

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

Igor Tadeu Silva Batista

**Preparação e caracterização de blendas poliméricas de PHB/Amido para a utilização  
como filamentos para impressão 3D**

Araraquara, SP  
2018

IGOR TADEU SILVA BATISTA

**Preparação e caracterização de blendas poliméricas de PHB/Amido para a utilização  
como filamentos para impressão 3D**

Dissertação de Mestrado 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: Dr. Henrique Finocchio.

Araraquara, SP

2018

*Dedico este trabalho,  
À minha esposa Molíria que está sempre  
ao meu lado me dando força para  
continuar, aos meus pais Nilo e Sonilda,  
aos irmãos Alysson e Diego, as  
madrinhas, os tios, os amigos, os  
parceiros da Banda Acquários e à todos  
que sempre me apoiaram em todos os  
momentos da minha vida.*

## AGRADECIMENTOS

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

À 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.

À minha esposa Molíria, sempre me apoiando, compreendendo, acreditando e proporcionando muitas felicidades nestes 17 anos ao meu lado.

Ao professor Dr. Hernane da Silva Barud que mais um orientador é um grande amigo, sempre me apoiando e me acompanhando em cada etapa deste trabalho.

Ao Dr. Henrique Finicchio pela coorientação neste trabalho e a todos os funcionários da empresa Afinko polímeros.

Ao coordenador André Amaral e a secretaria Sandra Pavanelli que sempre estiveram à disposição para tirarem minhas dúvidas.

Aos Amigos Neto, Fernando, Lucílio, Miza, Onça e Elton.

A todos da banda Acquários (Davidson, Diego, Betu, Leandro, Alysso, Robson, Daniel, Felipe e Torraca) que são mais que amigos, uma família que a cada dia se fortalece mais "Tamo Aê".

A todos os membros do grupo BioPolmat.

Agradecemos ao QUIMMERA-UNIARA e ao professor Dr. Wilton Rogério Lustru pela disponibilidade de utilização do espectrofotômetro de FTIR.

Agradecemos ao Laboratório de Análises Térmicas e ao professor Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro pela cooperação com as medidas de análises térmicas presentes neste trabalho.

“Quando tudo nos parece dar errado,  
acontecem coisas boas  
que não teriam acontecido  
se tudo tivesse dado certo.”

---

Renato Russo

## RESUMO

Atualmente há um crescente interesse na utilização de biopolímeros na produção de biomateriais utilizando prototipagem rápida, uma vez que os mesmos são biodegradáveis, biocompatíveis e não tóxicos. Dentre os biopolímeros, o poli-hidroxibutirato (PHB) tem se destacado na aplicação como biomaterial, especialmente na área de engenharia tecidual. A principal desvantagem deste biopolímero são o custo elevado na produção e algumas deficiências em suas propriedades, tais como, baixa resistência mecânica e instabilidade térmica. Para suprir estas deficiências é possível a associação do PHB com aditivos naturais ou polímeros naturais, tais como amido, a celulose entre outros. Neste trabalho foram preparados filamentos para impressão 3D utilizando como material blendas poliméricas baseadas em PHB/Amido. Uma extrusora *homemade* foi construída com propósito de produzir filamentos utilizando pouca quantidade de material. Utilizando a extrusora *homemade* com temperatura de 170 °C e rotação de 30 RPM foram obtidos filamentos com diâmetro de aproximadamente 1,75 mm e apresentaram maior flexibilidade e homogeneidade em comparação ao filamento de PHB puro. Os novos materiais foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), Análises Termogravimétricas (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Por fim, o filamento desenvolvido foi adequado para a produção de estruturas tridimensionais utilizando uma impressora 3D FDM, o que sugere que material obtido é promissor para o desenvolvimento de biomateriais e aplicações em medicina regenerativa.

**Palavras-chave:** Extrusora homemade, Filamentos para impressora 3D, blendas poliméricas, Poli-hidroxibutirato, Amido, Manufatura aditiva, Impressora 3D.

## ABSTRACT

Currently have been growing the interest in biopolymers for the production of biomaterials using 3D printer, since they are biodegradable, biocompatible and non-toxic. Among the biopolymers, polyhydroxybutyrate (PHB) has been used in the applications as biomaterial, especially in tissue engineering. The main disadvantage of this biopolymer is the high cost production and some deficiencies in its properties, such as low mechanical resistance to thermal instability. To supply these deficiencies it is possible to associate PHB with natural additives or natural polymers such as starch, cellulose and others. In this work, 3D printing filaments were prepared using based polymer blends PHB / Starch. The homemade extruder was built with the purpose of producing the materials produced with a small amount of material. Using a homemade extruder having a temperature of 170°C and a rotation of 30 RPM, filaments with approximately 1.75 mm of flexibility and homogeneity were obtained in comparison to the filament of pure PHB. The new materials were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Infrared Vibrational Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). Lastly, the developed filament was suitable for the production of three-dimensional structures using a 3D FDM printer, which suggests that the material is promising for the development of biomaterials and applications in regenerative medicine.

**Keywords:** Homemade Extruder, 3D Printer Filament, Polymer Blends, Poli-hidroxitirato, Starch, Additive Manufacturing, 3D Printer.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> a) Resolução das faces dos triângulos arquivo STL, b) Arquivo convertido em SLI. ....	13
<b>Figura 2:</b> Funcionamento da impressora FDM.....	16
<b>Figura 3:</b> Estrutura química do PHB. ....	19
<b>Figura 4:</b> Estrutura química da amilose (a) e amilopectina (b). ....	21
<b>Figura 5:</b> Biopolímeros e seus vários grupos. ....	24
<b>Figura 6:</b> Produção de biopolímeros no contexto mundial.....	25
<b>Figura 7:</b> Produção de biopolímeros no Brasil. ....	25
<b>Figura 8:</b> Prototipagem rápida na área médica: a) dispositivos médico personalizado para cirurgia, b) modelo anatômico para estudo e c) equipamentos médicos personalizados. ....	27
<b>Figura 9:</b> Extrusoras desktop comerciais: a) Filabot EX2 filament extruder e b) FilaFab PRO EX 350. ....	28
<b>Figura 10:</b> Vista frontal da extrusora homemade .....	29
<b>Figura 11:</b> Vista isométrica explodida do projeto 3D da extrusora homemade. ....	30
<b>Figura 12:</b> Materiais utilizados para montar a extrusora homemade: a) fonte DC, b) motor de parabrisa, c) broca, d) resistencia de mica, e) sensor K, f) Coller fan, g) controlador de temperatura, h) microcontrolador. ....	32
<b>Figura 13:</b> Extrusora homemade.....	36
<b>Figura 14:</b> Filamentos PHB/GUM 1 temperatura de extrusão de 170° C e 160° C. ....	37
<b>Figura 15:</b> Imagens de MEV da secção transversal do filamento PHB/GUM 1 com temperaturas de extrusão de 170° C e 160° C. ....	38
<b>Figura 16:</b> Verificação do diâmetro do filamento. ....	39
<b>Figura 17:</b> PLA da Fila3d, PHB, CAT 20, PHB/CAT 50, PHB/GUM 20, PHB/GUM 50, PHB/GUM 1, PHB/GUM 5 e PHB/GUM 20.....	40
<b>Figura 18:</b> Imagens de MEV da secção transversal dos filamentos de PHB, PHB/GUM 1, PHB/GUM 5, PHB/GUM 10, PHB/GUM 20, PHB/GUM 50, PHB/CAT 20, PHB/CAT 50. ....	42
<b>Figura 19:</b> Espectroscopia na região do infravermelho: do PHB, amido GUM 90, amido CAT 3000, filamento PHB, filamento PHB/ CAT 50, filamento PHB/ GUM 1, filamento PHB/ GUM 5, filamento PHB/ GUM 10 e filamento PHB/ GUM 50. ....	46



<b>Figura 20:</b> TGA do PHB e dos filamentos de PHB, PHB/GUM 1, PHB/GUM 5, PHB/GUM 10, PHB/GUM 20, PHB/GUM 50, PHB/CAT 20 e PHB/CAT 50.....	47
<b>Figura 21:</b> Dados de DCS do PHB e dos filamentos de PHB, PHB/GUM 1, PHB/GUM 5, PHB/GUM 10, PHB/GUM 20, PHB/GUM 50, PHB/CAT 20 e PHB/CAT 50.....	49
<b>Figura 22:</b> Diâmetro do scaffold impresso em uma impressora 3D FDM utilizando o filamento PHB/GUM 5.....	50
<b>Figura 23:</b> Scaffold impresso em uma impressora 3D FDM utilizando o filamento PHB/GUM 5.....	51
<b>Figura 24:</b> Imagem do microscópio óptico do scaffold impresso.....	52
<b>Figura 25:</b> Imagem de MEV da superfície do scaffold impresso.....	52
<b>Figura 26:</b> Imagem MEV da secção transversal do scaffold impresso.....	53

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Características de alguns amidos comerciais.....	20
<b>Tabela 2:</b> Formulações das blendas poliméricas de PHB/Amido modifica INDEPEL GUM90 e CAT3000. ....	33
<b>Tabela 3:</b> Dados das curvas TGA do PHB e Filamento de PHB, PHB/GUM 20, PHB/GUM 50, PHB/CAT 20 e PHB/CAT 50. ....	48
<b>Tabela 4:</b> DSC do PHB e Filamento de PHB, PHB/GUM 20, PHB/GUM 50, PHB/CAT 20 e PHB/CAT 50. ....	50

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AAC - Copoliésteres Alifáticos Aromáticos
- ABS - Acrilonitrila-Butadieno-Estireno
- ASTM - International American Society for Testing and Materials
- CAD - Desenho Assistido por Computador
- DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial
- EBM - Fusão de Feixe De Elétrons
- FDM - Deposição de Material Fundido
- FTIR - Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho
- MEV - Microscopia eletrônica de varredura
- MJT - Impressão por Jato de Tinta
- PHAs - Polihidroxialcanoatos
- PCL - Policaprolactona
- PHB - Poli-hidroxibutirato
- PHBV - Poli hidroxibutirato-co-hidroxivalerato
- PLA - Ácido Polilático
- RPM – Rotações Por Minutos
- SLA - Estereolitografia
- SLS - Sinterização Seletiva por Laser
- STL - Extensão de arquivo
- TGA - Análise Termogravimétrica

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	13
1.1 Prototipagem rápida.....	13
1.2- Filamentos para impressão 3D.....	17
1.3 Utilização de polímeros para preparação de filamentos para impressão 3D.....	18
1.4 PHB (Poli-hidroxibutirato).....	18
1.5 Amido.....	19
1.6 Blendas de PHB/Amido.....	21
1.7 Biopolímeros.....	23
1.8 Prototipagem rápida na área médica.....	26
<b>2 OBJETIVOS:</b> .....	28
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.</b> .....	28
3.1– <i>Extrusora homemade.</i> .....	28
3.2- Materiais utilizados na extrusora <i>homemade.</i> .....	29
3.3- Materiais utilizados na preparação dos filamentos.....	33
3.4- Preparação dos filamentos de blendas poliméricas PHB/Amido.....	33
3.5- Técnicas Empregadas na Caracterização dos Materiais.....	34
3.5.1-Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	34
3.5.2- Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (FTIR).....	34
3.5.3- Análise Termogravimétrica (TGA).....	35
3.5.4 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	35
3.6 – Impressão 3D.....	35
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.</b> .....	36
4.1- <i>Extrusora homemade.</i> .....	36
4.2 Filamentos PHB/Amido.....	36
4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	41

4.4 - Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho. ....	45
4.5 - Análises Termogravimétricas. ....	46
4.6 - Calorimetria Exploratória Diferencial. ....	49
4.7 - Impressão 3D. ....	50
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	<b>54</b>
<b>6 PERSPECTIVAS</b> .....	<b>55</b>

# 1 INTRODUÇÃO

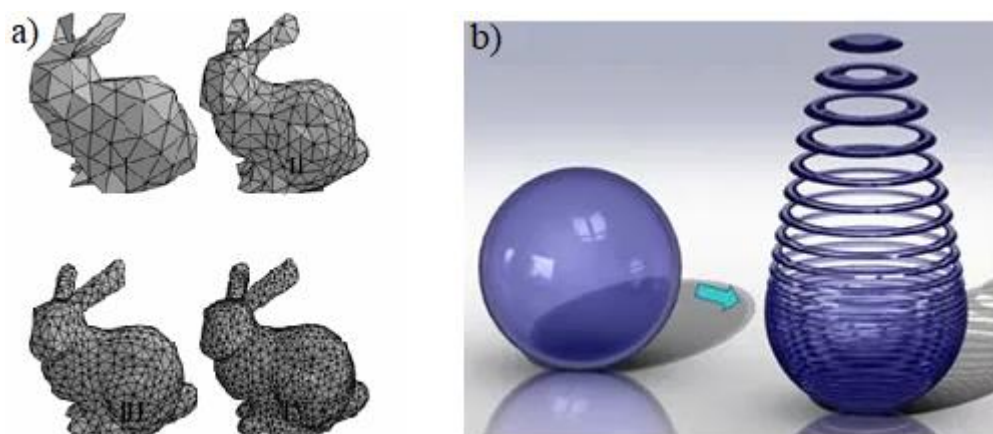
## 1.1 Prototipagem rápida

A necessidade de encontrar respostas rápidas que acompanham a evolução do mercado faz com que as indústrias procurem formas alternativas de reduzir o tempo de desenvolvimento de novos produtos. A utilização da prototipagem rápida tem auxiliado esta necessidade imposta pelo mercado (FRIEDEL e LIEDTKA, 2007; GEBLER, UITERKAMP e VISSER, 2014).

A prototipagem rápida é um sistema que possibilita obter protótipos de forma mais rápida que o convencional, utilizando diversos materiais e com a complexidade que o protótipo possa exigir, deste modo pode ser detectado erros de projeto ainda no início onde os custos são mais baixos (CONNER et al, 2014).

A prototipagem rápida pode ser realizada utilizando um desenho de um programa de design assistido por computador (CAD), que pode ser desenhado em softwares gratuitos como Sketchup, Blender, como também em softwares comerciais como AutoCad 3D, Inventor, SolidWorks (WOHLERS, 2006). O formato do arquivo tem que estar na extensão STL, que converte as superfícies do modelo em triângulos. A Figura 1 mostra que quanto maior o número de triângulos melhor resolução será obtida na impressão (LINO e NETO, 2000).

**Figura 1:** a) Resolução das faces dos triângulos arquivo STL, b) Arquivo convertido em SLI.



Fonte: (Dave Touretzky, 2016, LWS, 2016).

Ao inserir o arquivo STL, o software converte o arquivo para a extensão SLI, que divide o arquivo por camadas de extrusão (Figura 1b) (LINO e NETO, 2000).

Atualmente existem diversas tecnologias de prototipagem rápida, porém todas se baseiam no princípio de extrusão camada a camada como apresentado na Figura 1 (TAKAGARI, 2013).

Existem diferentes técnicas de prototipagem rápida, as principais são: Estereolitografia (SL ou SLA), Sinterização Seletiva por Laser (SLS), Impressão por Jato de Tinta (MJT), Fusão de feixe de elétrons (EBM), Bioimpressora e deposição de material fundido (FDM) (TAKAGARI, 2013; GARCIA, 2018).

O material utilizado pode ser desde polímeros, metais, compósitos, alimentos, entre outros (TAKAGARI, 2013; GARCIA, 2018).

Desenvolvido pela 3D Systems, nos Estados Unidos no ano de 1987, a técnica chamada de Estereolitografia (SLA), foi o primeiro processo de prototipagem rápida comercializado. O processo consiste na polimerização de uma resina líquida sensível à luz através de um feixe de laser ultravioleta nos pontos onde o material deverá ser solidificado a cada camada do protótipo desejado. Este processo permite protótipos com camadas de até 60 microns. (RNPR, 2000; RUI, 1998; TAKAGARI, 2013).

O processo de Sinterização Seletiva por Laser (SLS), pré-aquece a câmara de construção e deposita uma camada de pó com a espessura desejada. Um feixe de laser é utilizado de forma seletiva para fundir e obter uma estrutura sólida desejada. Podem ser utilizados vários tipos de materiais como pós cerâmicos, de aço e cobre (RNPR, 2000).

Na Impressão por Jato de Tinta (MJT), os objetos são construídos a partir de um material em pó que reage com um ligante líquido inserido nas áreas desejadas através do cabeçote da prototipagem rápida. A cada camada a plataforma é levemente abaixada mais pó é adicionado, o pó que recebe o nome de ligante e serve como suporte do objeto que está sendo construído. Para aumentar a resistência do material é realizado um tratamento térmico no final do processo de construção. Para essa prototipagem rápida é possível utilizar pós de materiais poliméricos, cerâmicos e metálicos (GORNI, 2001).

No processo de fusão de feixe de elétrons, componentes metálicos como titânio é construído, camada por camada, onde o pó metálico é derretido por um poderoso feixe de elétrons criado pelo aquecimento de um filamento de tungstênio. O feixe de elétrons é gerenciado por bobinas eletromagnéticas, fornecendo um controle de feixe extremamente rápido e preciso, devido o processo ocorrer sob alto vácuo, evitando a degradação pela absorção de gases atmosféricos (ARCAM, 2018). Devido a capacidade de criar estruturas altamente porosas e uma diversidade de metais, incluindo titânio, este processo tem sido cada vez mais

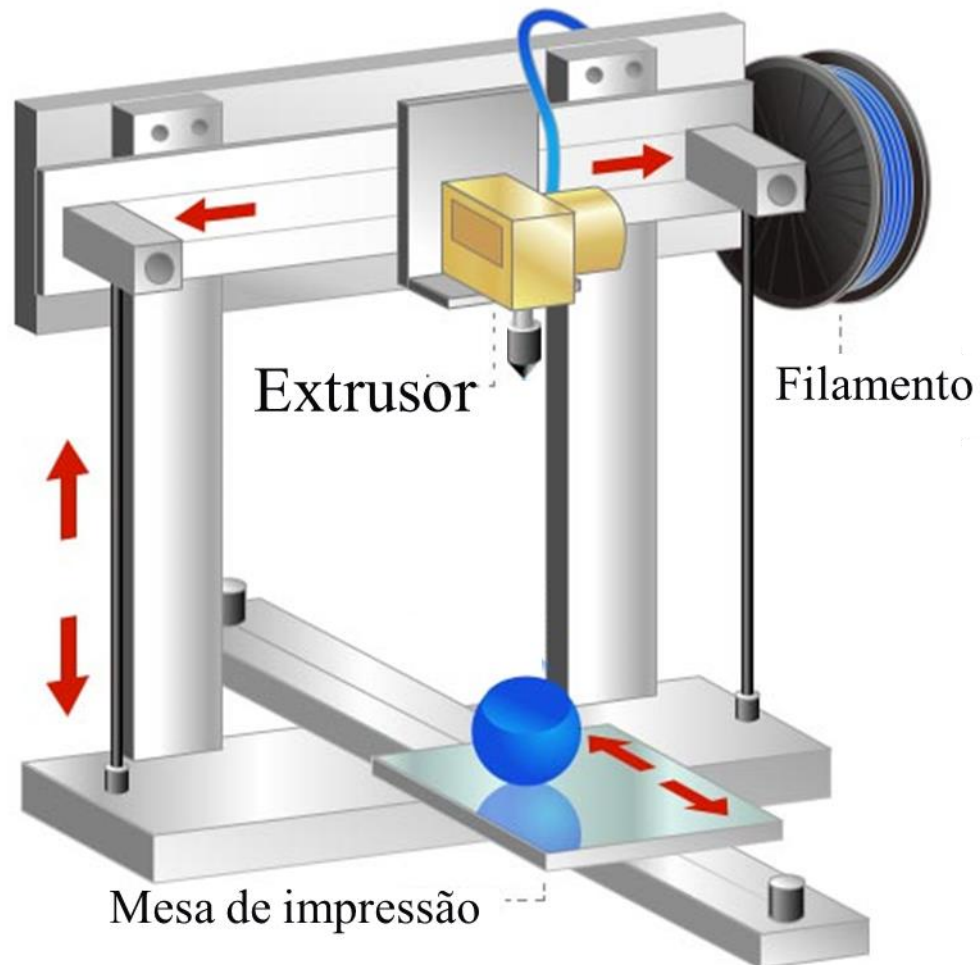
aplicação para construção de próteses em ortopedia e cirurgia maxilofacial (PONADER, 2010; MURR, 2011).

O processo da bioimpressão 3D, possui uma variedade de biomateriais para engenharia tecidual, de hidrogéis macios sobre fundições de polímeros a cerâmicas com viscosidade de até 7.000.000 mPas. Atualmente sua aplicação está voltada a criação de scaffolds com polímeros bioresorbíveis para administração de fármaco (VAN NOORT,2012). O sistema utiliza componentes modulares, tais como cartuchos de aquecimento e refrigeração esterilizados, seringas *Luer-Lock* com ponta de agulha e uma cabeça de cura UV de 365 nm. Utilizando o software é possível combinar diferentes materiais usando diferentes temperaturas (ENVISIONTEC, 2018).

A modelagem por deposição de material fundido (FDM) vem ganhando muito espaço entre impressoras de pequeno porte, devido à queda de patente da impressora 3D FDM no ano de 2009 e ao projeto RepRap, onde a maioria das peças são feitas de plástico, tornando possível a impressora 3D de código aberto ser uma máquina auto-replicável. Com isso o mercado de impressora 3D FDM de pequeno porte obteve um grande crescimento, o que ocorreu juntamente a redução nos preços (MINETOLA et al, 2016; REPRAP, 2017).

No processo um filamento termoplástico é desenrolado da bobina e aquecido através de um cabeçote de extrusão que se move no eixo x-y de cada camada (TAKAGARI, 2013; GORNI, 2001). O material aquecido pelo cabeçote de extrusão é depositado na base da impressora no formato desejado, o procedimento é repetido camada a camada até a finalização do protótipo (Figura 2). Os materiais mais utilizados na FDM são os filamentos acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) e o ácido polilático (PLA) (CONNER et al, 2014). A precisão do processo depende da variação do diâmetro do filamento e do bico do cabeçote extrusor da impressora 3D (TAKAGARI, 2013).



**Figura 2:** Funcionamento da impressora FDM

Fonte: (Própria).

Entretanto, existem limitações de pesquisas no desenvolvimento de materiais compósitos para o processo de FDM (FORMELA et al, 2018). Além disso estudos envolvendo compósitos baseados em PHB/Amido em forma de filamento para impressora 3D não são reportados na literatura, embora estudos mostraram que adicionando uma pequena quantidade de plastificante e agente de compatibilização, os filamentos tiram uma melhora nas propriedades mecânicas, como demonstrado por SHOFNER e colaboradores (2002), que desenvolveram compósitos baseados em ABS e nano tubos de carbono e utilizaram o material no processo de FDM. O filamento contendo 10% m/m de nano fibras de ABS obteve um aumento na resistência a tração de 40% comparado com filamento de ABS.

## 1.2- Filamentos para impressão 3D

O filamento é o material que irá construir o objeto tridimensional, o filamento necessita ter o diâmetro de 1,75 mm ou 3mm com variação de  $\pm 0,10$  mm para o melhor funcionamento das motrizes do sistema FDM (THEO et al, 2004; MINETOLA et al, 2016).

Para impressoras 3D populares, os filamentos comercializados tem sido ABS e o PLA. O ABS é um copolímero composto pela combinação de acrilonitrila, butadieno e estireno. As principais propriedades do ABS são a rigidez, a resistência ao impacto, baixa densidade e flexível (CONNER et al, 2014).

O PLA é derivado de recursos renováveis como milho, beterraba, trigo e outros amidos. Com este filamento não há necessidade do aquecimento da base da impressora. Sua utilização pode ser desde embalagens degradáveis de alimento, garrafas de água e de leite, como também em materiais para área médica que necessitam degradar em um curto período de tempo (MATHEW, 2005). A utilização do material adequado é de grande importância para a aplicação dos protótipos. Há um crescente interesse no desenvolvimento de novos materiais biocompatíveis, biodegradáveis e que apresentem resistência mecânica, para criar filamentos para o campo da medicina e engenharia biomédica (WOHLERS, 2006). Com estes filamentos será possível criar dispositivos médicos através da prototipagem rápida e depois implantá-las nos pacientes, estes dispositivos podem se degradar lentamente e serem substituído pelo tecido em reparo. Em um caso recente relatou-se a implantação de uma tala para o colapso de traqueia a qual não tinha robustez suficiente para permitir a passagem do ar. Através da prototipagem rápida, utilizando o polímero biodegradável policaprolactona (PCL) foi criado um protótipo para auxiliar a reconstituição do tecido do paciente e degradar naturalmente em aproximadamente três anos. A peça foi inserida cirurgicamente, a implantação da tala possibilitou a respiração do paciente enquanto o organismo do mesmo se fortalecia (FESSENDEN, 2013).

Desta forma, nesse trabalho foram desenvolvidos filamentos a base de biopolímeros, a saber PHB e Amido.

### 1.3 Utilização de polímeros para preparação de filamentos para impressão 3D

A utilização de polímeros pela sociedade moderna tem se tornado cada dia mais frequente por oferecer uma variedade de propriedades, que vão desde de sua rigidez, transparência e durabilidade (COELHO, 2008). Segundo a International American Society for Testing and Materials (ASTM), quando ocorre uma desintegração ou fragmentação devido à quebra de ligações químicas em suas cadeias poliméricas por meio de agentes biológicos o polímero é classificado como um polímero biodegradável (MEI, 2006; HWANG, 2015).

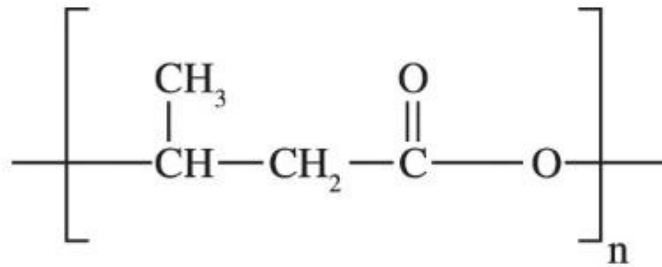
Entres os polímeros biodegradáveis tem se destacado o poli ácido láctico (PLA); poli-hidroxitirato (PHB); poli hidroxitirato-co-hidroxitirato (PHBV), além dos copolíesteres alifáticos aromáticos (AAC), como por exemplo, o poli butilenoadiapato-tereftalato. Dentre várias aplicações, os biopolímeros podem ser aplicados como dispositivos na área médica, como por exemplo, desenvolvimento de próteses, implantes, filmes e partículas como sistemas de liberação controlada de fármacos (MANSON, 2012; MEI, 2006; PELICANO, 2009; HWANG, 2015).

Comparado ao polímero convencional, os polímeros biodegradáveis têm um alto custo na produção o que diminui o interesse industrial. Com o intuito de diminuir os custos na produção e obter polímeros biodegradáveis sem perder suas características, vem sendo realizados estudos que adicionam um aditivo natural em sua formulação e ótimos resultados vem sendo encontrados com a utilização de amido (LU, XIAO e XU, 2009; HWANG, 2015).

### 1.4 PHB (Poli-hidroxitirato)

Entre os polihidroxicanoatos (PHAs) o PHB é um dos polímeros termoplásticos mais conhecidos. A produção do PHB é realizada por fermentação bacteriana como a bactéria *Alcaligenes eutrophus*, é um material biodegradável e biocompatível, que possui uma ótima superfície para a adesão, e proliferação celular. Devido as suas propriedades o PHB tem se destacado na engenharia tecidual (CHEN, 2005; RATHBONE et al,2010; ELSAYED, et al., 2009), quando comparado aos outros polímeros como PLA e poli-ácido-glicólico (PGA) que também são materiais reabsorvíveis (ELSAIED et al., 2009). Entretanto sua limitação encontra-se em sua fragilidade devido a sua alta cristalinidade e na instabilidade térmica, sendo necessária a associação com outros polímeros ou aditivos, a Figura 3 mostra a estrutura química do PHB. (PACHEKOSKI et al, 2014).

**Figura 3:** Estrutura química do PHB.







Fonte: (SCHRÖPFER et al, 2015).

### 1.5 Amido

Entre os polímeros naturais o amido é um dos mais importantes, por ser abundante, facilmente encontrado na natureza, o custo é baixo e ser totalmente biodegradável (POKHREL, 2015).

O Amido é extraído de fontes vegetais a partir de cereais, batata, mandioca, arroz, entre outros. É composto por dois tipos de polissacarídeos, a amilose e a amilopectina. Na Tabela 1 pode se observar algumas características de amidos comerciais extraídos de diferentes fontes (JAISWAL e KUMAR, 2015; DONA et al, 2010).

**Tabela 1:** Características de alguns amidos comerciais.

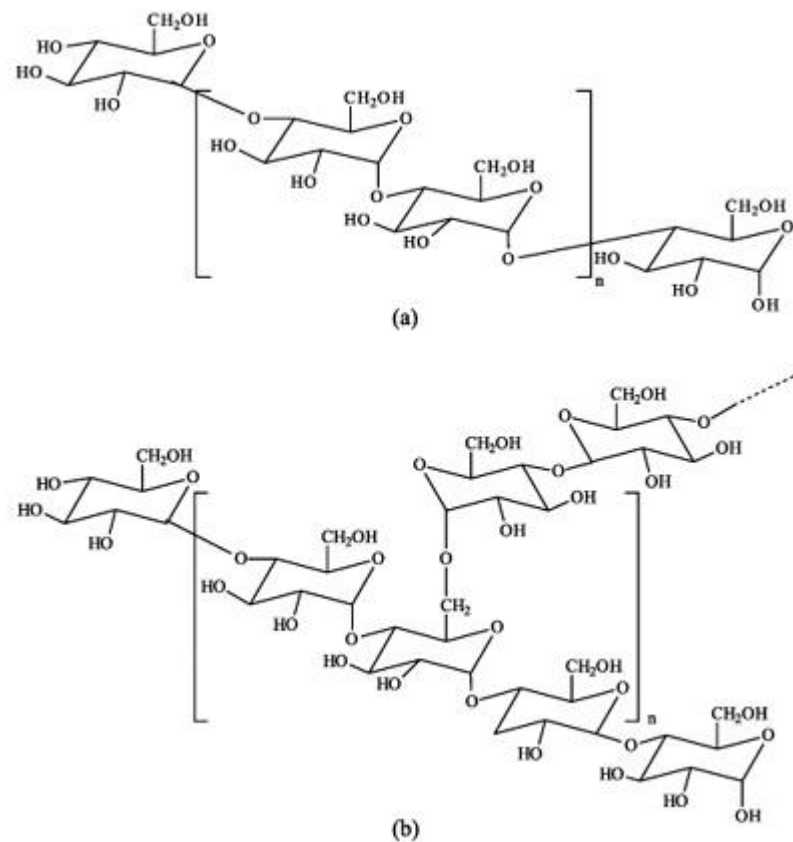
Fonte	Forma do granulo	Diametro (μm)	Amilose (%)	Amilopectina (%)
Milho		5-26	28	72
Arroz		3-8	30	70
Mandioca		5-30	14-18	86-82
Batata		15-100	18-20	82-80

Fonte: (GUINESI et al., 2006)

A estrutura do amido é formada por cadeias de amilose e amilopectina, na Figura 4 pode se observar as estruturas químicas da amilose e da amilopectina.

A amilose consiste em cadeias lineares, construídas por ligações glicosídicas  $\alpha$ - (1-4) (RIBEIRO et al, 2004; LIU, Q, 2005). Enquanto a amilopectina em comparação à amilose é uma molécula maior, sua estrutura é ramificada e suas cadeias contém ligações de  $\alpha$ - (1-4) e  $\alpha$ - (1-6) (WALTER et al, 2005).

**Figura 4:** Estrutura química da amilose (a) e amilopectina (b).



Fonte: (CORRADINA, E. et al, 2005)

O amido tem sido utilizado na indústria de alimentos, cosméticos, papel, têxtil, embalagens descartáveis e setor farmacêutico (WANG et al, 2003; POKHREL, 2015). Por ser um material solúvel em água e quebradiço existe uma dificuldade para a utilização do mesmo isolado (YU et al., 2006). As propriedades do amido são melhoradas através de modificações físico químicas ou pela associação com outros polímeros por meio da obtenção de blendas utilizando o amido e polímeros biodegradáveis como o PHB e PLA (LU et al., 2009; KUMAR, 2018).

### 1.6 Blendas de PHB/Amido

As blendas poliméricas podem ser preparadas através da mistura de soluções poliméricas de ambos componentes, na proporção desejada, utilizando um solvente ou um sistema de solventes comuns através do processo *casting*. Geralmente este tipo de blenda é

utilizada em estudos acadêmicos ou no setor industrial na área de tintas e de revestimentos de superfícies (MANSON, 2012). Neste caso o solvente deve ser evaporado e extraído da mistura para transformá-la numa blenda polimérica. Outra maneira de se preparar uma blenda é em um reator onde um dos componentes é sintetizado na presença do outro componente. Para tanto, é necessário que a reação de polimerização de um dos componentes não interfira na reação de polimerização do outro componente. Em alguns casos monômeros de um componente são sintetizados na presença do outro componente previamente polimerizado. Além destes tipos de blendas poliméricas, outro método utilizado é a mistura mecânica realizada no estado fundido através de extrusão ou de misturadores internos (GIRDHAR et al, 2016). Neste caso os componentes poliméricos e seus possíveis compatibilizantes são misturados através de calor e de cisalhamento mecânico. As extrusoras mais utilizadas para a obtenção de blendas mecânicas são as extrusoras de rosca-dupla corrotacionais. Estes misturadores contínuos possuem duas roscas ou parafusos sem fim dentro de um cilindro que giram num mesmo sentido. Este movimento de roscas proporciona um fluxo cisalhante adequado para dispersão e distribuição dos componentes poliméricos. Estas extrusoras podem ser segmentadas tanto no cilindro/barril como nas roscas. Após as blendas serem preparadas, elas podem ser moldadas ou conformadas através de diferentes processos, entre eles, a moldagem por injeção, a conformação de perfis, filmes e chapas por extrusão com rosca simples (ROBESON, 2007). Em qualquer destes processos a blenda deve possuir uma processabilidade adequada para fabricar produtos com desempenho adequado. Para tanto, a morfologia desenvolvida na etapa de mistura ou de preparação deve ser estável para se manter durante as etapas posteriores de moldagem ou de conformação. Os aspectos de moldabilidade ou de conformação devem ser avaliados através de propriedades reológicas sob fluxo e de possíveis programas de simulação para garantir a obtenção do produto com desempenho desejado (GIRDHAR et al, 2016). Muitos pesquisadores vêm trabalhando na utilização de aditivos naturais como celulose, amido, lignina, entre outros, em polímeros biodegradáveis com o objetivo de obtenção de um material com uma degradação mais rápida e menor custo (AZIZI et al, 2005; MACHADO et al, 2012).

ZHANG e colaboradores (2011) e ROSA e colaboradores (2009) estudaram as características térmicas de filmes de blendas de amido/PHB. Os autores observaram que o aumento na quantidade de amido modificou a temperatura de fusão, com também a temperatura de cristalização comparado ao PHB individual.

PELICANO e colaboradores (2009) estudaram blendas polimérica utilizando 49% de PHBV (Poli-hidroxibutirato-co-hidroxivalerato), 21% de Ecoflex® (poli-butilenoadiapato-

tereftalato) e 30% amido de mandioca. Ao adicionar o amido foi observado uma diminuição no índice de fluidez do composto, na tensão de ruptura e no tempo de degradação do material, enquanto ocorreu um aumento no módulo de elasticidade quando comparado ao o composto puro (YU et al, 2006; PELICANO et al, 2009).

Os estudos encontrados na literatura estão voltados para utilização de blendas PHB/amido em filmes e embalagens. Até o presente momento, não foi encontrado relatos da utilização destas blendas poliméricas de PHB/Amido na confecção de filamentos para a produção de novos protótipos utilizando prototipagem rápida. Com isso, parece promissor o desenvolvimento de novos filamentos para prototipagem rápida baseados em uma blenda polimérica de PHB/Amido para a aplicação dos mesmos para a produção de materiais impressos que podem ser utilizados na área médica.

### 1.7 Biopolímeros

No contexto atual, há uma discussão permanente entre os governos, a sociedade e o mundo globalizado: a sustentabilidade. Diante dos problemas socioambientais, as várias esferas do conhecimento discutem como conciliar as necessidades econômicas das empresas com um modelo de desenvolvimento sustentável: justo socialmente, adequado ambientalmente e economicamente viável.

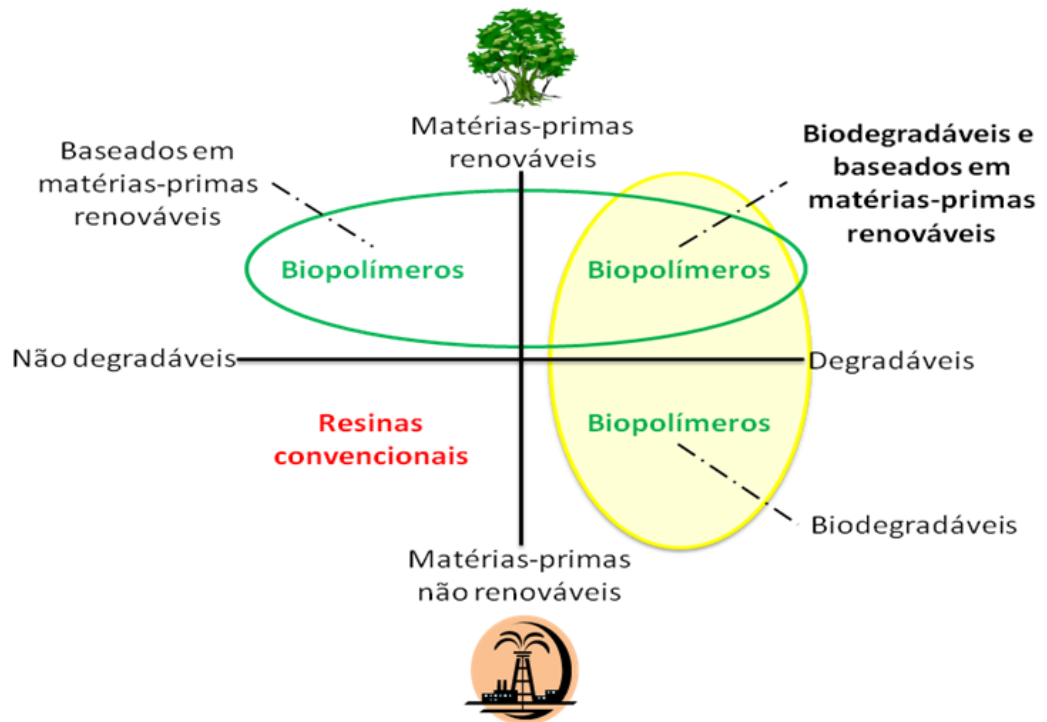
O apelo da sustentabilidade também ascendeu em todos os elos da cadeia do plástico. Nos últimos anos, foi possível verificar iniciativas que buscavam e ainda tentam melhorar a imagem dos plásticos perante a sociedade, visando transportá-lo de um papel de vilão para um de parceiro do meio ambiente.

Segundo Harada e Manosso (2011) o Brasil é referência no que diz respeito às tecnologias de ponta quando o assunto é plástico – está na lista das nações que primeiro adotaram a nanotecnologia em produtos plásticos e é pioneiro no desenvolvimento de resinas feitas a partir de fontes renováveis, os chamados biopolímeros.

Segundo Endres e colaboradores (2012), os biopolímeros são resinas plásticas sintetizadas (polímeros ou copolímeros) produzidas a partir de matérias-primas de fontes renováveis e/ou são biodegradáveis. A Figura 5 apresenta uma matriz que auxilia na compreensão sobre o que são os biopolímeros em termos de degradabilidade e de fontes renováveis ou não da matéria-prima.



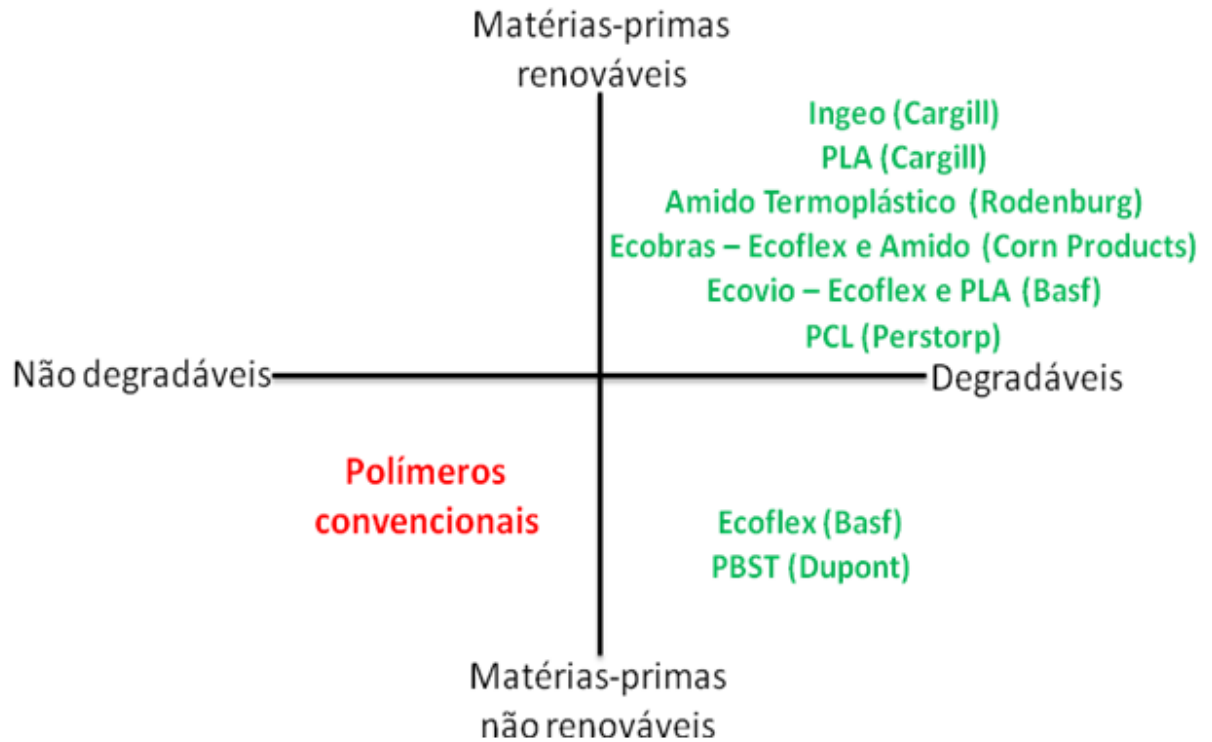
**Figura 5:** Biopolímeros e seus vários grupos.



Fonte: Adaptado de (Endres et. Al, 2012)

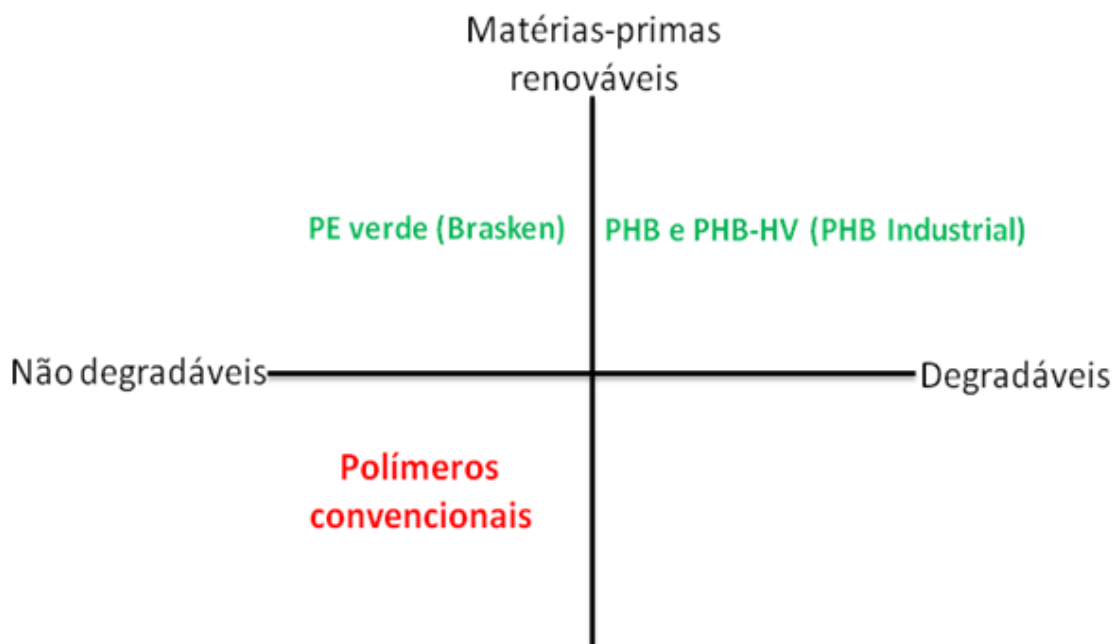
É importante salientar, no entanto, que a utilização dos recursos renováveis leva à necessidade de adequação da indústria nacional atual, com a adoção de novas tecnologias capazes de lidar com esta nova realidade. A Figura 6 e Figura 7, apresentam alguns dos biopolímeros que estão sendo produzidos em termos mundiais e nacionais.

**Figura 6:** Produção de biopolímeros no contexto mundial.



Fonte: Adaptado de (Endres et. Al, 2012)

**Figura 7:** Produção de biopolímeros no Brasil.



Fonte: Adaptado de (Endres et. Al, 2012)

A busca pela sustentabilidade tem aumentado a demanda por materiais de fontes renováveis ou que sejam potencialmente reutilizáveis; recicláveis ou biodegradáveis. Neste sentido, busca-se um material com durabilidade em uso e degradabilidade após o descarte e também que, preferencialmente, sejam provenientes de fontes renováveis. Estes materiais, com o tempo, poderão encontrar inúmeras aplicações.

Entretanto, os polímeros biodegradáveis ainda não são capazes de competir com os polímeros tradicionais, especialmente devido ao custo elevado e desempenho inferior sob aplicação. Estes polímeros chegam a custar quatro vezes mais que os polímeros tradicionais. Em consequência, o interesse por estes materiais aliado à maior preocupação ambiental levou a um expressivo aumento nas investigações para o uso dos mesmos (MANSON, 2012).

### 1.8 Prototipagem rápida na área médica

A prototipagem rápida tem despertado muito interesse na área de saúde, por ser um meio que possibilita a criação de próteses e instrumentos médicos personalizados como pode ser observado a Figura 8a e Figura 8c (MORRISON et al., 2015). Os protótipos são utilizados na visualização de estruturas anatômicas específicas (Figura 8b), como moldes para guias cirúrgicos e até auxiliam na elaboração de procedimentos cirúrgicos com maior complexidade (MCMENAMIN, et al. 2014).

**Figura 8:** Prototipagem rápida na área médica: a) dispositivos médico personalizado para cirurgia, b) modelo anatômico para estudo e c) equipamentos médicos personalizados.



Fonte: Adaptado de (MORRISON et al., 2015; MONASH, 2017; 3DPI, 2017)

## 2 OBJETIVOS:

Este projeto tem como principal objetivo a preparação e caracterização de novos filamentos para impressão 3D baseados em blendas de PHB/Amido visando a aplicações em engenharia tecidual.

Objetivos específicos:

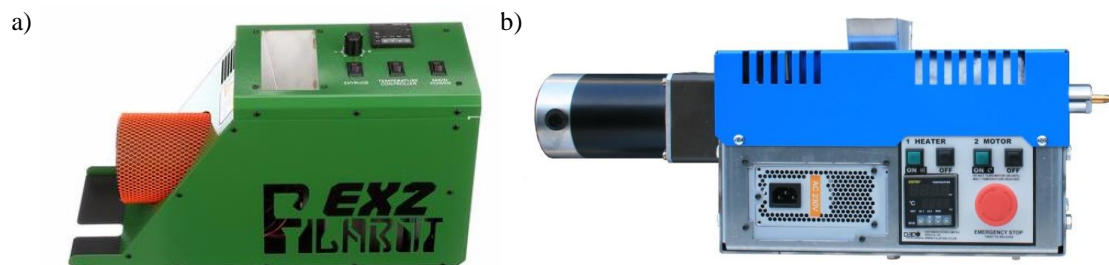
- Desenvolvimento de um protótipo de uma extrusora *homemade* de rosca simples para extrudar os filamentos;
- Avaliação de diferentes aditivos para compatibilização das blendas de PHB/Amido;
- Preparação e caracterização de filamentos de PHB/Amido utilizando em uma extrusora “*homemade*” de rosca simples.
- Impressão 3D de um *scaffold* utilizando os filamentos desenvolvidos.

## 3 MATERIAIS E MÉTODOS.

### 3.1– Extrusora homemade.

Para produção dos filamentos primeiramente foi desenvolvida uma extrusora de rosca simples, utilizando como referência uma extrusora *desktop* existente no mercado: filabot ex2 filament extruder e FilaFab PRO EX 350 (Figura 9), com valores aproximados de R\$ 5.000,00.

**Figura 9:** Extrusoras desktop comerciais: a) Filabot EX2 filament extruder e b) FilaFab PRO EX 350.



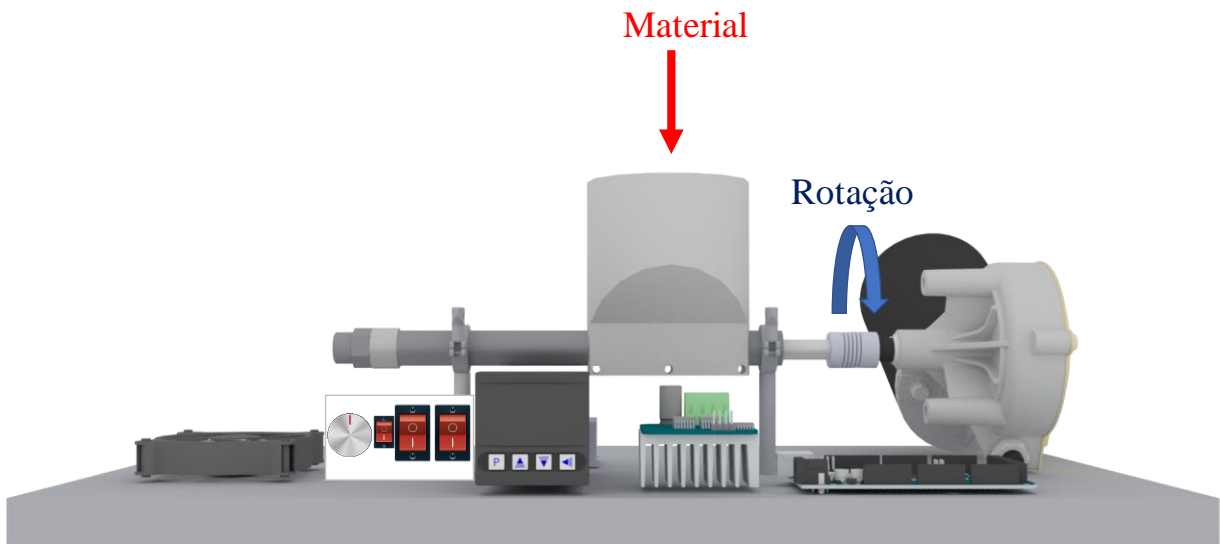
Fonte: (Filabot, 2016 e Filafab, 2016)

### 3.2- Materiais utilizados na extrusora *homemade*.

Considerando as limitações econômicas por ser um trabalho acadêmico os principais componentes utilizados na extrusora serão apresentados abaixo justificando a razão de suas escolhas.

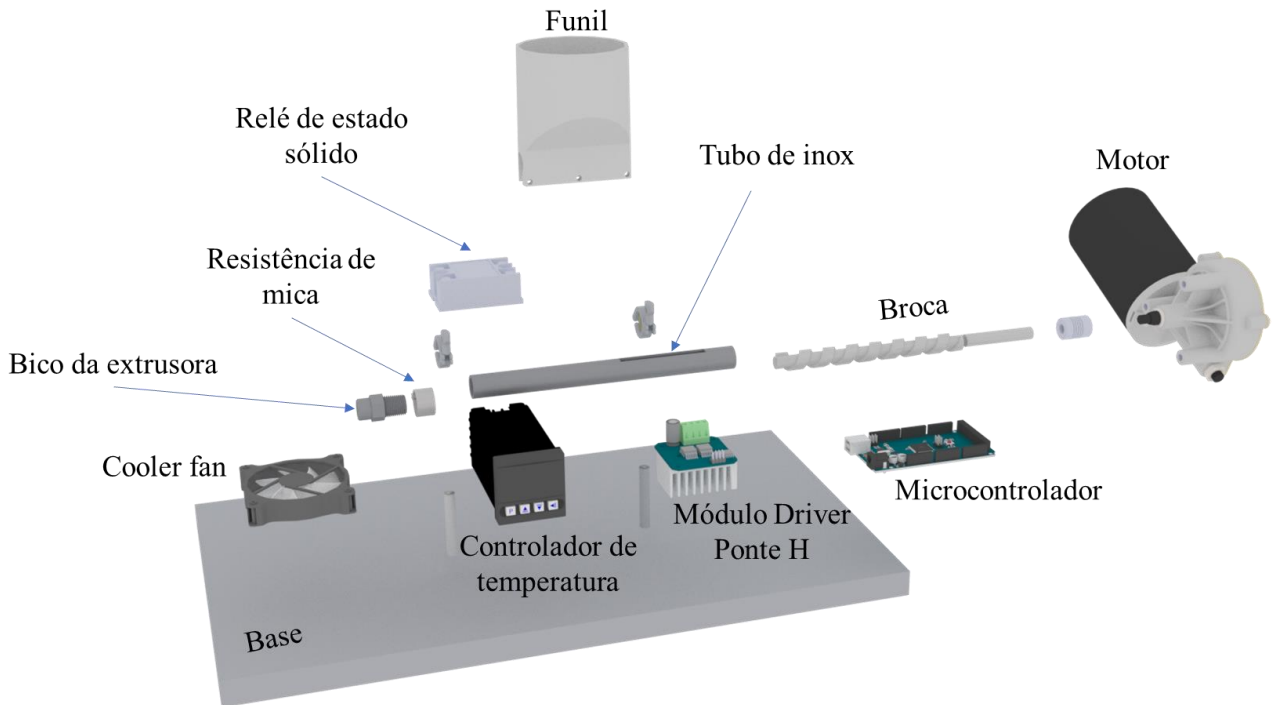
A Figura 10 mostra o projeto 3D da extrusora desenvolvida em vista frontal. A Figura 11 apresenta a vista isométrica explodida do projeto 3D para melhor visualização dos materiais utilizados na montagem da extrusora.

**Figura 10:** Vista frontal da extrusora *homemade*



Fonte: Própria

**Figura 11:** Vista isométrica explodida do projeto 3D da extrusora homemade.



Fonte: Própria

O circuito do motor, cooler Fan e eletrônicos foram alimentados com uma fonte chaveada de 12V e 20 A (Figura 12 a).

Com a necessidade de obter um alto torque e baixa rotação foi escolhido o motor de para-brisa de 12V (Figura 12 b) com torque de 25 a 48 Nm (Torque máx.) e rotação máxima de 100 rpm.

A broca de madeira rápida 9/16 polegadas IRWIN (Figura 12 c), foi utilizada como fuso da extrusora por ter características iguais as das extrusoras existentes no mercado.

Para aquecer a extrusora, foi utilizado a resistência coleira de mica 100 watts (Figura 12 d) no bico da extrusora, onde a temperatura pode chegar até 350°C.

O sensor utilizado para medir a temperatura foi o termopar tipo K (Figura 12 e) para monitoramento de temperatura entre -50 °C a 400 °C e precisão de  $\pm 2,5$  °C.

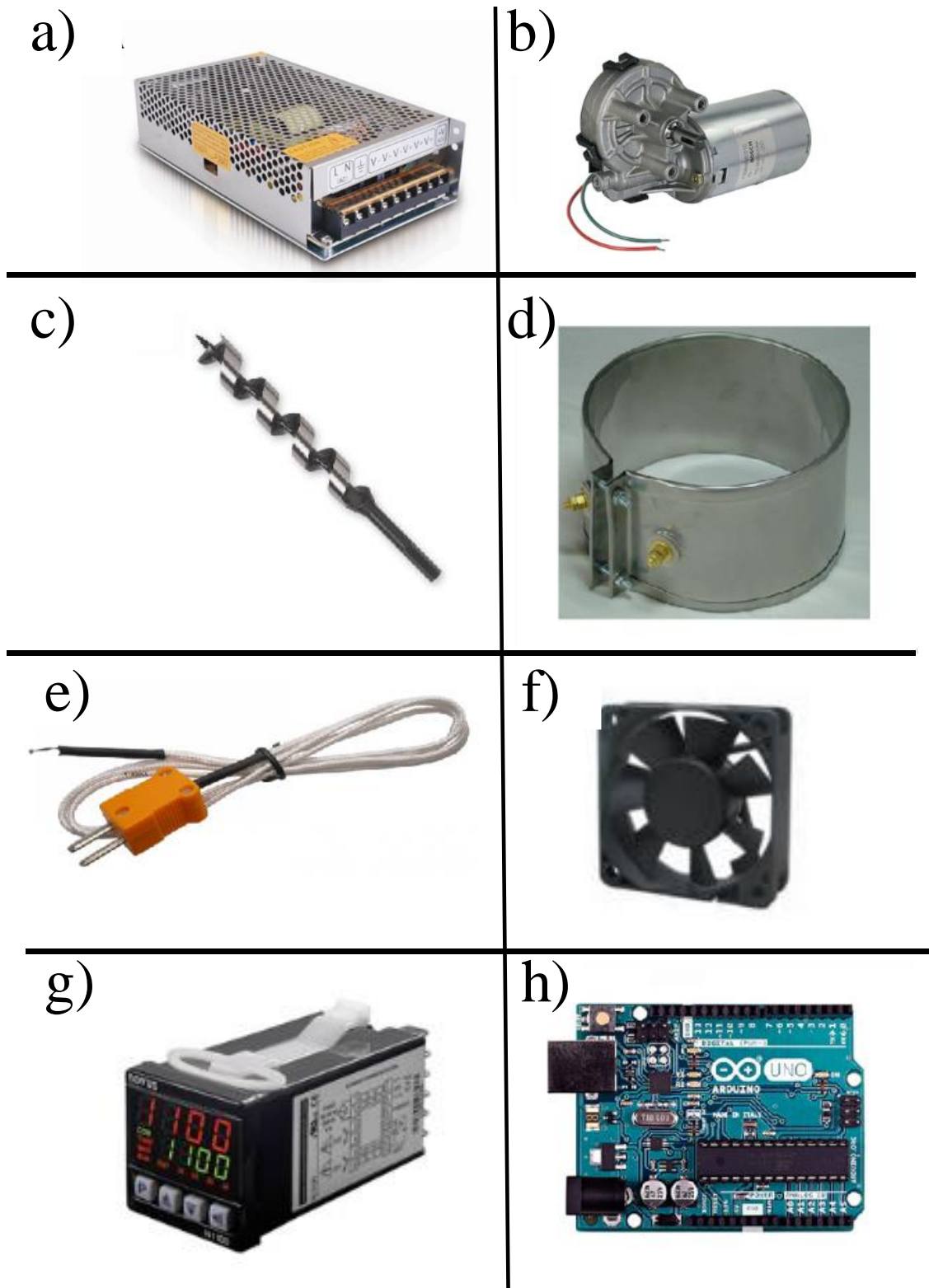
Para obter maior linearidade de diâmetro do filamento foi utilizado um cooler Fan 12V (Figura 12 f) na saída extrusora para ajudar a resfriar o filamento mais rápido.

Para controlar a temperatura de aquecimento da extrusora foi utilizado o controlador de temperatura N1100 da Novus (Figura 12 g) com auto sintonia dos parâmetros PID para melhor precisão de temperatura.

Para realizar o controle de rotação do motor do fuso da extrusora foi utilizado uma placa de microcontrolador baseada no Atmega328, o Arduino UNO R3 (Figura 12 h), possui 14 pinos de entrada/saída (podendo 6 serem utilizadas como saídas PWM), 6 entradas analógicas, um cristal oscilador de 16MHz, uma conexão USB, um conector de alimentação, um cabeçalho ICSP, e um botão de reset. Necessita de uma tensão de 5 V para seu funcionamento (ARDUINO, 2016). Utilizando a plataforma de programação do Arduino (IDE) foi criada a programação para controlar a velocidade do motor do fuso utilizando um potenciômetro como pode ser vista em apêndices.



**Figura 12:** Materiais utilizados para montar a extrusora *homemade*: a) fonte DC, b) motor de parabrisa, c) broca, d) resistencia de mica, e) sensor K, f) Coller fan, g) controlador de temperatura, h) microcontrolador.



Fonte: (DHCP, 2016; BOSCH, 2016; IRWIN 2016; RGRESISTENCIAS, 2016; RYDACK, 2016; SUNON, 2016; NOVUS, 2016 e ARDUINO, 2016).

### 3.3- Materiais utilizados na preparação dos filamentos.

Para obter filamentos de blendas biodegradáveis baseadas em PHB e amido, foram utilizados os seguintes materiais:

- PHB doado pela empresa PHB industrial.
- Amido de milho modificado INDEPEL GUM 90 doado pela empresa Indemil, apresentando as seguintes características: umidade 14%, pH 5,5 - 6,5, condutividade 1 mS/cm, viscosidade (20%, 60°C) Min. 300 cps – Max 600 cps.
- Amido modificado INDEPEL CAT 3000 doado pela empresa Indemil, apresentando as seguintes características: umidade 14%, pH 6,0 - 7,0, condutividade 1 mS/cm, viscosidade (20%, 60°C) Min. 1600 cps – Max 2000 cps.

### 3.4- Preparação dos filamentos de blendas poliméricas PHB/Amido.

As blendas poliméricas foram preparadas utilizando 100g de uma mistura de PHB/Amido com diferentes proporções, conforme demonstrado na Tabela 2. Nenhuma das blendas poliméricas obtidas foi utilizado plastificante.

**Tabela 2:** Formulações das blendas poliméricas de PHB/Amido modifica INDEPEL GUM90 e CAT3000.

Amostras	PHB (% m/m)	Amido (% m/m)
PHB	100	0
PHB / GUM1	99	1
PHB / GUM5	95	5
PHB / GUM10	90	10
PHB / GUM20	80	20
PHB / GUM50	50	50
PHB / CAT20	80	20
PHB / CAT50	50	50

Fonte: Própria

Para misturar os materiais de forma homogênea foi utilizado o Speed Mixer DAC 150.1 (FUZK TEC, Alemanha) do Instituto de química UNESP-Araraquara, São Paulo, com

velocidade de 1500 RPM por 30 segundos. Em seguida, as blendas poliméricas PHB / Amido foram extrudadas na forma de filamentos utilizando a extrusora *homemade* de rosca simples descrita anteriormente. O processo de extrusão foi realizado utilizando três diferentes condições como descrito abaixo:

- Temperatura de  $160 \pm 5$  ° C; Tempo de pré-aquecido: 25 min, velocidade do parafuso de alimentação: 20 rpm.
- Temperatura de  $170 \pm 5$  ° C; Tempo de pré-aquecido: 25 min, velocidade do parafuso de alimentação: 20 rpm.
- Temperatura de  $180 \pm 5$  ° C; Tempo de pré-aquecido: 25 min, velocidade do parafuso de alimentação: 35 rpm.

Os diâmetros dos filamentos foram medidos utilizando um paquímetro da marca Digimess com resolução de 0,01mm/.0005.

### 3.5- Técnicas Empregadas na Caracterização dos Materiais.

#### 3.5.1-Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura por emissão no campo (MEV-FEG) modelo JEOL JSM 7500F acoplado com um equipamento de EDS Noran System 7/Thermo scientific instalado no Instituto de Química de Araraquara, operando na faixa de tensão de 10kV. A fratura das amostras foi realizada em N<sub>2</sub> líquido. Posteriormente foram fixadas em um suporte de cobre com fita adesiva dupla face de carbono. As amostras foram cobertas com uma camada de carbono com espessura de 1-10 nm, operando na faixa de tensão de 3-10kV. As imagens foram obtidas na secção transversal dos filamentos.

#### 3.5.2- Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros de FT-IR foram obtidos à temperatura ambiente com o espectrômetro VERTEX 70 (Bruker) instalado no Instituto de Química de Araraquara-SP, utilizando o método *Attenuated Total Reflectance* (ATR) com um acúmulo de 60 varreduras e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, na faixa de absorção de 4000-400 cm<sup>-1</sup>.

### 3.5.3- Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada na empresa Afinko polímeros na cidade de São Carlos - SP, utilizando o equipamento Shimadzu, módulo termogravimétrico TGA-50 (N<sub>2</sub>) de 20 a 800 °C sob atmosfera de nitrogênio a um fluxo de 5- mL min<sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>. A massa de cada amostra foi de 15 mg.

### 3.5.4 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria esporádica diferencial (DSC) foi realizada usando um DSC 1 da Mettler Toledo calibrado com índio padrão. O nitrogênio foi usado como gás de purga (10 mL min<sup>-1</sup>). As medições foram realizadas em placas de alumínio contendo cerca de 5 mg de amostra. Os comportamentos térmicos das amostras foram analisados de -30 °C a 200 °C com taxa de varredura 10 °C min<sup>-1</sup>.

## 3.6 – Impressão 3D

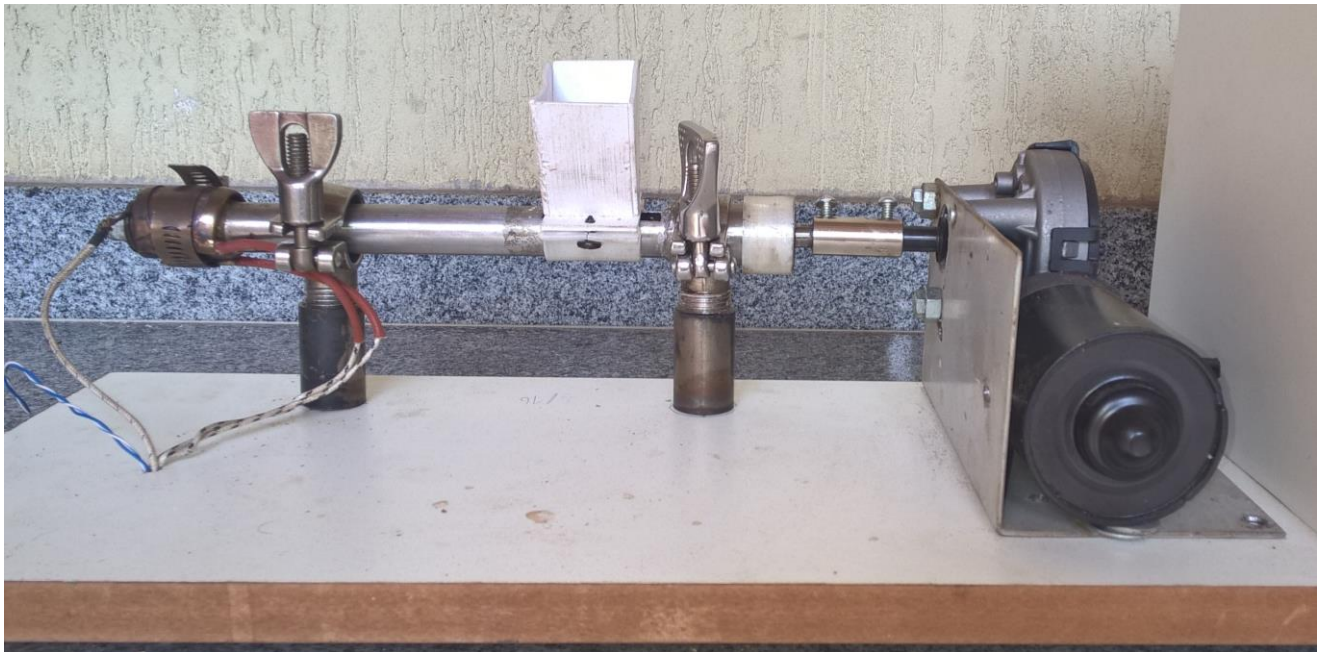
Para realizar a impressão 3D utilizando os filamentos desenvolvidos, foi utilizado a impressora 3D da marca Boa impressão 3D, modelo Stella. Utilizando o software Repetier Host e Slic3r para ajustar as configurações de fatiamento, temperatura e velocidade de impressão dos protótipos. A temperatura utilizada na cabeça extrusora da impressora 3d foi de 170°C, a velocidade de impressão foi de 15 mm/s, preenchimento de 20% e a mesa de contato da impressora 3D não foi aquecida.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.

### 4.1- Extrusora *homemade*.

A Figura 13 mostra a fotografia da extrusora *homemade* desenvolvida. Primeiramente foi analisado qual o melhor local de fixação do sensor K e a resistência para que a temperatura inserida corresponda com a temperatura dentro tubo de inox onde o material a ser extrudado fundirá. Uma vez fixado o sensor e a resistência na extrusora foi realizado a calibração do sensor K e do controlador de temperatura com intuito de se obter a maior precisão dos mesmos. A proporção de material adicionado no funil da extrusora foi de 100 g para cada filamento extrudado com comprimento de 5 m.

**Figura 13:** Extrusora *homemade*



Fonte: Própria

### 4.2 Filamentos PHB/Amido.

Como descrito anteriormente foram fornecidos dois tipos de amido pela empresa Indemil. Os filamentos foram preparados utilizando PHB e os amidos modificados INDEPEL GUM 90 e INDEPEL CAT 3000.

Inicialmente foram realizados testes iniciais com intuito de estudar as melhores condições para a extrusão de filamentos com as características desejadas para aplicações em impressão 3D. Foram extrudados filamentos utilizando três configurações diferentes da mistura PHB/GUM 1, uma vez que a extrusão do PHB se mostrou difícil de ser controlada e de se obter filamentos contínuos e extensos.

Na primeira configuração a temperatura de extrusão foi 160° C e rotação do fuso de 20 RPM, e foi obtido um filamento com uma boa linearidade do diâmetro com 1,75 mm, porém o mesmo demonstrou-se frágil e rugoso, possivelmente devido ao fato de que nesta temperatura o polímero apresentar-se totalmente fundido o que será demonstrado posteriormente nos resultados de DSC.

Na segunda configuração a temperatura de extrusão foi 180° C e rotação do fuso de 35 RPM. Neste caso, o material extrudado pelo bico da extrusora apresentou-se com baixa viscosidade, o que impossibilitou a produção de filamentos.

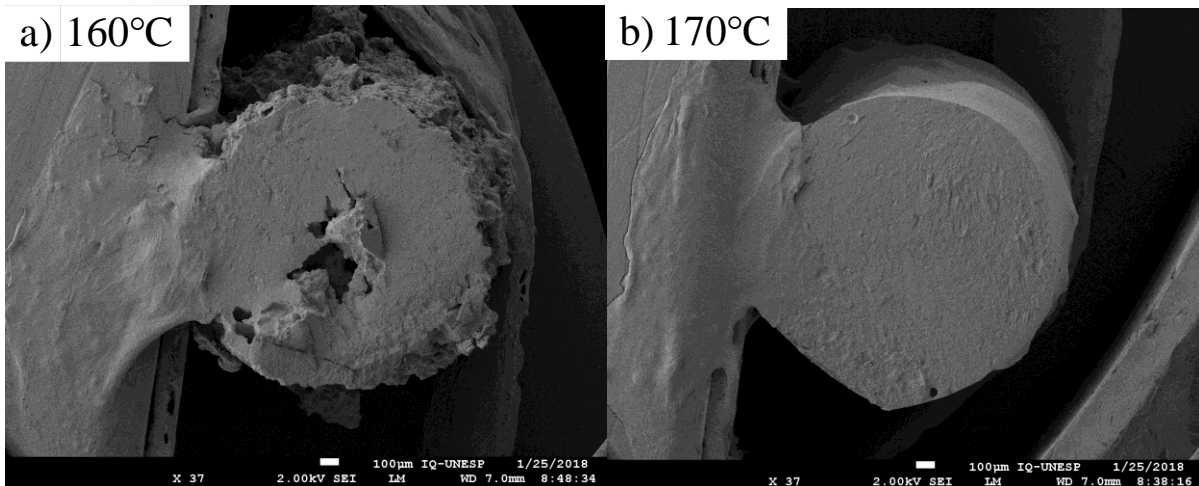
E na terceira configuração a temperatura de extrusão foi 170° C, a velocidade do fuso foi de 20 RPM. Com esta configuração foi possível produzir um filamento homogêneo e resistente de aproximadamente cinco metros e com diâmetro de aproximadamente 1,75 mm. A Figura 14 mostra os filamentos de PHB/GUM 1 extrudados com as temperaturas de 170° C e 160 ° C. As diferenças morfológicas entre os filamentos também podem ser observadas nas imagens de MEV da Figura 15.

**Figura 14:** Filamentos PHB/GUM 1 temperatura de extrusão de 170° C e 160° C.



Fonte: Própria

**Figura 15:** Imagens de MEV da secção transversal do filamento PHB/GUM 1 com temperaturas de extrusão de 170° C e 160° C.



Fonte: Própria

Após os testes iniciais, a terceira configuração foi adotada para a extrusão dos demais filamentos. Os demais filamentos também foram obtidos com diâmetro de aproximadamente  $1,74 \text{ mm} \pm 0,10 \text{ mm}$  como demonstrado na Figura 16. A Figura 17 mostra um comparativo dos filamentos de PLA da Fila3d, PHB, PHB/CAT 20, PHB/CAT 50, PHB/GUM 20, PHB/GUM 50, PHB/GUM 1, PHB/GUM 5 e PHB/GUM 20. O filamento de PHB se mostrou muito rígido e quebradiço, diferente dos filamentos com blendas poliméricas de PHB/amido. Entre as blendas poliméricas o PHB/Amido modificado GUM 90 50/50 m/m mostrou melhor flexibilidade comparado aos demais filamentos, porém mais frágil, devido à grande quantidade de amido. Esta observação corrobora com o trabalho reportado por GODBOLE, S. e colaboradores. (2003), que demonstra que a utilização do amido modificado melhorou as propriedades termoplásticas do PHB mesmo em menores proporções. Sendo assim, o amido GUM 90 foi escolhido para ser utilizado para a produção dos filamentos com concentrações mais baixas de amido. Na Figura 17 observa-se que o filamento de PHB/GUM5 com comprimento de aproximadamente 5 metros e enrolado em uma bonina utilizada para enrolar os filamentos comerciais de PLA.



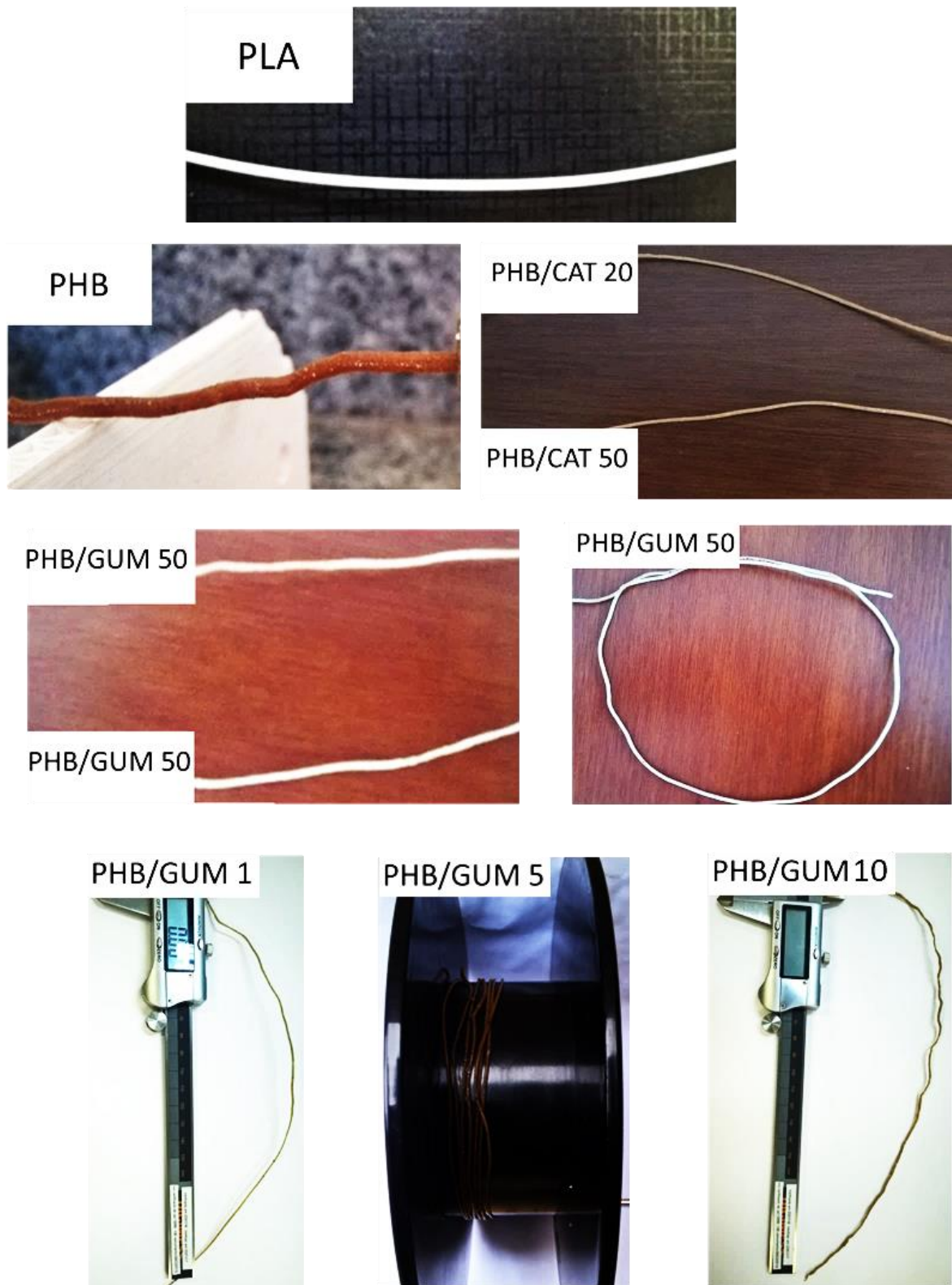
**Figura 16:** Verificação do diâmetro do filamento.



Fonte: Própria



**Figura 17:** PLA da Fila3d, PHB, CAT 20, PHB/CAT 50, PHB/GUM 20, PHB/GUM 50, PHB/GUM 1, PHB/GUM 5 e PHB/GUM 20.



Fonte: Própria

### 4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.

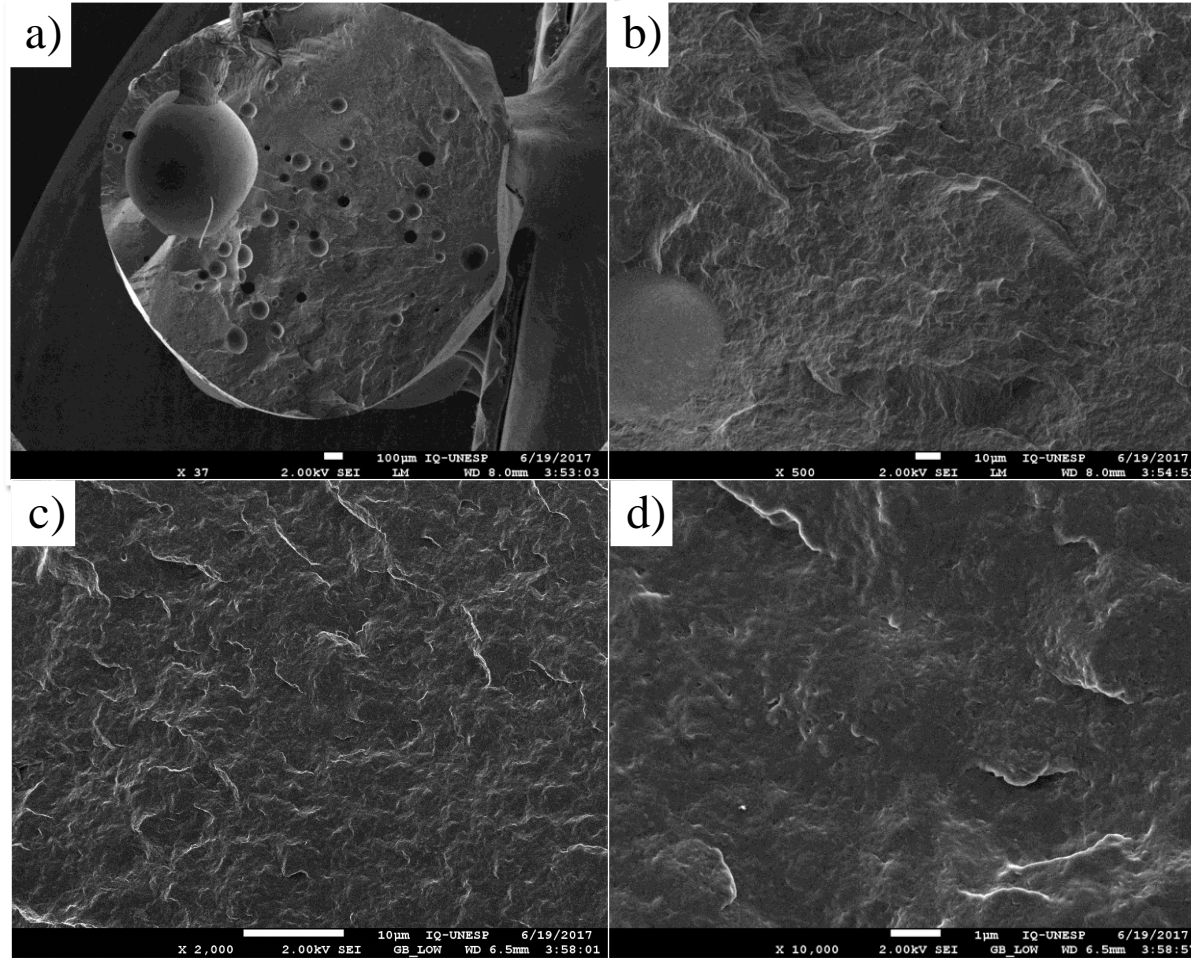
Com intuito de observar as características morfológicas dos filamentos extrudados foram realizadas medidas de MEV. A Figura 18a mostra a imagem da secção transversal do filamento de PHB, onde observa-se a presença de cavidades esféricas, possivelmente causadas pela formação de bolhas de ar durante o processo de preparação. Entretanto, nota-se nas imagens com maior ampliação (Figura 18 b-d) que o filamento é formado por uma estrutura compacta e uniforme.

A Figura 18e pode se observar o filamento PHB/GUM1 sem a presença de bolhas e com uma estrutura compacta. Observando a Figura 18f que apresenta a imagem com maior ampliação, pode-se notar a presença de um grão de amido micrometro.

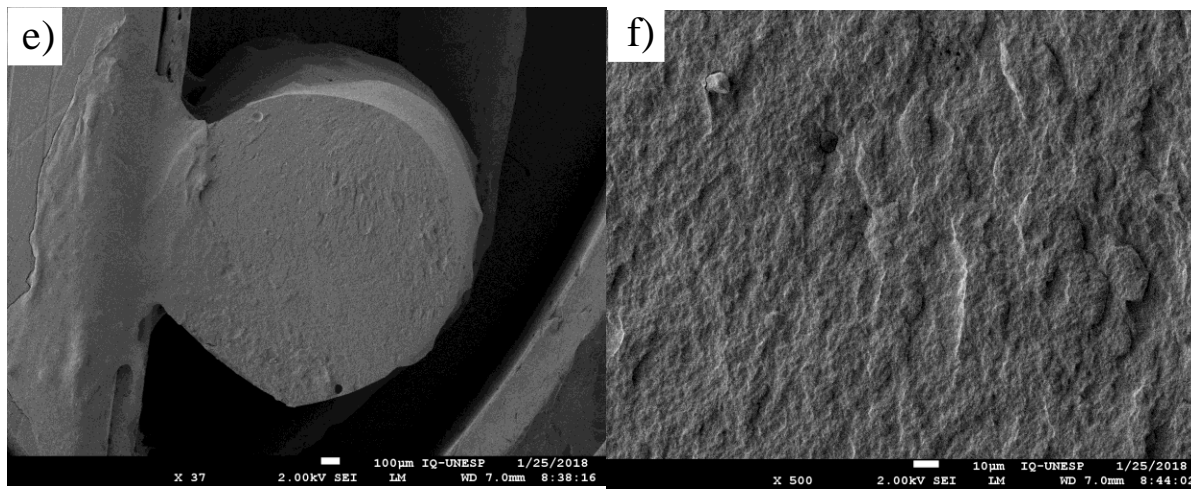
A Figura 18 também apresenta imagens de MEV da secção transversal dos filamentos de PHB/GUM 20, PHB/GUM 50, PHB/CAT 20 e PHB/CAT 50. Com a utilização de 20% de amido modificado INDEPEL GUM 90 (Figura 18 k), observa-se a formação de um filamento homogêneo. Com aumento da concentração de amido para 50% ocorreu o aumento da porosidade do filamento. Na imagem com maior ampliação (Figura 18 l) nota-se a presença de partículas micrométricas possivelmente formados por aglomerados de amido. As mesmas características morfológicas foram observadas nos filamentos de PHB/Amido modificado INDEPEL CAT 300 (Figura 18 o-r).

**Figura 18:** Imagens de MEV da secção transversal dos filamentos de PHB, PHB/GUM 1, PHB/GUM 5, PHB/GUM 10, PHB/GUM 20, PHB/GUM 50, PHB/CAT 20, PHB/CAT 50.

**Filamento PHB**

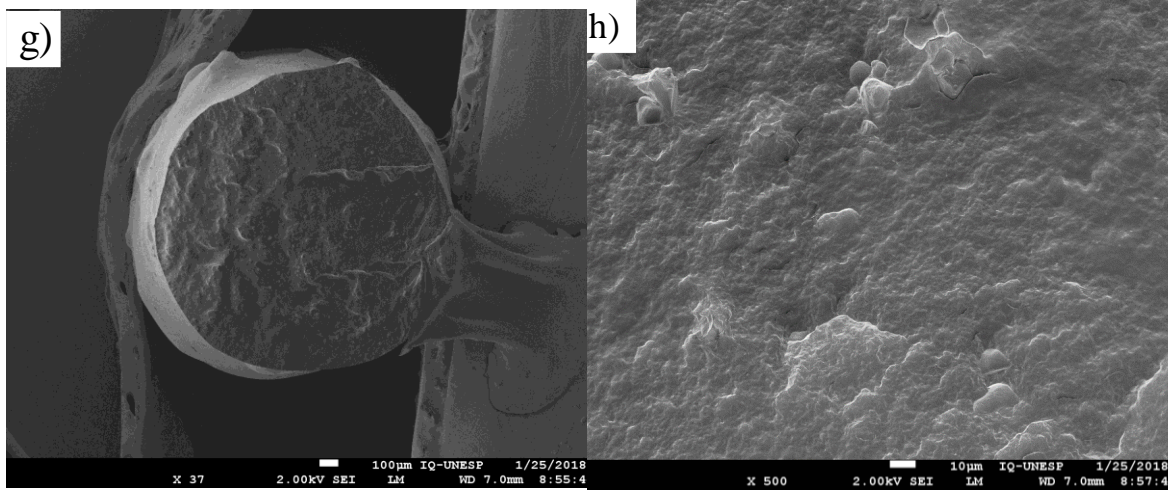


**Filamento PHB/GUM 1**

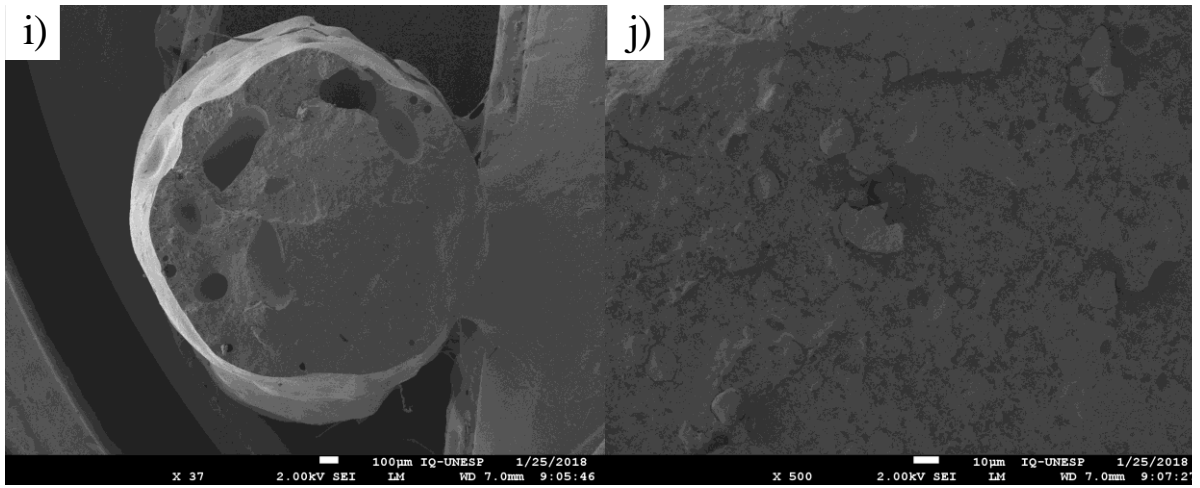


**Filamento PHB/GUM 5**

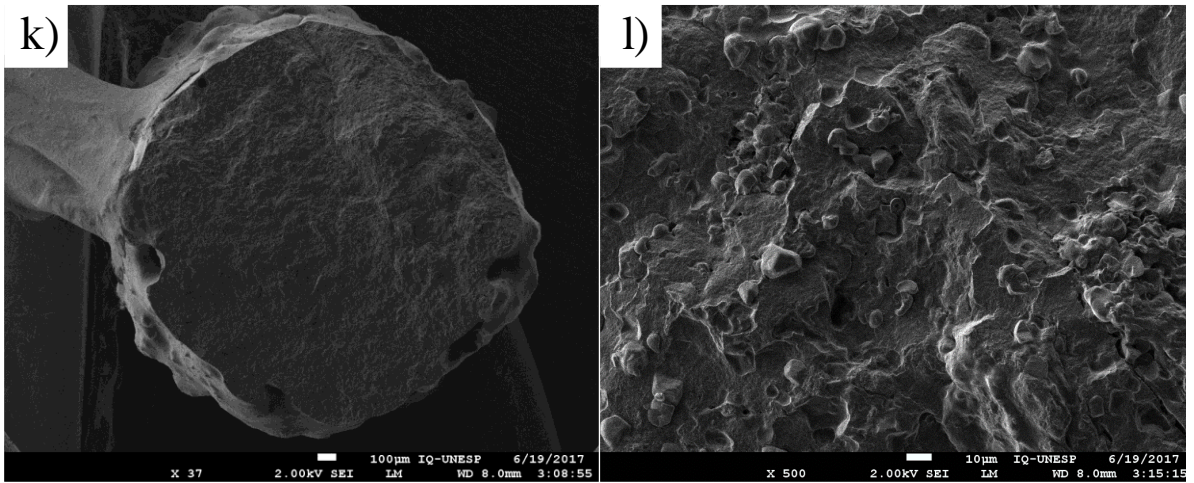




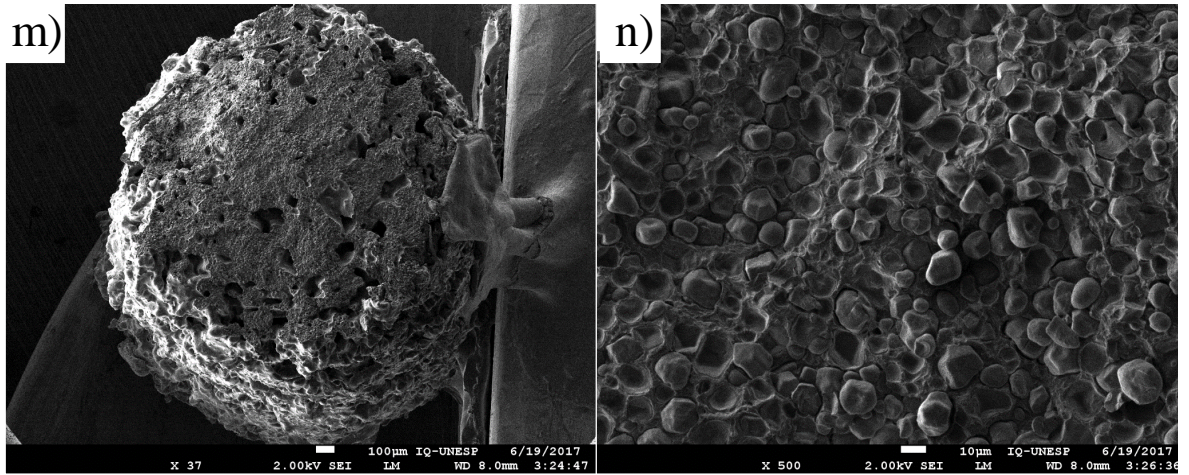
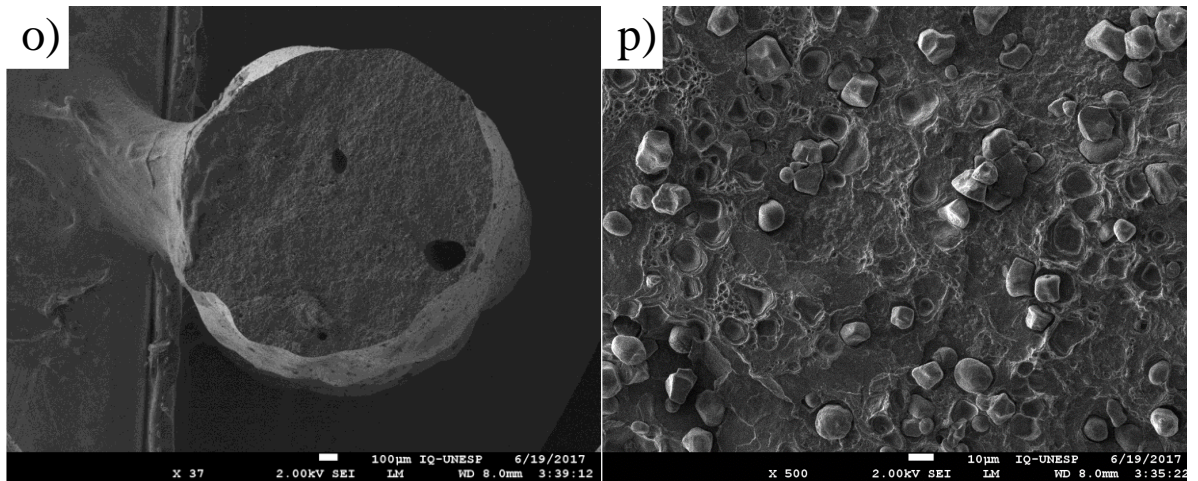
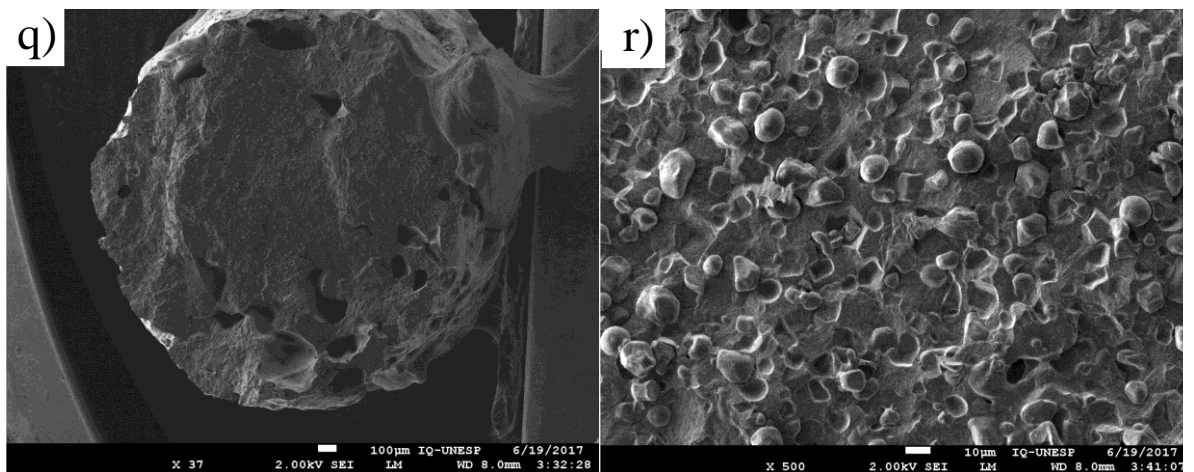
**Filamento PHB/GUM 10**



**Filamento PHB/GUM 20**





**Filamento PHB/GUM 50****Filamento PHB/CAT 20****Filamento PHB/CAT 50**

Fonte: Própria

#### 4.4 - Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho.

A

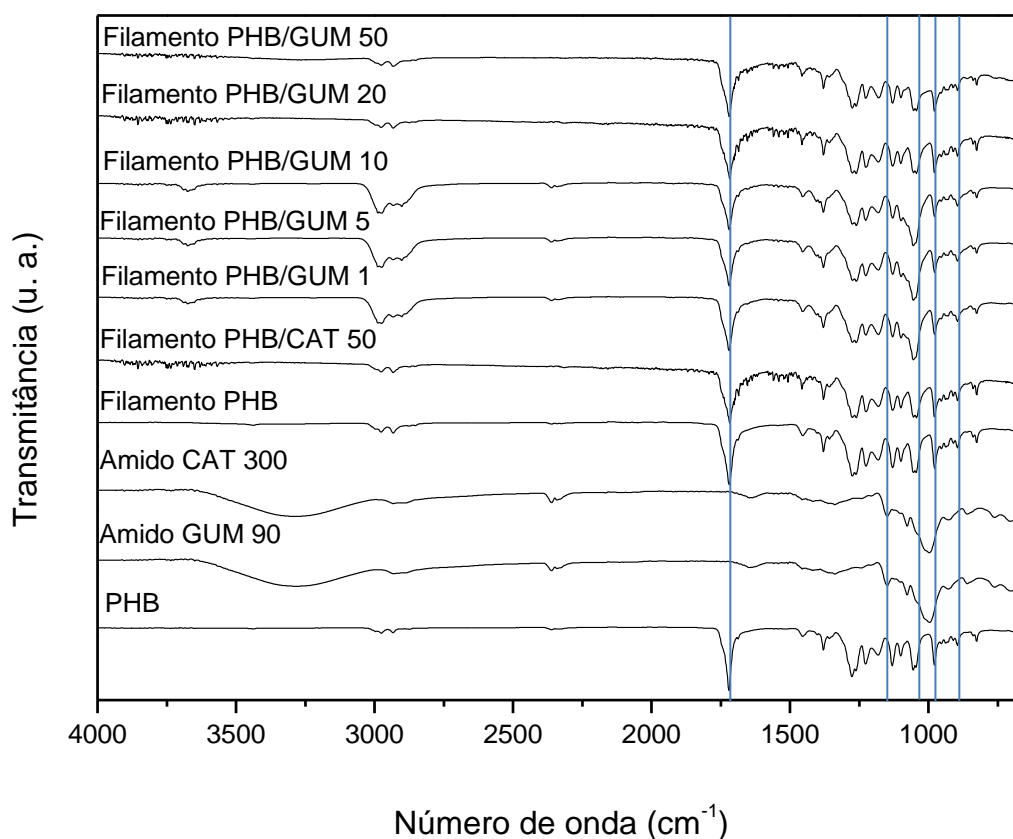
Figura 19 apresenta os espectros de espectroscopia vibracional na região do infravermelho do PHB, amido GUM 90, amido CAT 3000, filamento PHB, filamento PHB/ GUM 1, filamento PHB/ GUM 5, filamento PHB/ GUM 10, filamento PHB/ GUM 20, filamento PHB/ GUM 50 e filamento PHB/ CAT 50.

As principais atribuições que caracterizam o PHB são:  $978\text{ cm}^{-1}$  e  $895\text{ cm}^{-1}$  - acoplamento do estiramento C-C do esqueleto com a estiramento  $\text{CH}_3$ ;  $1181\text{ cm}^{-1}$  - acoplamento do estiramento C-C do esqueleto com a estiramento C-O-C;  $1227\text{ cm}^{-1}$  e  $1277\text{ cm}^{-1}$  - estiramento C-O;  $1720\text{ cm}^{-1}$  - estiramento C = O (BAYAR E SEVERCAN, 2005) e  $2934\text{ cm}^{-1}$  e  $2997\text{ cm}^{-1}$  estiramento CH.

As principais atribuições que caracterizam os amidos são:  $3300\text{ cm}^{-1}$  - estiramento O-H;  $2930$  - estiramento C-H;  $1640$  e  $1458\text{ cm}^{-1}$  referentes ao estiramento C-C e C-O-H. Bandas em  $1336\text{cm}^{-1}$ ,  $1150\text{cm}^{-1}$  e  $994\text{ cm}^{-1}$  são designadas como vibrações associadas com grupos  $\text{CH}_2$ .

Observa-se nos espectros dos filamentos que não ocorreu a formação de novas bandas, sendo apenas a somas das bandas dos compostos puros. Estes resultados demonstram que o PHB foi preservado após a preparação dos filamentos. Recentemente Rivas e colaboradores (2017), observaram resultados similares em seu estudo sobre a reprocessabilidade de extrusão de PHB.

**Figura 19:** Espectroscopia na região do infravermelho: do PHB, amido GUM 90, amido CAT 3000, filamento PHB, filamento PHB/ CAT 50, filamento PHB/ GUM 1, filamento PHB/ GUM 5, filamento PHB/ GUM 10 e filamento PHB/ GUM 50.



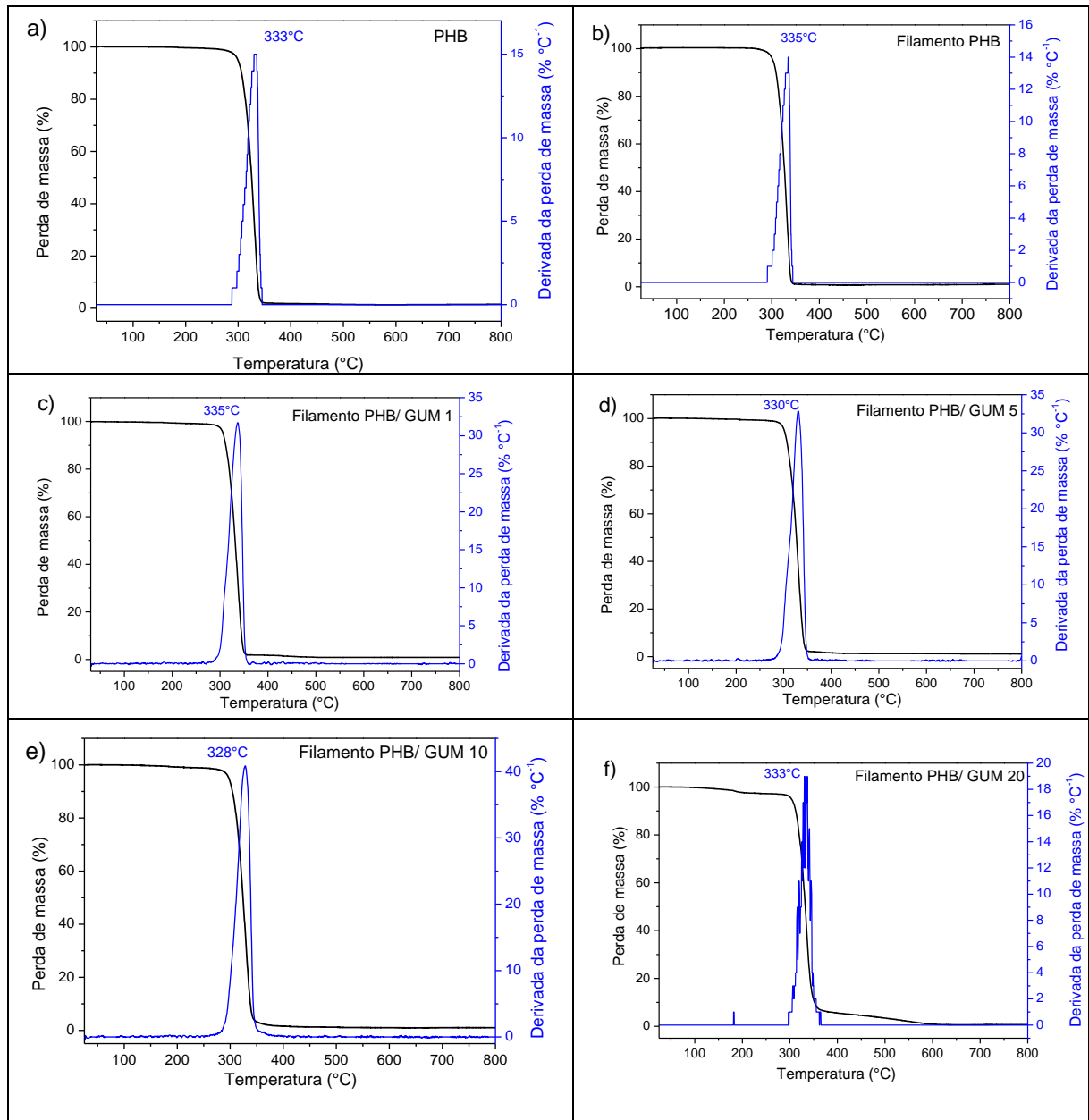
Fonte: Própria

#### 4.5 - Análises Termogravimétricas.

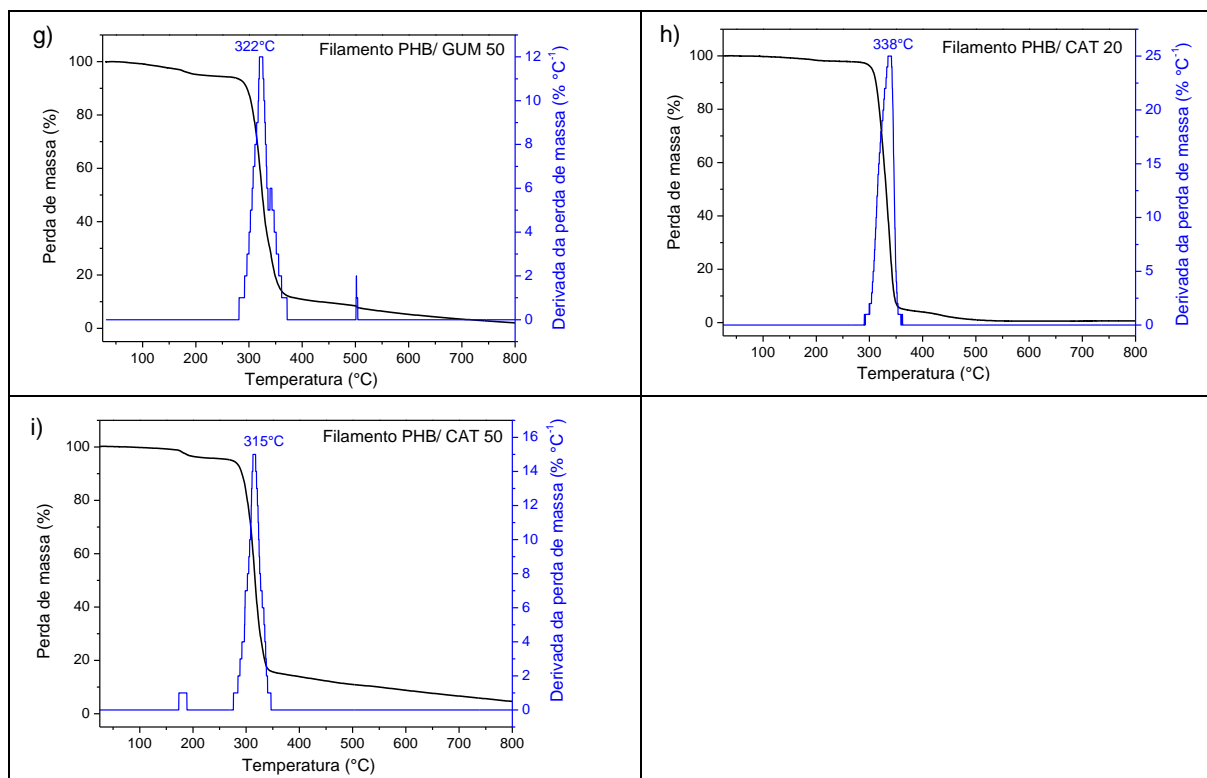
A Figura 20 apresenta as curvas termogravimétricas dos filamentos obtidos e do PHB. Os principais dados correspondentes à análise das curvas estão listados na Tabela 3. A curva TG observada para PHB apresenta apenas uma perda de massa com início em aproximadamente em 230 °C até 400 °C devido à decomposição térmica de PHB. Observa-se também que quase não há resíduo em 800 °C. As curvas TG obtidas para os filamentos de PHB, PHB/GUM 1, PHB/GUM 5, PHB/GUM 10 mostram um comportamento similar ao PHB. As curvas TG obtidas nas blendas poliméricas PHB/ Amido apresentaram três regiões de perda de massa. Para o PHB/GUM 20 e PHB/CAT 20 ocorreu a perda de massa de aproximadamente 2,5% a partir

da temperatura ambiente até cerca de 230 °C. Depois disso, observa-se um segundo evento importante a partir de 240 °C até 390) °C, que é uma temperatura inferior à temperatura observada no PHB. O terceiro evento ocorre a partir de 410 °C até 795 °C. Comportamento muito próximo foi observado nas curvas TG dos filamentos de PHB/GUM 1, PHB/GUM 5, PHB/GUM 10 PHB/GUM 20, PHB/GUM 50 que mostram um comportamento similar ao PHB.

**Figura 20:** TGA do PHB e dos filamentos de PHB, PHB/GUM 1, PHB/GUM 5, PHB/GUM 10, PHB/GUM 20, PHB/GUM 50, PHB/CAT 20 e PHB/CAT 50.







Fonte: Própria

**Tabela 3:** Dados das curvas TGA do PHB e Filamento de PHB, PHB/GUM 20, PHB/GUM 50, PHB/CAT 20 e PHB/CAT 50.

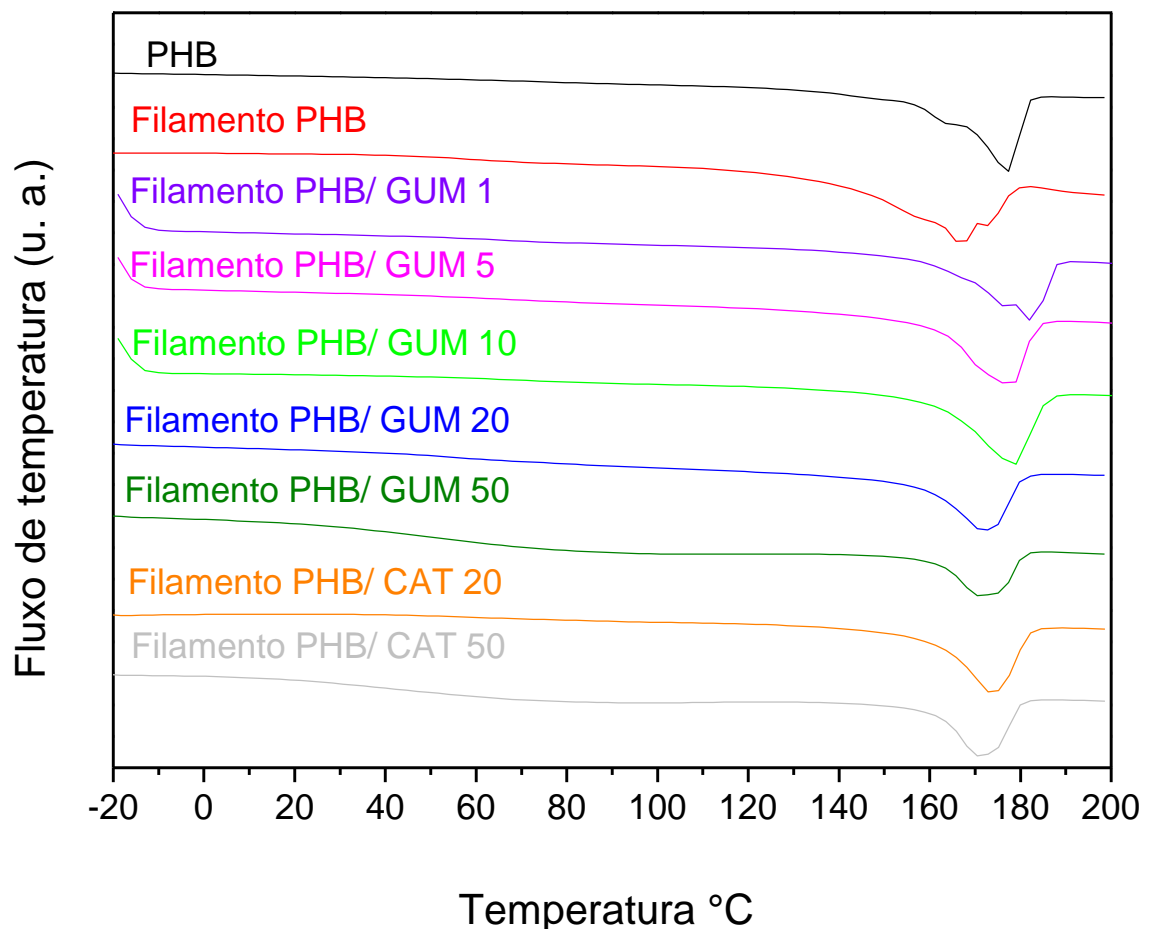
Amostra	Tmax (°C)
PHB	333
Filamento PHB	335
Filamento PHB/GUM 1	335
Filamento PHB/GUM 5	330
Filamento PHB/GUM 10	328
Filamento PHB/GUM 20	333
Filamento PHB/GUM 50	322
Filamento PHB/ CAT 20	338
Filamento PHB/ CAT 50	315

Fonte: Própria

#### 4.6 - Calorimetria Exploratória Diferencial.

A Figura 21 apresenta as curvas de DSC do PHB e dos filamentos de PHB, PHB/GUM 1, PHB/GUM 5, PHB/GUM 10, PHB/GUM 20, PHB/GUM 50, PHB/CAT 20, PHB/GUM 50. A curva obtida para o PHB mostra eventos endotérmicos se iniciando 136°C até atingirem um pico de 177,34° C, relacionado a taxa máxima de fusão do PHB. Pode-se se observar que a curva obtida nos filamentos utilizando concentrações de até 10% m/m de amido apresentaram eventos endotérmicos próximas do PHB. Para os filamentos extrudados utilizando maior concentração de amido pode se observar uma pequena diminuição nos valores da temperatura de fusão, pelo fato diminuição gradual do peso molecular do PHB, aumentando a mobilidade e a cristalização durante o processo de resfriamento. A Tabela 4 apresenta as temperaturas de fusão do PHB e dos filamentos.

**Figura 21:** Dados de DCS do PHB e dos filamentos de PHB, PHB/GUM 1, PHB/GUM 5, PHB/GUM 10, PHB/GUM 20, PHB/GUM 50, PHB/CAT 20 e PHB/CAT 50.



Fonte: Própria

**Tabela 4:** DSC do PHB e Filamento de PHB, PHB/GUM 20, PHB/GUM 50, PHB/CAT 20 e PHB/CAT 50.

<b>Amostras</b>	<b>Temperatura de fusão (°C)</b>
PHB	177
Filamento PHB	167
Filamento PHB/ GUM 1	182
Filamento PHB/ GUM 5	176
Filamento PHB/ GUM 10	178
Filamento PHB/ GUM 20	173
Filamento PHB/ GUM 50	171
Filamento PHB/ CAT 20	174
Filamento PHB/ CAT 50	172

Fonte: Própria

#### 4.7 - Impressão 3D.

Como demonstrado anteriormente o filamento de PHB/GUM 5 apresentou o diâmetro recomendado para ser utilizado em uma impressora 3D de aproximadamente 1,75 mm e não apresentou bolhas como visto nas imagens de MEV, devido a estas características este foi o filamento escolhido para ser utilizado na impressora 3D FDM. Foi modelado em um software CAD um *scaffold* e posteriormente foi realizada sua impressão 3D. O *scaffold* impresso contém o diâmetro de 10,75 mm e espessura de 5mm conforme apresentado nas Figura 22 e Figura 23.

**Figura 22:** Diâmetro do *scaffold* impresso em uma impressora 3D FDM utilizando o filamento PHB/GUM 5.



Fonte: Própria

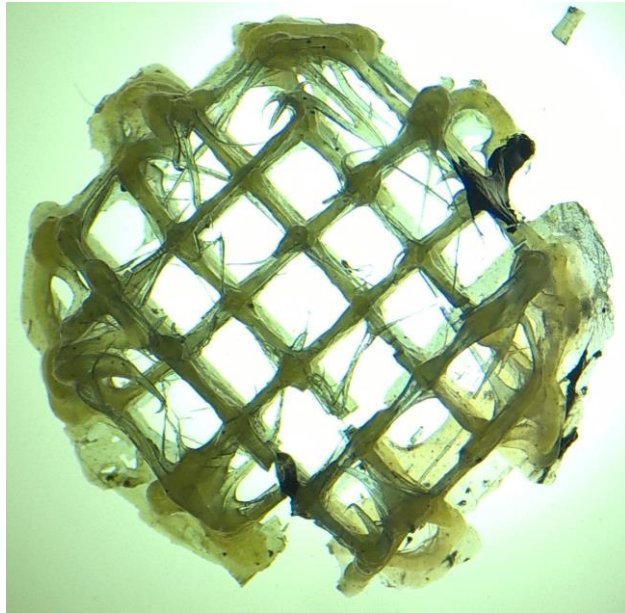
**Figura 23:** *Scaffold* impresso em uma impressora 3D FDM utilizando o filamento PHB/GUM 5.



Fonte: Própria

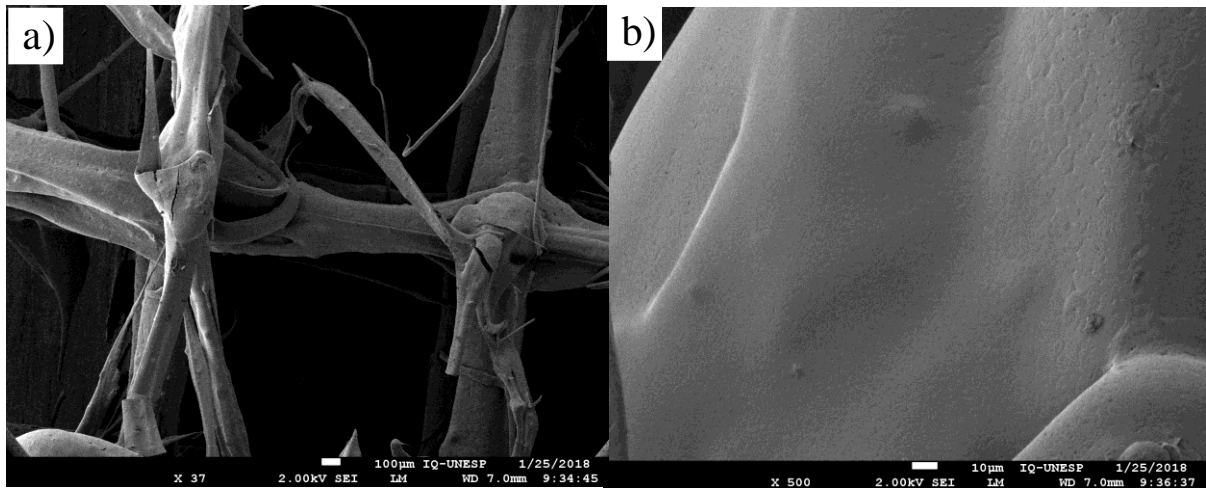
A Figura 24 apresenta a imagens de microscopia óptica para melhor visualização dos detalhes do *scaffold* impresso. Também foi realizado imagens de MEV dos *scaffolds* da superfície como mostra a Figura 25, e pode ser observado uma superfície sem a presença do amido na parte externa do filamento depois da impressão. Para observar a parte interna do *scaffold* impresso, foi realizada uma fratura próxima a borda. A Figura 26 mostra imagens de MEV da secção transversal do *scaffold* fraturado, onde pode ser observado a presença de partículas de amido na parte interior dos filamentos.

**Figura 24:** Imagem do microscópio óptico do *scaffold* impresso.



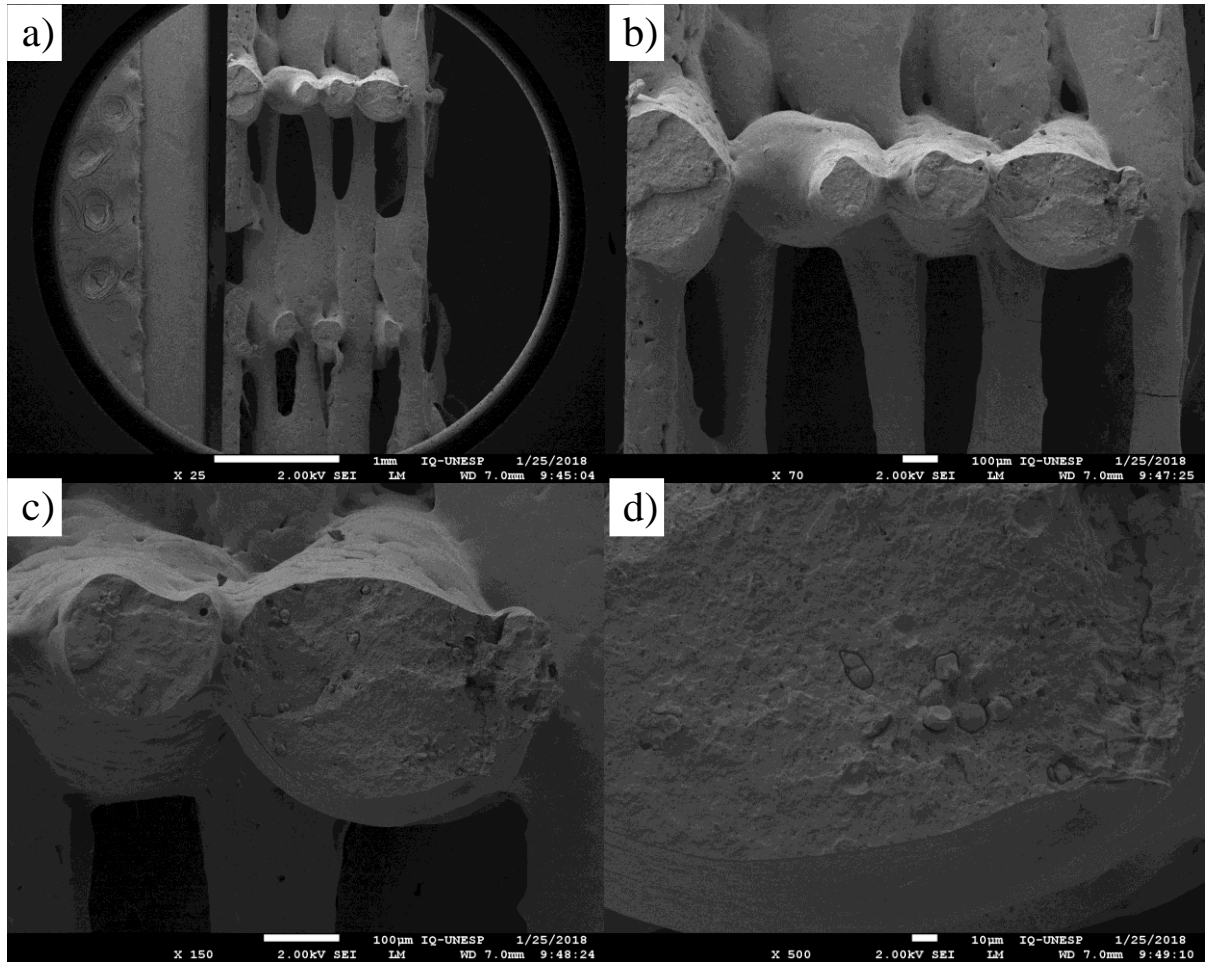
Fonte: Própria

**Figura 25:** Imagem de MEV da superfície do *scaffold* impresso.



Fonte: Própria

**Figura 26:** Imagem MEV da secção transversal do *scaffold* impresso.



Fonte: Própria

## 5 CONCLUSÃO

Foi projetada e construída uma extrusora *homemade* de rosca simples para produzir os filamentos para serem utilizados em impressora 3D FDM. A extrusora construída demonstrou ser uma versátil opção para a produção de filamentos em laboratório, uma vez que permite a produção de filamentos baseados em uma variedade de materiais utilizando pequena quantidade material diferente das extrusoras industriais.

Utilizando a extrusora construída, foram produzidos filamentos baseados em blendas poliméricas de PHB/amido. A temperatura de 170 °C e velocidade do fuso alimentador de 20 RPM foi a melhor configuração para se obter filamentos lineares. A inserção de amido levou a produção de filamentos mais flexíveis e homogêneos quando comparados ao filamento de PHB puro. Imagens de MEV mostraram a presença de partículas de amido dispersas homogeneamente pelo filamento, como também um aumento na porosidade do mesmo com o aumento da concentração de amido. Os resultados também mostraram que os filamentos desenvolvidos apresentaram temperatura de fusão adequada para o processo de prototipagem rápida FDM, mostrando serem promissores para este tipo de aplicação.

Utilizando o filamento de PHB/GUM 5 foi possível realizar a impressão de um scaffold onde utilizando as imagens MEV da secção transversal do scaffold fraturado notou-se a presença de amido apenas no interior do filamento.

## **6 PERSPECTIVAS**

Como perspectivas, nós pretendemos realizar estudos de toxicidade, adesão celular e degradação dos filamentos obtidos.

Para melhorar a linearidade na obtenção dos filamentos pretendemos desenvolver um dispositivo para enrolar o carretel do filamento automático, o qual permitirá ajustar facilmente o diâmetro da extrusão para as tolerâncias mais estritas possíveis sem perder as qualidades dos filamentos.

Pretendemos preparar e caracterizar filamentos utilizando outros compósitos poliméricos.



## REFERÊNCIAS

3DPI, 2017. Disponível em: < <https://3dprintingindustry.com/news/12-things-we-can-3d-print-in-medicine-right-now-42867/>>

Acessado em: 02/08/2017

ARCAM ,2018. Disponível em: <<http://www.arcam.com/technology/electron-beam-melting/>> acessado em: 22/01/2018

ARDUINO,2016. Disponível em: < <https://www.arduino.cc/>> acessado em: 22/03/2016.

AZIZI SAMIR, My Ahmed Said; ALLOIN, Fannie; DUFRESNE, Alain. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 2, p. 612-626, 2005.

BARUD, Hernane S. et al. Bacterial cellulose/poly (3-hydroxybutyrate) composite membranes. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 3, p. 1279-1284, 2011.

BAYARI, Sevgi; SEVERCAN, Feride. FTIR study of biodegradable biopolymers: P (3HB), P (3HB-co-4HB) and p (3HB-co-3HV). **Journal of Molecular Structure**, v. 744, p. 529-534, 2005.

BERGMANN, C. P.; STUMPF, A. Dental Ceramics, Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering. 2013.

BOSH, 2016. Disponível em: < <http://www.bosch-ibusiness.com/boaelmoocs/category/CHP/283/product/681>> acessado em: 22/03/2016.

CONNER, Brett P. et al. Making sense of 3-D printing: Creating a map of additive manufacturing products and services. **Additive Manufacturing**, v. 1, p. 64-76, 2014.

COULTATE, Tom P. **Food: the chemistry of its components**. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2002.

DAVE TOURETZKY, 2016. Disponível em: <<https://www.cs.cmu.edu/afs/cs/academic/class/15294t-s16/lectures/stl/stl.pdf>> acessado em: 22/03/2016.

DCHP, 2016. Disponível em: < <http://www.dhcp.com.br/fonte-chaveada-estabilizada-12v-20a-250w.html>> acessado em: 22/03/2016.

DONA, Anthony C. et al. Digestion of starch: In vivo and in vitro kinetic models used to characterise oligosaccharide or glucose release. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, n. 3, p. 599-617, 2010.

DVORAK, P. Rapid Prototyping a Kidney and More. **Medical Design Magazine**, 2006.

ENDRES, H; LAUSSMANN, C; GIESE, U; KITLER, A; Análise do comportamento de diferentes biopolímeros na incineração para geração de energia. **Plástico industrial**, n. 164, 2012.

ENVISIONTEC, 2018. Disponível em: < <https://envisiontec.com/3d-printers/3d-biplotter/>> Acessado em: 05/01/2018

FESSENDEN, Marissa. 3-D printed windpipe gives infant breath of life. **Nature**, v. 28, 2013.

FILABOT, 2016. Disponível em: <<https://www.filabot.com/>> Acessado em: 02/04/2016

FILAFAB, 2016. Disponível em: <<https://www.d3dinnovations.com/filafab/>> Acessado em: 02/04/2016

FORMELA, K. et al. Reactive extrusion of bio-based polymer blends and composites-Current trends and future developments. **Express Polymer Letters**, v. 12, n. 1, 2018.

FRIEDEL, Robert; LIEDTKA, Jeanne. Possibility thinking: Lessons from breakthrough engineering. **Journal of Business Strategy**, v. 28, n. 4, p. 30-37, 2007.

GARCIA, Justine et al. 3D printing materials and their use in medical education: a review of current technology and trends for the future. **BMJ Simulation and Technology Enhanced Learning**, v. 4, n. 1, p. 27-40, 2018.

GEBLER, Malte; UITERKAMP, Anton JM Schoot; VISSER, Cindy. A global sustainability perspective on 3D printing technologies. **Energy Policy**, v. 74, p. 158-167, 2014.

GORNI, Antonio Augusto. Introdução à prototipagem rápida e seus processos. **Plástico Industrial**, p. 230-239, 2001.

HWANG, Seyeon et al. Thermo-mechanical characterization of metal/polymer composite filaments and printing parameter study for fused deposition modeling in the 3D printing process. **Journal of Electronic Materials**, v. 44, n. 3, p. 771-777, 2015

IRWIN, 2016. Disponível em: < <http://www.irwin.com.br/tools/brocas-para-madeira/brocas-r%C3%A1pidas>> acessado em: 22/03/2016.

JAISWAL, P.; KUMAR, K. Jayaram. Physicochemical properties and release characteristics of starches from seeds of Indian Shahi Litchi. **International journal of biological macromolecules**, v. 79, p. 256-261, 2015.

KALITA, Samar Jyoti et al. Development of controlled porosity polymer-ceramic composite scaffolds via fused deposition modeling. **Materials Science and Engineering: C**, v. 23, n. 5, p. 611-620, 2003.

KUMAR, Rohit; MUKHERJEE, Shalini; AYELE, Belay T. Molecular aspects of sucrose transport and its metabolism to starch during seed development in wheat: A comprehensive review. **Biotechnology advances**, 2018.

LINO, F. Jorge; NETO, Rui J. A prototipagem rápida na indústria nacional. **2º Encontro Nacional do Colégio de Engenharia Mecânica da Ordem dos Engenheiros, Coimbra**, p. 4.15-4.22, 2000.

LIU, Q. Understanding starches and their role in foods. In: CUI, S. W. (ed). **Food Carbohydrates: Chemistry, Physical Properties and Applications**. Boca Raton : CRC Press, 2005. 309-305 p.

LU, D. R.; XIAO, C. M.; XU, S. J. Starch-based completely biodegradable polymer materials. **Express polymer letters**, v. 3, n. 6, p. 366-375, 2009.

LWS,2016. Disponível em: <<http://www.lwtsistemas.com.br/manufaturas-aditiva-e-subtrativa/>> acessado em: 11/01/2018;

MACHADO, Bruna Aparecida Souza et al. Development and evaluation of the effectiveness of biodegradable films of cassava starch with nanocelulose as reinforcement and yerba mate extract as an additive antioxidant. **Ciência Rural**, v. 42, n. 11, p. 2085-2091, 2012.

MANSON, John A. **Polymer blends and composites**. Springer Science & Business Media, 2012.

MATHEW, Aji P.; OKSMAN, Kristiina; SAIN, Mohini. Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). **Journal of applied polymer science**, v. 97, n. 5, p. 2014-2025, 2005.

MCMENAMIN, Paul G. et al. The production of anatomical teaching resources using three-dimensional (3D) printing technology. **Anatomical sciences education**, v. 7, n. 6, p. 479-486, 2014.

MINETOLA, Paolo; IULIANO, Luca; MARCHIANDI, Giovanni. Benchmarking of FDM Machines through Part Quality Using IT Grades. **Procedia CIRP**, v. 41, p. 1027-1032, 2016.

MORRISON, Robert J. et al. Mitigation of tracheobronchomalacia with 3D-printed personalized medical devices in pediatric patients. **Science translational medicine**, v. 7, n. 285, p. 285ra64-285ra64, 2015.

MONASH, 2017. Disponível em: <<http://www.med.monash.edu.au/anatomy/facilities/3d-printer.html>>  
Acessado em: 02/08/2017

MURR, L. E. et al. Microstructure and mechanical properties of open-cellular biomaterials prototypes for total knee replacement implants fabricated by electron beam melting. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v. 4, n. 7, p. 1396-1411, 2011.

NOVUS, 2016. Disponível em: < [http://www.novus.com.br/site/default.asp?TroncoID=621808&SecaoID=726281&Template=../catalogos/layout\\_produto.asp&ProdutoID=504417](http://www.novus.com.br/site/default.asp?TroncoID=621808&SecaoID=726281&Template=../catalogos/layout_produto.asp&ProdutoID=504417) > acessado em: 22/03/2016.

PACHEKOSKI, Wagner Mauricio; DALMOLIN, Carla; AGNELLI, José Augusto Marcondes. Blendas poliméricas biodegradáveis de PHB e PLA para fabricação de filmes. **Polímeros**, v. 24, n. 4, p. 501-507, 2014.

PATEL, Nitesh R.; GOHIL, Piyush P. A review on biomaterials: scope, applications & human anatomy significance. **International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering**, v. 2, n. 4, p. 91-101, 2012.

PELLICANO, Marilia; PACHEKOSKI, Wagner; AGNELLI, José AM. Influência da adição de amido de mandioca na biodegradação da blenda polimérica PHBV/Ecoflex®. **Polímeros**, v. 19, n. 3, p. 212-217, 2009.

POKHREL, Shanta. A review on introduction and applications of starch and its biodegradable polymers. **International Journal of Environment**, v. 4, n. 4, p. 114-125, 2015.

PRUITT, Lisa A.; CHAKRAVARTULA, Ayyana M. **Mechanics of biomaterials: fundamental principles for implant design**. Cambridge University Press, 2011.

PAVLOVIC, Suzana; BRANDÃO, Paulo Roberto Gomes. Adsorption of starch, amylose, amylopectin and glucose monomer and their effect on the flotation of hematite and quartz. **Minerals Engineering**, v. 16, n. 11, p. 1117-1122, 2003.

REPRAP, 2017 Disponível em: < <http://reprap.org/> > acessado em: 22/05/2017.

RGRESISTENCIAS, 2016. Disponível em: < <http://www.rgresistencias.com.br/produtos/resistencias-coleira-de-mica> > acessado em: 22/03/2016.

RIBEIRO, PE E. SERAVALLI. EG Química de alimentos. **São Paulo. Editora Edgar Blücher Ltda**, 2004.

RIVAS, Leonardo Fábio et al. Reprocessability of PHB in extrusion: ATR-FTIR, tensile tests and thermal studies. **Polímeros**, n. AHEAD, p. 0-0, 2017.

ROBESON, L.M. Introduction. In: *Polymer Blends – A Comprehensive Review*. New York: Hanser Publishers, 2007, p. 1-9.

ROSA, Derval S.; Franco, B. L. M. & Calil, M. R. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 2, p. 82-88, 2001.

RNPR, “Projecto Mobilizador RNPR – Rede Nacional de Prototipagem Rápida – Que Resultados?”, O Molde, Ano 13 N.º 45, pp. 12-48, Setembro (2000).

RYDACK, 2016. Disponível em: < <https://www.ryndackcomponentes.com.br/de-temperatura/415-termopar-tipo-k-1m-com-conector-amarelo.html>> acessado em: 22/03/2016.

PONADER, Sabine et al. In vivo performance of selective electron beam-melted Ti-6Al-4V structures. **Journal of biomedical materials research Part A**, v. 92, n. 1, p. 56-62, 2010.

SCHRÖPFER, Suellen Brasil et al. Biodegradation evaluation of bacterial cellulose, vegetable cellulose and poly (3-hydroxybutyrate) in soil. **Polímeros**, v. 25, n. 2, p. 154-160, 2015.

SCOTT, Gerald. & GILEAD, Dan. - **Degradable Polymers**. London, Chapman 7 Hall, 1995.

SHAHHOSSEINI, Shahrokh. Simulation and optimisation of PHB production in fed-batch culture of *Ralstonia eutropha*. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 8, p. 963-969, 2004.

SHOFNER, M. L. et al. Nanofiber-reinforced polymers prepared by fused deposition modeling. **Journal of applied polymer science**, v. 89, n. 11, p. 3081-3090, 2003.

SUN, Q. et al. Effect of processing conditions on the bonding quality of FDM polymer filaments. **Rapid Prototyping Journal**, v. 14, n. 2, p. 72-80, 2008.

SUNON, 2016. Disponível em: < [http://www.sunon.com/tw/products/pdf/DCFAN/GF6015\\_U.pdf](http://www.sunon.com/tw/products/pdf/DCFAN/GF6015_U.pdf)> acessado em: 22/03/2016.

TAKAGAKI, Luiz Koiti. Tecnologia de Impressão 3D. **RIT-REVISTA INOVAÇÃO TECNOLÓGICA**, v. 2, n. 2, 2013.

TĂNASE, Elisabeta Elena et al. PHB/cellulose fibers based materials: physical, mechanical and barrier properties. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, v. 6, p. 608-615, 2015.

TEOH, Swee Hin et al. **Methods for fabricating a filament for use in tissue engineering**. U.S. Patent n. 6,730,252, 4 maio 2004.

VAN NOORT, Richard. The future of dental devices is digital. **Dental materials**, v. 28, n. 1, p. 3-12, 2012.

WALTER, M; SILVA, L. P.; EMANUELLI T. Amido resistente: características físico químicas, propriedades fisiológicas e metodologias de quantificação. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.35, n.4, p.974-980, julho, 2005.

WANG, X. L.; YANG, K. K.; WANG, Y. Z. Properties of starch blends with biodegradable polymers. **Journal of Macromolecular Science-Polymer Reviews**, [S. 1.], v. C43, p. 385-409, 2003.

WOHLERS, Terry T. **Wohlers Report 2006: Rapid Prototyping & Manufacturing State of the Industry: Annual Worldwide Progress Report**. Wohlers Associates, 2006.

WOLKERS, Willem F. et al. A Fourier-transform infrared spectroscopy study of sugar glasses. **Carbohydrate research**, v. 339, n. 6, p. 1077-1085, 2004.

XU, Jun et al. In situ FTIR study on melting and crystallization of polyhydroxyalkanoates. **Polymer**, v. 43, n. 25, p. 6893-6899, 2002.

YEONG, Wai-Yee et al. Rapid prototyping in tissue engineering: challenges and potential. **Trends in biotechnology**, v. 22, n. 12, p. 643-652, 2004.

YU, L.; DEAN, K.; LI, L. Polymer blends and composites from renewable resources. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, v. 31, p. 576-602, 2006.

ZHANG, Lianlai et al. Biodegradable polymer blends of poly (3-hydroxybutyrate) and starch acetate. **Polymer international**, v. 44, n. 1, p. 104-110, 1997.

ZHONG, Weihong et al. Short fiber reinforced composites for fused deposition modeling. **Materials Science and Engineering: A**, v. 301, n. 2, p. 125-130, 2001.

## APÊNDICE A

/\*

Programa para controlar velocidade da extrusora homemade

Desenvolvido por: Igor Tadeu Silva Batista

\*/

```
int SENSOR_PIN = A0; // center pin of the potentiometer
```

```
int RPWM_Output = 5; // Arduino PWM output pin 5; connect to IBT-2 pin 1 (RPWM)
```

```
int LPWM_Output = 6; // Arduino PWM output pin 6; connect to IBT-2 pin 2 (LPWM)
```

```
void setup() {
```

```
  pinMode(RPWM_Output, OUTPUT);
```

```
  pinMode(LPWM_Output, OUTPUT);
```

```
}
```

```
void loop() {
```

```
  int sensorValue = analogRead(SENSOR_PIN);
```

```
// forward rotation  
int reversePWM = map(sensorValue, 0, 780, 0, 179);  
analogWrite(LPWM_Output, 0);  
analogWrite(RPWM_Output, reversePWM);  
  
}
```