tempos em triplicata e a média obtida foi utilizada para calcular o grau de polimerização seguindo os cálculos apresentados por Andritsou et al. (2018).

5.7.7 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Realizou-se a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier modo de reflexão total atenuada (FTIR-ATR) das amostras moídas e do resíduo utilizando um espectrofotômetro Bruker-Vertex 70. Obteve-se o espectro utilizando 64 varreduras de 4500 a 450 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} .

5.7.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As microscopias eletrônicas de varredura (MEV) foram obtidas utilizando o microscópio da JEOL, modelo 7500F, com aceleração de voltagem de 2,00 kV. Os micronizados foram fixados em um suporte de cobre com fita adesiva dupla face de carbono e recobertos com carbono.

6. Resultados e Discussões

6.1 Extrusão

A extrusão do material (Figura 18) ocorreu conforme o esperado, seguindo os parâmetros pré-estabelecidos.

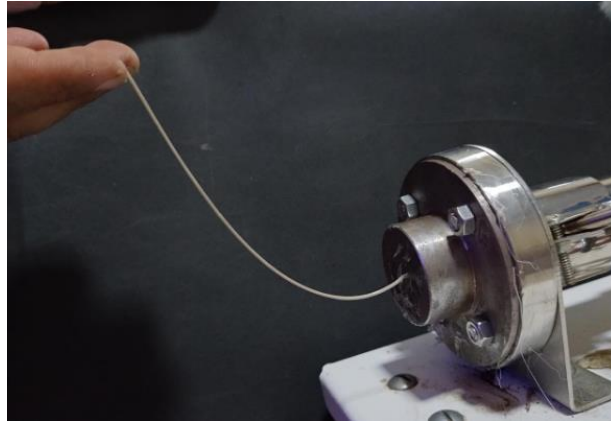


Figura 18. Material extrudado (em destaque filamento obtido na extrusora desktop)

Foi observado uma boa homogeneização do material compósito devido ao comprimento da rosca transportadora e ao seu pequeno passo, apenas de 20mm, com isso o material tem tempo para a homogeneização.

O bocal utilizado com furação de 1,7mm, sendo extrudado filamentos de 1,7mm a 1,8mm (Figura 19), considerando que o as impressoras 3D comerciais utilizam filamentos de 1,75mm o diâmetro final é totalmente aceitável.



Figura 19. Medida Filamento (equipamento paquímetro)

6.2 Impressão

A impressão do scaffold (Figura 20) foi realizada utilizando as blendas de PLA 100%, PLA/CB 0,5% e PLA/CB 1%, utilizando os mesmos parâmetros.



Figura 20. Scaffolds de PLA obtidos por manufatura aditiva

6.3 Caracterizações

6.3.1 Celulose micronizada

6.3.1.1 Difração de raios-X (DRX)

A estrutura cristalina da CB sem micronização e micronizados em 10, 20 e 30 Hz foi investigada pelo ensaio de difração de raios-X (Figura 21). Nos difratogramas das amostras CB 10 Hz, CB 20 Hz e resíduos CB foram encontrados picos nos ângulos $2\theta = 14,5^\circ$ e $22,5^\circ$ que são característicos de celulose I. A celulose I consiste de uma mistura de duas formas cristalinas, $I\alpha$ e $I\beta$. A celulose $I\alpha$ (triclínica) é predominante em bactérias e algas, enquanto que celulose $I\beta$ é predominantemente encontrada em celulose vegetal. De acordo com a orientação atômica, a celulose pode ter diferentes classificações. Arranjos paralelos e antiparalelos são característicos de celulose I e II, respectivamente. A celulose tipo I pode ser convertida em celulose tipo II quando ocorre a quebra de ligações intermoleculares formando-se um material polimorfo. (Peter, 2021)

Geralmente, a micronização em moinho de bolas é realizada para reduzir o IC_r da celulose devido a quebra de ligações de hidrogênio responsáveis pelas ligações intra e intermoleculares da estrutura cristalina da CB. Este fato pode ser verificado pela redução nas intensidades, principalmente no ângulo $2\theta = 14,5^\circ$ com o aumento da frequência.

O IC_r foi calculado a partir dos métodos de Segal e de deconvolução de picos (Tabela 1) (Huang et al., 2019). De acordo com os valores de IC_r , calculados a partir dos métodos de Segal e de deconvolução de picos (Tabela 1), foi possível observar



que o método de Segal forneceu maiores valores de IC_r quando comparado com o método de deconvolução de picos, exceto pelo IC_r do CB micronizado em 30 Hz.

O método de Segal considera apenas as alturas dos picos nos difratogramas tornando-se de grande valia para comparar diferenças relativas entre amostras, porém não deve ser utilizado como um método para estimar a quantidade de material amorfo e cristalino. Além disso, a área sob os picos deve ser avaliada porque a intensidade atribuída a um material amorfo pode estar relacionado à sobreposição de picos largos de pequenos cristalitos. Por outro lado, o método de deconvolução é considerado um dos métodos mais precisos em relação ao método de Segal para a determinação do IC_r . No entanto, esse método não é ideal para materiais que apresentam picos amplos e sobrepostos (Huang et al., 2019).

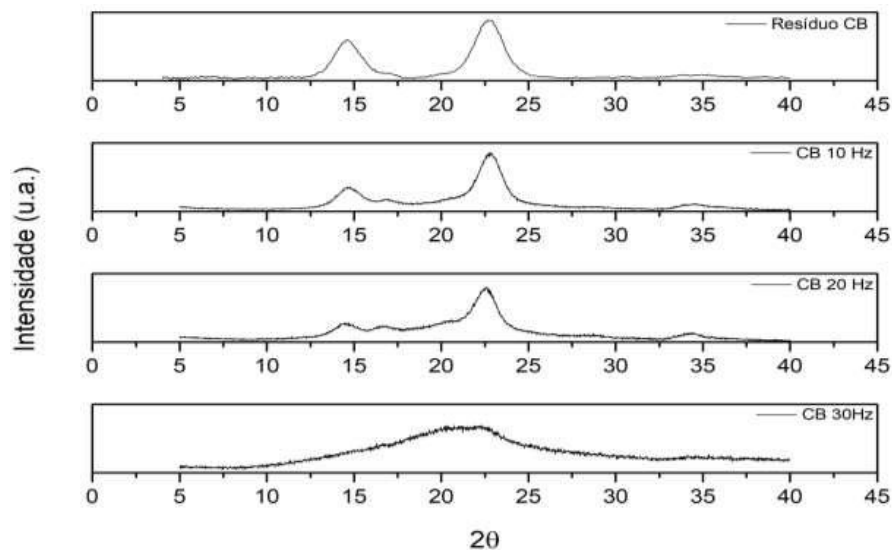


Figura 21. Difratogramas de raios-X dos resíduos de celulose bacteriana (CB) sem micronização e micronizados em 10, 20 e 30 Hz.

Método	Resíduo	CB 10 Hz	CB 20 Hz	CB 30 Hz
Segal	0,99	0,89	0,81	0,27
Deconvolução	0,99	0,80	0,69	0,32



Tabela 1. Índices de cristalinidade determinados pelos métodos de Segal e de deconvolução de picos para os resíduos de celulose bacteriana (CB) sem micronização e micronizados em 10, 20 e 30 Hz.

6.3.1.2 Granulometria

Os valores de granulometria dos micronizados de CB (Tabela 2) foram determinados a partir de um analisador do tamanho de partículas. Nota-se que o diâmetro médio de 90% do micronizados (D90) reduziu de $276,1 \pm 87,5$ para $74,9 \pm 24,4$ com o aumento da frequência de 10 Hz para 30 Hz. Além disso, maiores desvios padrão de medidas foram observados para CB micronizados em menores frequências. Esse fato está relacionado com uma possível agregação dos particulados com a redução de tamanho à medida que ocorre um aumento da porção amorfo da CB, efeito observado pelo DRX.

Amostra	Diâmetro médio (μm)		
	D10	D50	D90
10 Hz	$33,3 \pm 6,4$	$109,9 \pm 18,6$	$276,1 \pm 87,5$
20 Hz	$7,8 \pm 0,7$	$53,6 \pm 3,5$	$123,8 \pm 12,7$
30 Hz	$6,4 \pm 1,8$	$41,5 \pm 12,6$	$74,9 \pm 24,4$

Tabela 2. Diâmetro médio dos resíduos de celulose bacteriana (CB) micronizados em 10, 20 e 30 Hz.

6.3.1.3 Área Superficial

Medidas de área superficial de CB micronizados em 10, 20 e 30 Hz estão ilustradas na Tabela 3. Nota-se um menor valor de área superficial de CB micronizado em 30 Hz quando comparado com as outras amostras. Esse fato também indica a formação de agregados com a redução do tamanho das partículas, efeito observado por DRX e granulometria.

Amostra	Área Superficial (m^2/g)
10 Hz	1,47
20 Hz	1,59
30Hz	1,20



Tabela 3. Medidas de área superficial dos resíduos de CB micronizados em 10, 20 e 30 Hz.

6.3.1.4 Análise termogravimétrica (TGA) e derivada termogravimétrica (DTG)

Curvas termogravimétricas (TGA e DTG) das amostras de CB são ilustradas nas Figuras 22-25. O perfil de degradação de todas as amostras de CB mostraram a ocorrência de dois eventos significativos de perda de massa. No primeiro evento térmico (50-150 °C) ocorre uma perda de massa de aproximadamente 5% atribuída à vaporização de água absorvida. No segundo evento térmico (entre 250 e 400 °C), uma perda de massa de 75% foi associada à despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosídicas seguida pela degradação de resíduos carbonáceos.

Após a micronização da CB foi observado uma redução nas temperaturas de decomposição de início (T_{onset}) e de fim (T_{offset}) da inflexão da TG. Além disso, um aumento da frequência de 10 Hz para 30 Hz levou a uma redução na temperatura de degradação máxima de 340 °C para 330 °C. As cadeias de CB são despolimerizadas e amorfizadas no processo de micronização quebrando as ligações de hidrogênio levando a um aumento da entropia do sistema e uma redução nas temperaturas de decomposição (Huang et al., 2019).

Portanto, o resultado da termogravimetria indicou que a CB possui estabilidade térmica suficiente para suportar o processamento na temperatura de trabalho do PLA.

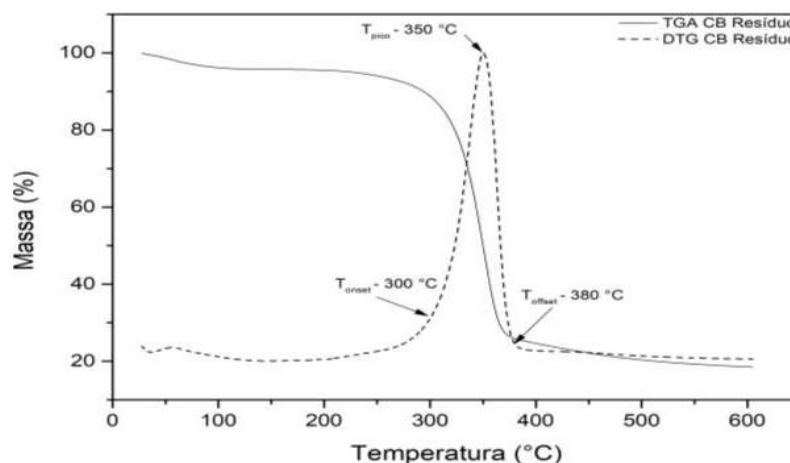


Figura 22. Análise termogravimétrica (TGA) e derivada termogravimétrica (DTG) do resíduo de celulose bacteriana (CB).

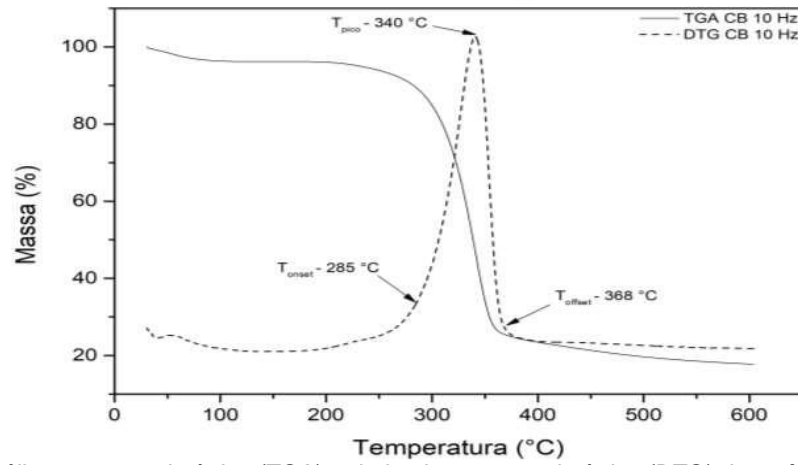
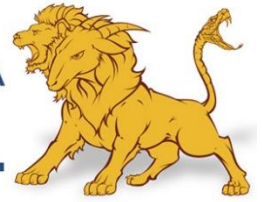


Figura 23. Análise termogravimétrica (TGA) e derivada termogravimétrica (DTG) do resíduo de celulose bacteriana (CB) micronizado em 10Hz.

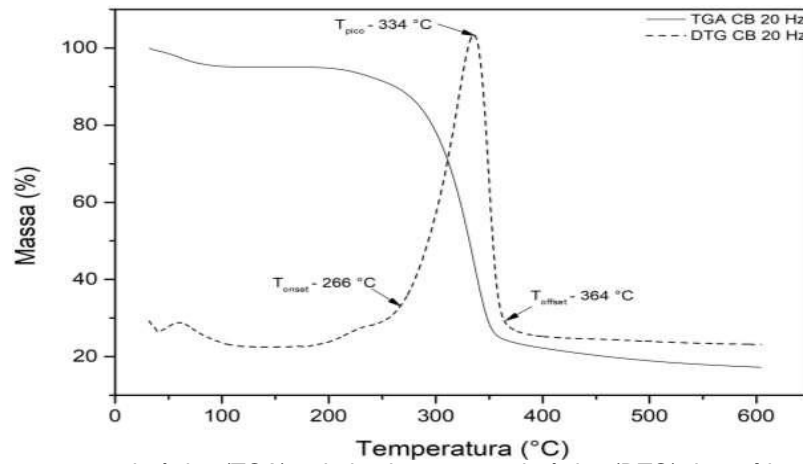


Figura 24. Análise termogravimétrica (TGA) e derivada termogravimétrica (DTG) do resíduo de CB micronizado em 20Hz.

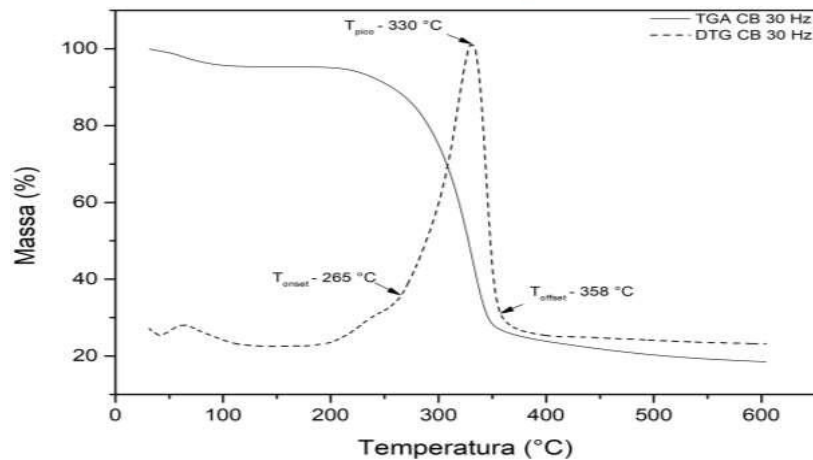


Figura 25. Análise termogravimétrica (TGA) e derivada termogravimétrica (DTG) do resíduo de celulose bacteriana (CB) micronizado em 30Hz.

6.3.1.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Curvas de DSC das amostras de CB são apresentadas nas Figuras 26 a 29. Nota-se dois eventos térmicos assim como nas análises de TGA e DTG. No primeiro evento, observa-se um pico endotérmico em aproximadamente 70 °C atribuído à desidratação da CB resultando na formação da ligação de éter entre as cadeias. O segundo evento corresponde a um pico exotérmico em aproximadamente 365 °C referente à decomposição da unidade de anidroglicose e formação de CO₂ e CO (H. da S. Barud, 2006).

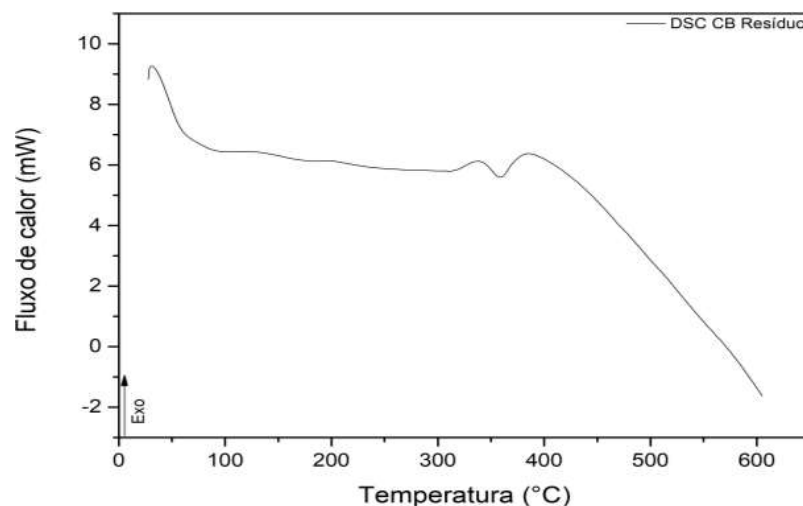


Figura 26. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) do resíduo de celulose bacteriana (CB).

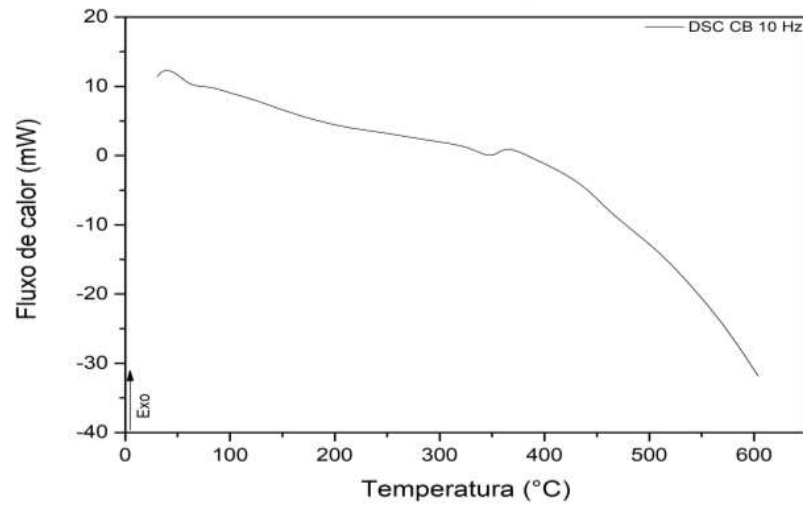


Figura 27. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) do resíduo de celulose bacteriana (CB) micronizado em 10Hz.

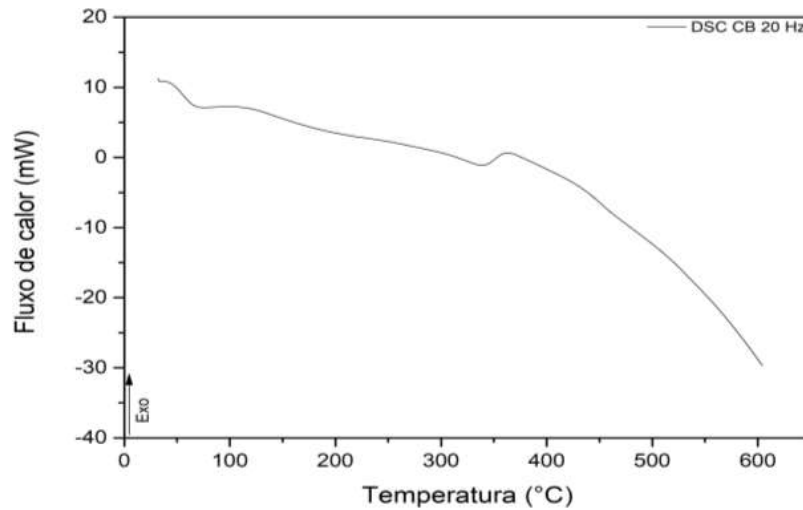


Figura 28. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) do resíduo de celulose bacteriana (CB) micronizado em 20Hz.

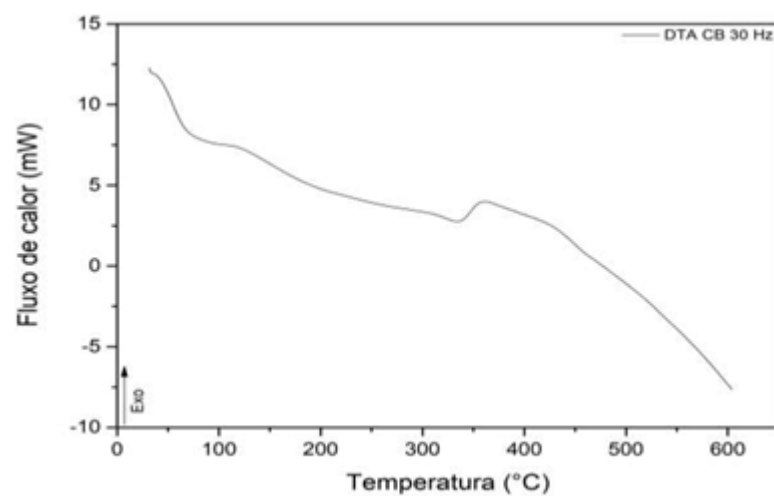


Figura 29. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) do resíduo de celulose bacteriana (CB) micronizado em 30Hz.



6.3.1.6 Grau de polimerização

O grau de polimerização do resíduo de CB e dos micronizados em 10, 20 e 30 Hz está apresentado na Tabela 4. O aumento da frequência utilizada para micronizar a CB proporcionou uma redução no grau de polimerização.

Estudos realizados por ANDRITSOU et al (2018) relataram um grau de polimerização de 1620 para CB, valor muito próximo ao obtido nas análises realizadas no presente trabalho (1576) indicando que este método é reproduzível e confiável.

Amostra	Tempo de escoamento (s)	Grau de polimerização
Solvente + água	31	-
Resíduos	977	1576
CB 10 HZ	798	1387
CB 20 HZ	380	845
CB 30 Hz	83	207

Tabela 4. Tempo de escoamento e Grau de polimerização

6.3.1.7 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Espectros vibracionais na região do infravermelho do resíduo de CB e dos micronizados são ilustrados na (Figura 30). As principais bandas características da CB são 3300 cm^{-1} – estiramento OH; 2880 cm^{-1} – estiramento CH de alcanos e estiramento assimétrico CH_2 ; 1645 cm^{-1} – deformação OH; 1420 cm^{-1} – deformação CH_2 ; 1370 cm^{-1} – deformação OH; e 1140-1015 cm^{-1} – deformação CO (Barud, 2010).

Nota-se que o aumento da frequência utilizada para micronizar a CB proporcionou uma redução na intensidade da banda em 1119 cm^{-1} (atribuída ao alongamento simétrico para ligação glicosídica β -1,4), indicando a ocorrência de quebra das ligações intercadeias da CB no processo de micronização (Huang et al., 2019).

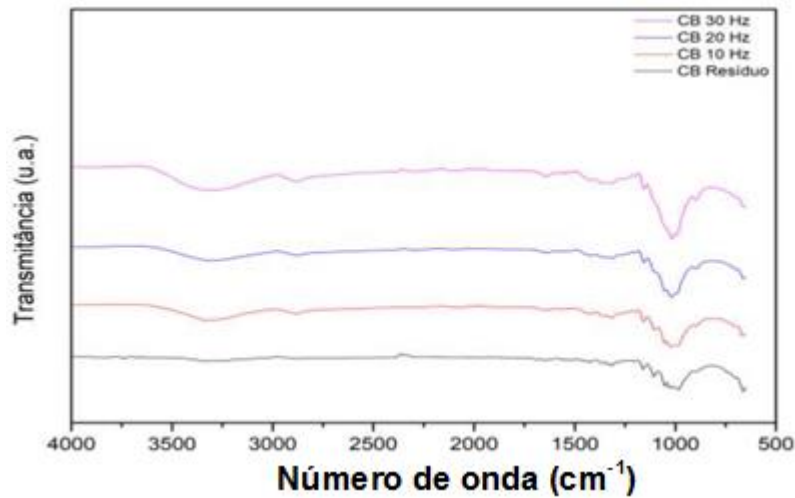


Figura 30. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do resíduo de celulose bacteriana (CB) e dos micronizados em 10, 20 e 30 Hz.

6.3.1.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O diâmetro médio das fibras de CB foi determinado a partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 31). De acordo com as imagens, foi observado um diâmetro médio das fibras de CB de aproximadamente 11 μm . O aumento da frequência de moagem da CB promoveu a formação de aglomerados e uma maior exposição da região amorfa da CB.

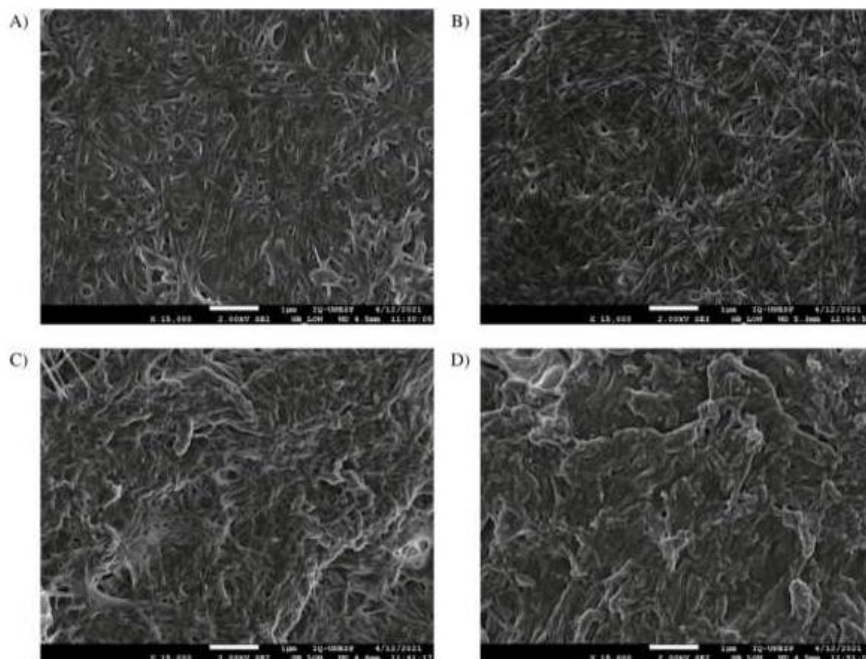


Figura 31. Microscopias eletrônica de varredura (MEV) dos resíduos de celulose: (A) sem micronização, (B) micronizados em 10 Hz, (C) micronizados em 20 Hz e (D) micronizados em 30 Hz.



6.3.2 Poli(ácido láctico)

6.3.2.1 Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG)

Curvas termogravimétricas (TGA e DTG) de pellets de PLA são apresentadas nas Figura 32. O perfil de degradação do PLA mostrou um evento de perda de massa com uma temperatura inicial (T_{onset}) de aproximadamente 302 °C e final (T_{offset}) em 383 °C. A temperatura onde a velocidade de degradação é máxima foi constatada em 358 °C com uma perda de massa de aproximadamente 98,5%. Durante o processo de degradação térmica do PLA ocorrem reações de cisão da cadeia principal a partir de hidrólise, degradação oxidativa e transesterificação formando acetaldeído e monômero de lactídeo como produtos principais do processo de degradação térmica. Além disso, monóxido de carbono e dióxido de carbono são produzidos devido à decomposição dependente de um éster iniciado pela extremidade hidroxila e homólise da cadeia (Zou et al., 2009).

De acordo com os resultados obtidos, o PLA possui elevada estabilidade térmica para ser processado até 300 °C.

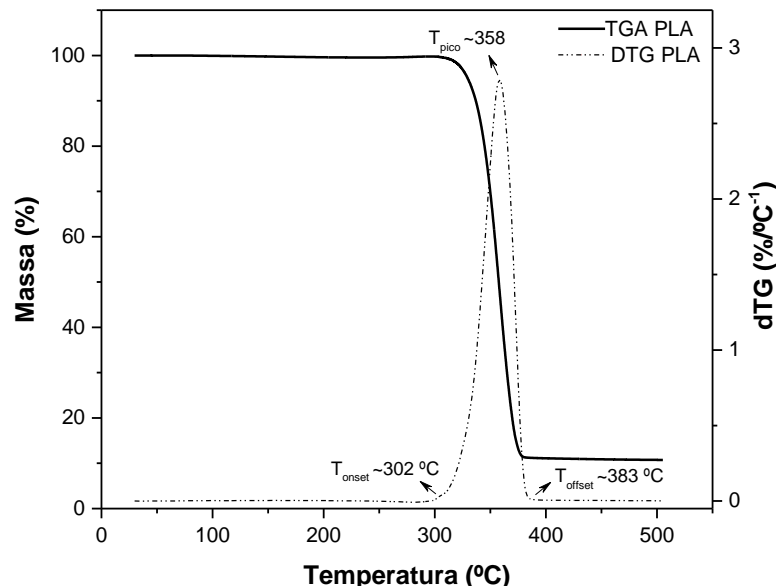


Figura 32. Análise termogravimétrica (TGA) e derivada termogravimétrica (DTG) do PLA

6.3.2.2 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

Curvas de DSC do PLA são apresentadas na Figura 33. No termograma do PLA observaram-se quatro eventos: a transição vítrea (t_g) em 76,7 °C, um evento



exotérmico (cristalização) em 107,3 °C e por fim, a temperatura de fusão cristalina em 178,2 e 366,3 °C. O evento exotérmico do PLA representa uma taxa de cristalização a frio, com ganho de calor sem mudança de fase, durante a sua Tg. A energia é liberada com o aumento de temperatura, ocorrendo uma reorganização em sua estrutura até a fusão do PLA (L. Wang & Gardner, 2018).

De acordo com a primeira temperatura de fusão cristalina de 178,2°C, foi definido que esta temperatura foi utilizada como parâmetro para extrusão do material.

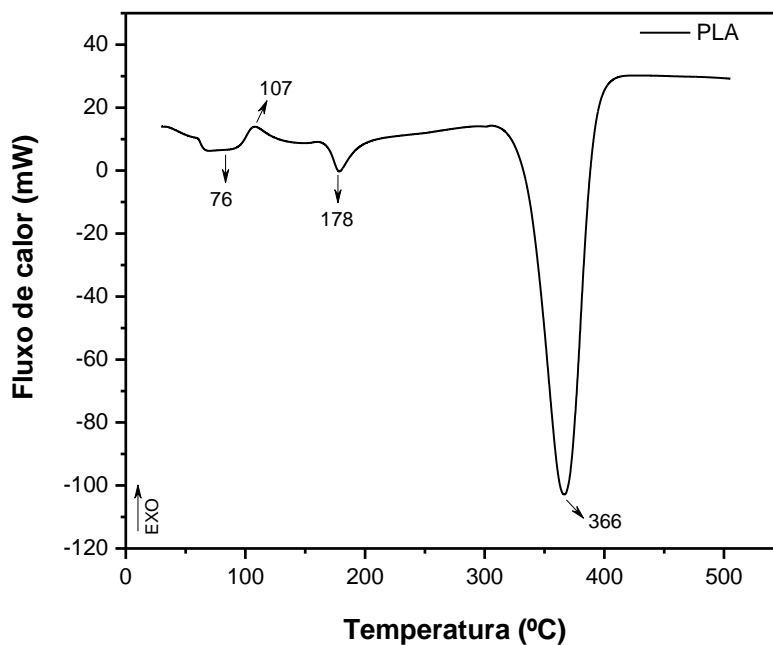


Figura 33. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) do PLA

6.3.2.3 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

O espectro de FTIR do PLA é apresentado na Figura 34. As bandas em 2995 e 2945 cm^{-1} correspondem ao estiramento assimétrico e simétrico C-H do grupo CH_3 , respectivamente. A banda em 1745 cm^{-1} refere-se ao estiramento C=O no grupo $-\text{CO}-\text{O}-$ e a banda em 1181 cm^{-1} é atribuída ao estiramento $-\text{CH}-\text{O}-$. As bandas em 1452 e 1369 cm^{-1} correspondem às deformações angulares assimétricas e simétricas C-H do grupo CH_3 (Cuiffo et al., 2017). As bandas em 1181 e 1080 e 1021 cm^{-1} correspondem ao estiramento $-\text{C}-\text{O}$ no grupo $-\text{CO}-\text{O}-$ (Hergelová et al., 2015).

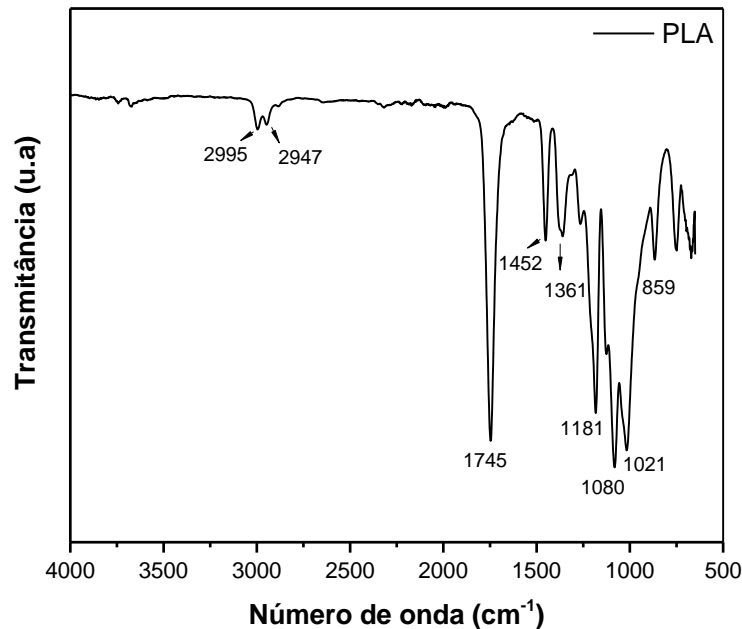


Figura 34. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do PLA

6.3.3 Material Extrudado

6.3.3.1 Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG)

As curvas termogravimétricas (TGA e DTG) do material extrudado com blendas de PLA/CB 0,5% e PLA/CB 1% (Figura 35), apresentaram um perfil de degradação térmica semelhante ao observado nos pellets, conforme mostrado na Figura 32. As temperaturas iniciais de degradação térmica foram ligeiramente mais altas para as blendas contendo CB, com valores de temperatura inicial (T_{onset}) de 272°C (PLA 100%) e 282°C (blendas de PLA/CB 0,5% e 1%). As temperaturas finais de degradação foram consistentes em todas as blendas, atingindo 376°C. A temperatura onde a velocidade de degradação foi máxima variou entre 353°C (PLA 100%) e 350°C (blendas PLA/CB de 0,5% e 1%). Houve uma perda de massa 89% (PLA 100%), 88,6% (PLA/CB 0,5%) e 90,5 (PLA/CB 1%).

Apesar da CB elevar a temperatura inicial de degradação, a temperatura onde a velocidade de degradação é máxima não foi alterada. Além disso, considerando que as temperaturas de trabalho da extrusão foi de 180°C, o material não é degradado com esse processo.



Vale ressaltar que as temperaturas obtidas nas curvas TGA e DTG do material extrudado foram ligeiramente mais baixas do que aquelas encontradas nas curvas dos pellets. Esse comportamento pode ser explicado pelo aquecimento prévio do material a 180 °C durante o processo de extrusão.

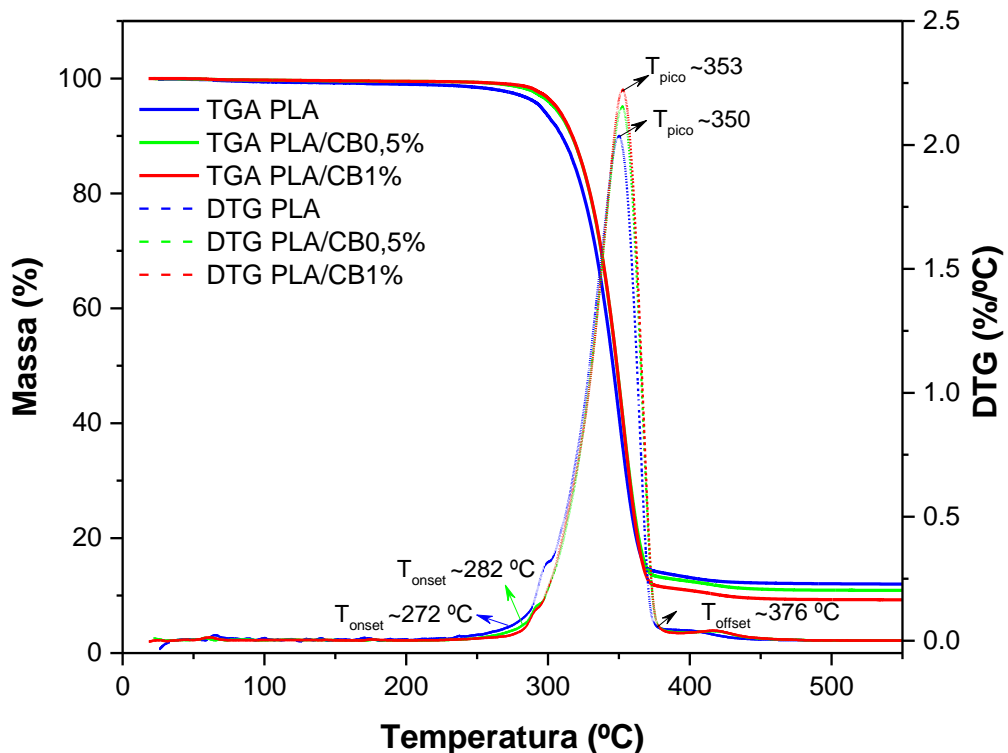


Figura 35. TGA DTG Material Extrudado

6.3.3.2 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

Curvas de DSC de material extrudado com blendas de PLA 100%, PLA/CB 0,5% e PLA/CB 1% são apresentadas na Figura 36. No termograma observaram-se cinco eventos: a transição vítrea (t_g) em 76,0°C, um evento exotérmico (cristalização) em 96,5°C e por fim, a temperatura de fusão cristalina em 172,0°C e ~350°C e um evento exotérmico de 380°C a 420°C, apenas para as blendas de PLA/CB 0,5% e PLA/CB 1%.

Através das curvas de DSC foi verificado que a temperatura de fusão cristalina sofreu uma queda de 178°C para 172°C após a extrusão para todas as blendas. Portanto, a temperatura para impressão deverá ser superior a 172°C para que o



material possa ser impresso, conforme citado no item “Parâmetros Impressão” a temperatura selecionada foi de 180°C.

O evento exotérmico de 380°C a 420°C pode ser explicado devido à presença de celulose, já que o mesmo evento se repete no DSC da celulose conforme Figura 26.

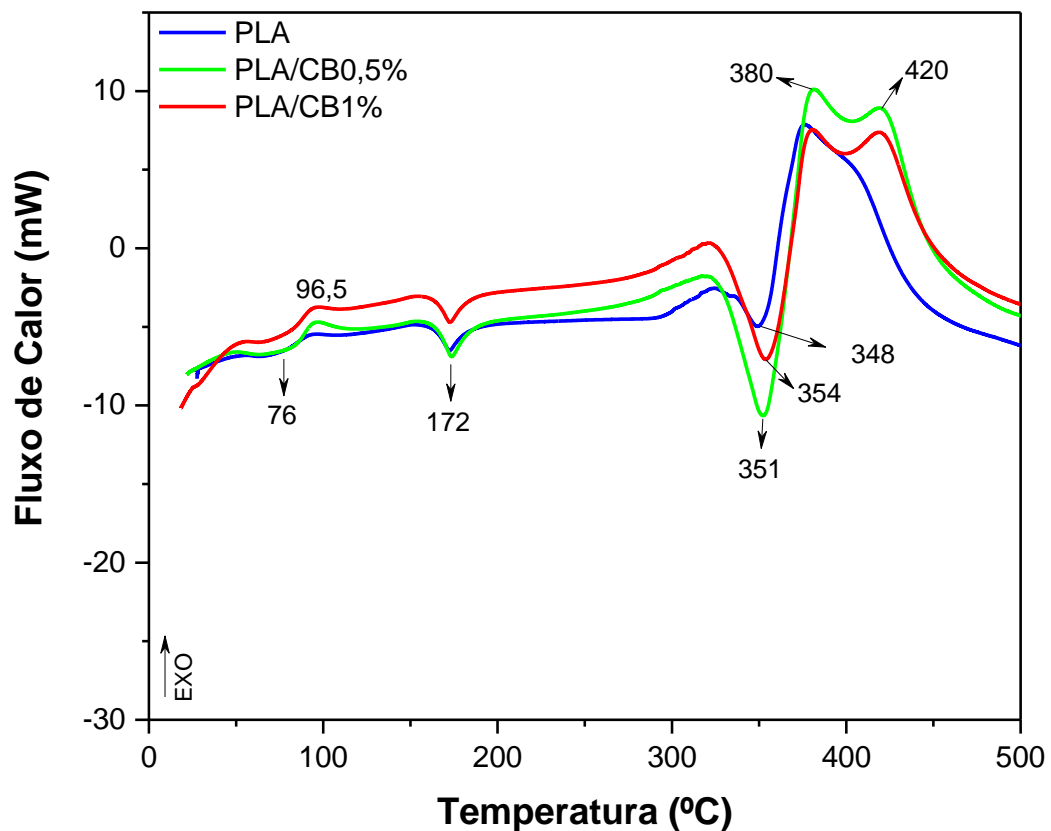


Figura 36. DSC Material Extrudado

6.3.3.3 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho do material extrudado com blendas de PLA 100%, PLA/CB 0,5% e PLA/CB 1% são apresentadas na Figura 37. Não foi observado deslocamentos significativos das bandas de absorção, bem como alterações na intensidade dos sinais no espectro de FTIR, o que indica a preservação da estrutura molecular do material e ausência de degradação térmica no processo de extrusão. Os resultados estão em concordância com as análises



termogravimétricas e de calorimetria diferencial de varredura (DSC), nas quais não foram observadas alterações térmicas relevantes no material.

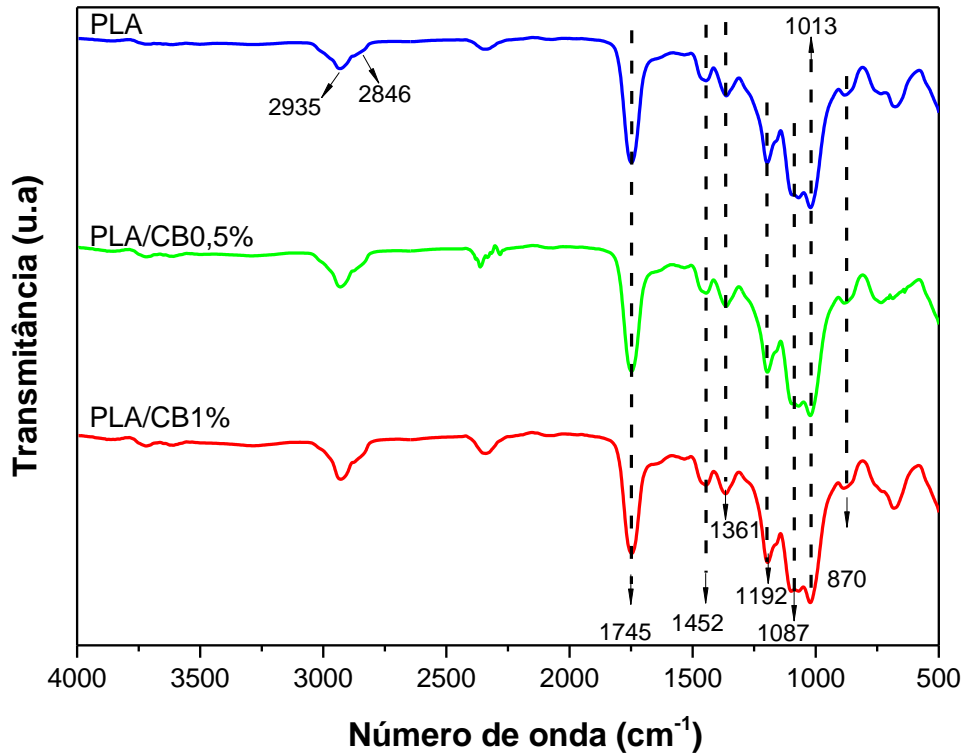


Figura 37. FTIR Material Extrudado

6.3.4 Material Impresso

6.3.4.1 Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG)

Curvas termogravimétricas (TGA e DTG) do material impresso, de blendas de PLA 100%, PLA/CB 0,5% e PLA/CB 1%, foram analisadas (Figura 38). Os materiais mantiveram o perfil de degradação térmica observado tanto na caracterização dos pellets (Figura 32) quanto no material extrudado (Figura 35). As temperaturas iniciais de degradação (T_{onset}) foram de 270°C (PLA 100%) e 284°C (blendas de PLA/CB 0,5% e 1%), enquanto as temperaturas finais (T_{offset}) foram de 377°C para todas as blendas. A temperatura onde a velocidade de degradação é máxima foi constatada em 354°C (PLA 100%) e 350°C (blendas PLA/CB de 0,5% e 1%). Houve uma perda de massa de 88% (PLA 100%), 88,2% (PLA/CB 0,5%) e 90,2 (PLA/CB 1%).



Os resultados indicam que a adição de CB nas blendas elevou a temperatura inicial de degradação, mas manteve a temperatura onde a velocidade de degradação é máxima, de acordo os resultados observados no material extrudado (Figura 35).

Considerando que as temperaturas de trabalho da extrusão e impressão foram de 180°C, o material não é degradado com esses processos. Os resultados obtidos são relevantes para aplicação do scaffold na medicina regenerativa, uma vez que o material não seria degradado termicamente durante o uso *in vivo*.

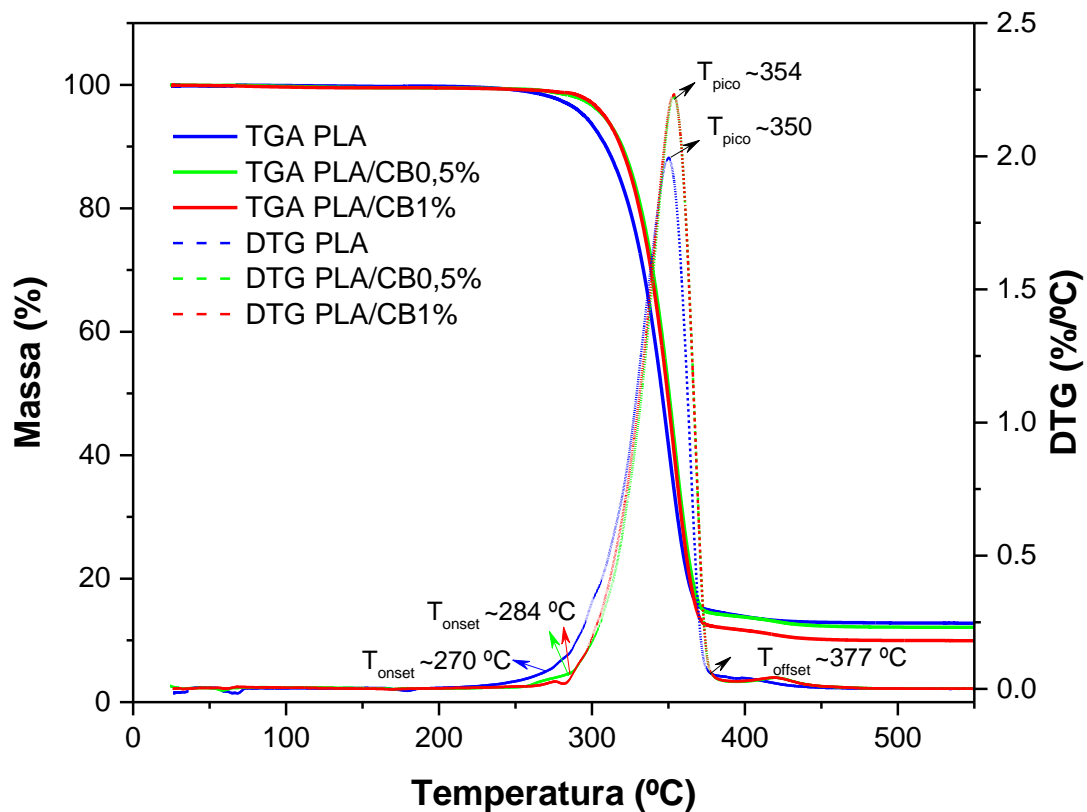


Figura 38. TGA DTG Material Impresso

6.3.4.2 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

Curvas de DSC de material impresso com blendas de PLA 100%, PLA/CB 0,5% e PLA/CB 1% são apresentadas na Figura 39. No termograma observaram-se cinco eventos termicamente distintos. A transição vítrea (t_g) ocorreu a 72,0°C, seguida por um evento exotérmico de cristalização a 96,5°C. A temperatura de fusão cristalina foi observada em duas etapas, a 172,0°C e aproximadamente 350°C. Além disso,



somente nas blendas de PLA/CB 0,5% e PLA/CB 1%, foi observado um evento exotérmico entre 380°C e 420°C.

Os resultados obtidos foram semelhantes aos obtidos nas curvas de DSC do material extrudado (Figura 36). A similaridade pode ser atribuída ao fato de que o processo de aquecimento durante a impressão ocorre em uma faixa de temperatura comparável àquela utilizada na extrusão. Portanto, o material conserva as mesmas propriedades de temperaturas de cristalização e fusão.

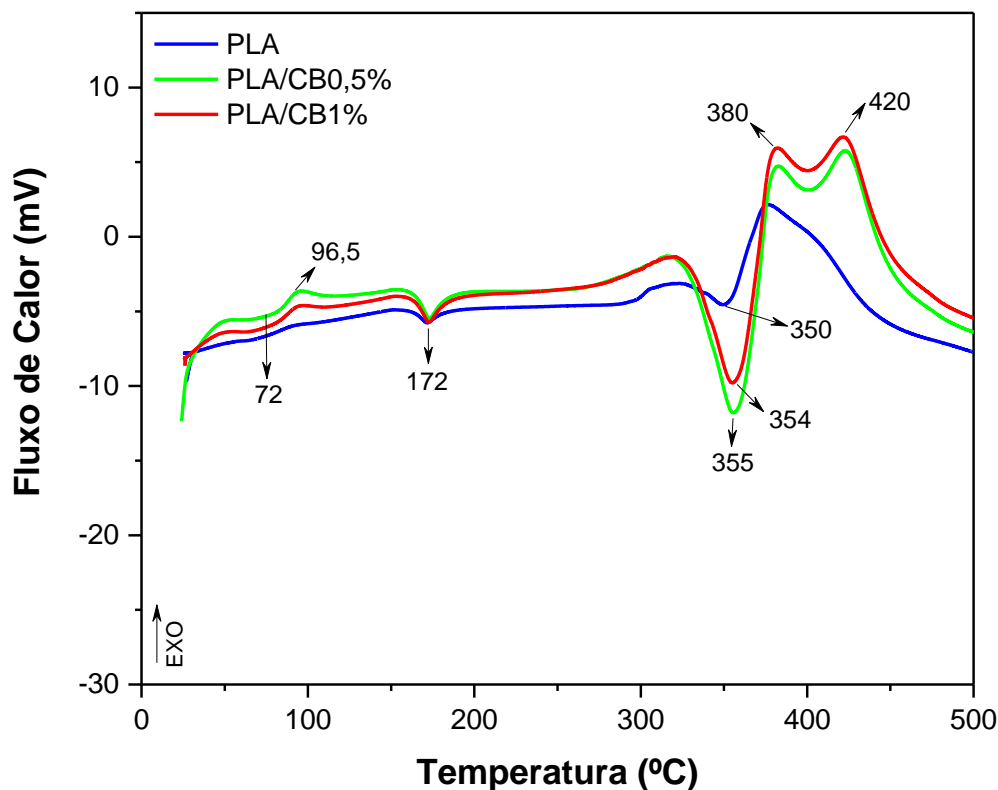


Figura 39. DSC Material Impresso

6.3.4.3 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho do material impresso com blendas de PLA 100%, PLA/CB 0,5% e PLA/CB 1% são apresentadas na Figura 40. Os resultados foram consistentes com os obtidos na análise por FTIR do material extrudado, uma vez que não foram observados deslocamentos significativos das bandas de absorção após o processo de impressão. A similaridade dos resultados pode ser atribuída à utilização de temperaturas de impressão próximas às



temperaturas de extrusão, o que manteve a estrutura molecular do material durante todo o processo.

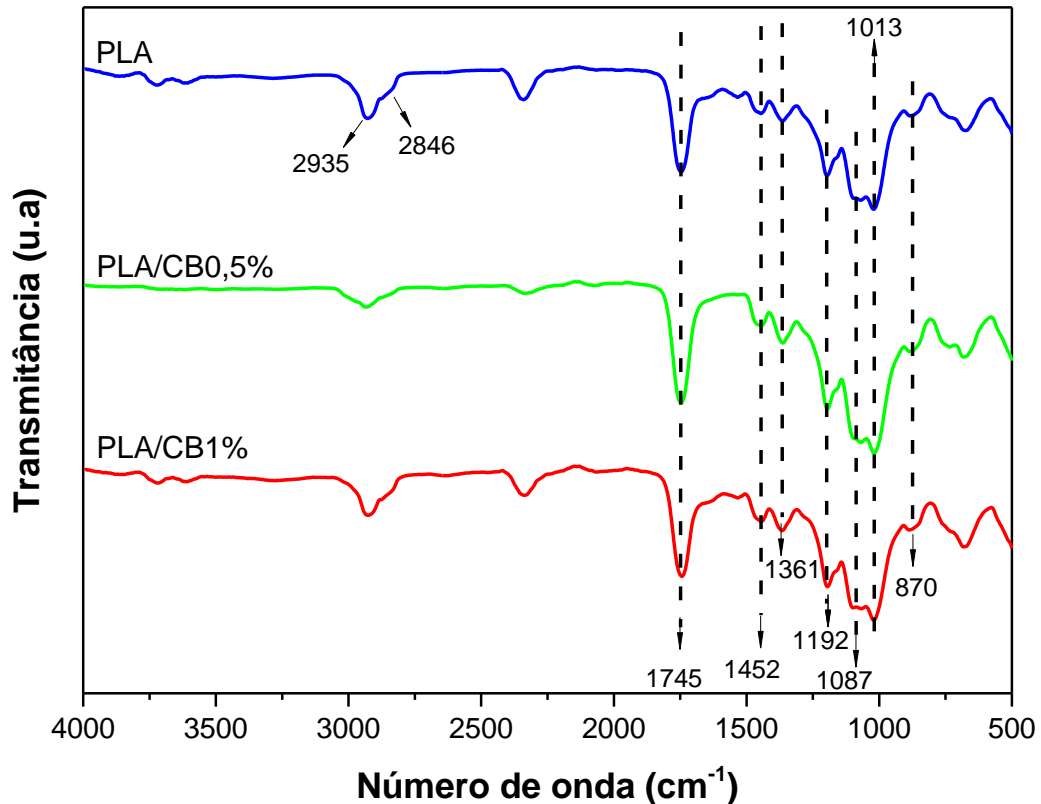


Figura 40. FTIR Material Impresso

7. Conclusões e Perspectivas

7.1 Conclusões

O projeto e produção de uma extrusora de filamentos voltada para ensaios laboratoriais para estudo e aplicação na medicina regenerativa é algo inovador. O projeto levou em consideração principalmente a utilização de diversos materiais que por muitas vezes os parâmetros de extrusão não estão estabelecidos, sendo assim o *setup* e operação deverá ser realizado de forma simples e intuitiva pelo pesquisador. A dificuldade em se projetar uma extrusora para esse fim foi facilmente resolvido por soluções encontradas na engenharia de projetos de equipamentos, como a utilização de controladores de temperatura e potenciômetro.



A CB micronizada foi caracterizada, observando a sua aplicação como reforço em filamento juntamente com a matriz de PLA. As caracterizações, principalmente de TGA e DSC comprovam que o material pode ser extrudado e utilizado como filamento para impressora 3D sem a sua degradação.

Após análise das curvas DSC de ambos os materiais é possível constatar que o PLA teve a sua temperatura de extrusão próxima de 178°C (temperatura de fusão cristalina), comparando com a curva DSC da CB micronizada comprova-se que o seu uso deverá ser realmente micronizada, pois na mesma temperatura o material não se comporta da mesma maneira do PLA.

Com a extrusão do material e a utilização do filamento na Impressora 3D foi verificado que a extrusora está apta a fazer a extrusão de diversos materiais e blendas, com total controle de temperatura e avanço de extrusão.

7.2 Perspectivas

A continuação deste projeto consiste na realização de caracterização da viabilidade celular dos scaffolds e ensaios mecânicos dos filamentos em suas diversas blendas.

Proteção das resistências da extrusora através de chapa moeda para proteção do operador, apenas após essa proteção a extrusora será liberada para utilização por outros operadores.



8. Referências Bibliográficas

- Andritsou, V., de Melo, E. M., Tsouko, E., Ladakis, D., Maragkoudaki, S., Koutinas, A. A., & Matharu, A. S. (2018). Synthesis and Characterization of Bacterial Cellulose from Citrus-Based Sustainable Resources. *ACS Omega*, 3(8), 10365–10373. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01315>
- Avérous, L. (2008). Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, 433–450.
- Barud, H. da S. (2006). *Preparo e caracterização de novos compósitos de celulose bacteriana* [Dissertação de Mestrado]. Universidade Estadual Paulista.
- Barud, H. S., Souza, J. L., Santos, D. B., Crespi, M. S., Ribeiro, C. A., Messaddeq, Y., & Ribeiro, S. J. L. (2011). Bacterial cellulose/poly(3-hydroxybutyrate) composite membranes. *Carbohydrate Polymers*, 83(3), 1279–1284. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.09.049>
- Barud, S. (2010). *Novos Materiais Multifuncionais Baseados em Celulose Bacteriana* [Tese de Doutorado]. Universidade Estadual Paulista.
- Beca Figueiredo, B., & Ignácio Giocondo Cesar, F. (2022). Um Estudo da Utilização da Impressora 3D na Engenharia e na Medicina. *RECISATEC - REVISTA CIENTÍFICA SAÚDE E TECNOLOGIA - ISSN 2763-8405*, 2(1), 1–15. <https://doi.org/10.53612/recisatec.v2i1.70>
- Cuiffo, M. A., Snyder, J., Elliott, A. M., Romero, N., Kannan, S., & Halada, G. P. (2017). Impact of the fused deposition (FDM) printing process on polylactic acid (PLA) chemistry and structure. *Applied Sciences (Switzerland)*, 7(6). <https://doi.org/10.3390/app7060579>
- de França, J. O. C., da Silva Valadares, D., Paiva, M. F., Dias, S. C. L., & Dias, J. A. (2022). Polymers Based on PLA from Synthesis Using D,L-Lactic Acid (or Racemic Lactide) and Some Biomedical Applications: A Short Review. In *Polymers* (Vol. 14, Issue 12). MDPI. <https://doi.org/10.3390/polym14122317>
- Forezi, L. D. S. M., Ferreira, P. G., Rocha, D. R. da, Silva, F. D. C. da, & Ferreira, V. F. (2022). Aqui tem Química: Supermercado. Parte III: carboidratos. *Revista Virtual de Química*, 14(3), 745–766. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20220030>
- Hergelová, B., Zahoranová, A., Kováčik, D., Stupavská, M., & Černák, M. (2015). Polylactic acid surface activation by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *Open Chemistry*, 13(1), 564–569. <https://doi.org/10.1515/chem-2015-0067>
- Huang, L., Wu, Q., Wang, Q., & Wolcott, M. (2019). Mechanical activation and characterization of micronized cellulose particles from pulp fiber. *Industrial Crops and Products*, 141. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111750>
- Jem, K. J., & Tan, B. (2020). The development and challenges of poly (lactic acid) and poly (glycolic acid). In *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* (Vol. 3, Issue 2, pp. 60–70). KeAi Communications Co. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.01.002>



- Lewandowski, A., & Wilczyński, K. (2022). Modeling of Twin Screw Extrusion of Polymeric Materials. *Polymers*, 14(2). <https://doi.org/10.3390/polym14020274>
- Liu, W., Du, H., Zhang, M., Liu, K., Liu, H., Xie, H., Zhang, X., & Si, C. (2020). Bacterial Cellulose-Based Composite Scaffolds for Biomedical Applications: A Review. In *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* (Vol. 8, Issue 20, pp. 7536–7562). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c00125>
- Nurazzi, N. M., Abdullah, N., Norrrahim, M. N. F., Kamarudin, S. H., Ahmad, S., Shazleen, S. S., Rayung, M., Asyraf, M. R. M., Ilyas, R. A., & Kuzmin, M. (2022). Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) of PLA/Cellulose Composites. In *Polylactic Acid-Based Nanocellulose and Cellulose Composites* (pp. 145–164). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781003160458-7>
- Oliveira Barud, H. G., Barud, H. D. S., Cavicchioli, M., do Amaral, T. S., de Oliveira Junior, O. B., Santos, D. M., de Oliveira Almeida Petersen, A. L., Celes, F., Borges, V. M., de Oliveira, C. I., de Oliveira, P. F., Furtado, R. A., Tavares, D. C., & Ribeiro, S. J. L. (2015). Preparation and characterization of a bacterial cellulose/silk fibroin sponge scaffold for tissue regeneration. *Carbohydrate Polymers*, 128, 41–51. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.04.007>
- Peter, Z. (2021). Order in cellulose: Historical review of crystal structure research on cellulose. In *Carbohydrate Polymers* (Vol. 254). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117417>
- Pires, A. L. R., Bierhalz, A. C. K., & Moraes, Â. M. (2015, August 1). Biomateriais: Tipos, Aplicações e Mercado. *Química Nova*, 38(7), 957–971. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150094>
- Sadeghianmaryan, A., Naghieh, S., Yazdanpanah, Z., Alizadeh Sardroud, H., Sharma, N. K., Wilson, L. D., & Chen, X. (2022). Fabrication of chitosan/alginate/hydroxyapatite hybrid scaffolds using 3D printing and impregnating techniques for potential cartilage regeneration. *International Journal of Biological Macromolecules*, 204, 62–75. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.01.201>
- Santana, L., Alves, J. L., Sabino Netto, A. da C., & Merlini, C. (2018). A comparative study between PETG and PLA for 3D printing through thermal, chemical and mechanical characterization. *Revista Materia*, 23(4). <https://doi.org/10.1590/s1517-707620180004.0601>
- Singhania, R. R., Patel, A. K., Tseng, Y. S., Kumar, V., Chen, C. W., Haldar, D., Saini, J. K., & Dong, C. di. (2022). Developments in bioprocess for bacterial cellulose production. In *Bioresource Technology* (Vol. 344). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126343>
- Singhvi, M. S., Zinjarde, S. S., & Gokhale, D. v. (2019). Polylactic acid: synthesis and biomedical applications. In *Journal of Applied Microbiology* (Vol. 127, Issue 6, pp. 1612–1626). Blackwell Publishing Ltd. <https://doi.org/10.1111/jam.14290>
- Torrado Perez, A. R., Roberson, D. A., & Wicker, R. B. (2014). Fracture surface analysis of 3D-printed tensile specimens of novel ABS-based materials. In *Journal of Failure Analysis and Prevention* (Vol. 14, Issue 3, pp. 343–353). Springer New York LLC. <https://doi.org/10.1007/s11668-014-9803-9>
- Wang, J., Tavakoli, J., & Tang, Y. (2019). Bacterial cellulose production, properties and applications with different culture methods – A review. *Carbohydrate Polymers*, 219, 63–76. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.05.008>



- Wang, L., & Gardner, D. J. (2018). Contribution of printing parameters to the interfacial strength of polylactic acid (PLA) in material extrusion additive manufacturing. *Progress in Additive Manufacturing*, 3(3), 165–171. <https://doi.org/10.1007/s40964-018-0041-7>
- Zanini, N., Carneiro, E., Menezes, L., Barud, H., & Mulinari, D. (2021). Palm Fibers Residues from Agro-industries as Reinforcement in Biopolymer Filaments for 3D-printed Scaffolds. *Fibers and Polymers*, 22(10), 2689–2699. <https://doi.org/10.1007/s12221-021-0936-7>
- Zou, H., Yi, C., Wang, L., Liu, H., & Xu, W. (2009). Thermal degradation of poly(lactic acid) measured by thermogravimetry coupled to Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 97(3), 929–935. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0121-5>
- TAPPI - TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. TAPPI T230 om – 94: Viscosity of pulp (capillary viscometer method), 2013