



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS



Dissertação de Mestrado

BRUNO AUGUSTO SILVA COUTINHO

**DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS A PARTIR DE RESINAS
FOTOPOLIMERIZÁVEIS UTILIZADAS EM MANUFATURA ADITIVA (mSLA)**

Belo Horizonte – MG

Outubro de 2025

BRUNO AUGUSTO SILVA COUTINHO

**DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS A PARTIR DE RESINAS
FOTOPOLIMERIZÁVEIS UTILIZADAS EM MANUFATURA ADITIVA (mSLA)**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Biomateriais e Seleção, Processamento e Caracterização, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva

Coutinho, Bruno Augusto Silva
C871d Desenvolvimento de nanocompósitos a partir de resinas
fotopolimerizáveis utilizadas em manufatura aditiva (mSLA) / Bruno
Augusto Silva Coutinho. – 2025.
83 f. : il.
Orientador: Sidney Nicodemos da Silva

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação
Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2025.
Bibliografia.

1. Engenharia de materiais. 2. Biotecnologia. 3. Nanocompósitos
(Materiais). I. Silva, Sidney Nicomedemos. II. Título.

CDD: 620.118



ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO Nº 31 / 2025 - POSMAT (11.52.07)

Nº do Protocolo: 23062.059544/2025-15

Belo Horizonte-MG, 03 de novembro de 2025.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

*DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS A PARTIR DE RESINAS
FOTOPOLIMERIZÁVEIS UTILIZADAS EM MANUFATURA ADITIVA (mSLA)*

Autor: Bruno Augusto Silva Coutinho

Orientador: Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou em 04 de novembro de 2025 esta Dissertação:

Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva (ORIENTADOR)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. João Paulo Ferreira Santos (EXAMINADOR INTERNO)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. Carlos Eduardo dos Santos (EXAMINADOR EXTERNO)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET-MG

(Assinado digitalmente em 05/11/2025 08:08)
CARLOS EDUARDO DOS SANTOS
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO
DEMAT (11.55.06)
Matrícula: 3573881

(Assinado digitalmente em 07/11/2025 15:45)
JOAO PAULO FERREIRA SANTOS
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO
DEMAT (11.55.06)
Matrícula: 3057920

(Assinado digitalmente em 05/11/2025 02:59)
SIDNEY NICODEMOS DA SILVA
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO
DF (11.56.10)
Matrícula: 2519987

Visualize o documento original em <https://sig.cefetmg.br/public/documentos/index.jsp>
informando seu número: **31**, ano: **2025**, tipo: **ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO**, data de
emissão: **03/11/2025** e o código de verificação: **38fc9d6c68**

Dedico este trabalho à minha família e aos amigos mais próximos. Vocês foram o alicerce, o incentivo silencioso nos momentos de dúvida e o refúgio de paz necessário para conciliar as exigências do Mestrado com o ritmo acelerado da vida pessoal e profissional. Sem o vosso apoio, esta conquista não teria sido possível.

AGRADECIMENTOS

A concretização desta Dissertação de Mestrado representa o resultado de um intenso esforço e da fundamental colaboração de diversas pessoas e instituições. A todos que contribuíram, o meu profundo e sincero reconhecimento.

Em primeiro lugar, expresso minha gratidão inestimável ao meu orientador, Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva, por sua confiança, paciência, dedicação e pelo rigor científico com que conduziu esta pesquisa, sendo um mentor essencial ao longo de toda a jornada.

Agradeço aos Professores Dr. João Paulo Ferreira Santos e Dr. Carlos Eduardo dos Santos, por terem aceitado o convite para compor a banca examinadora. A honra se estende por contar novamente com suas valiosas contribuições, que enriqueceram o trabalho desde a etapa de qualificação.

Manifesto minha gratidão ao Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais (POSMAT), que forneceram o espaço, a estrutura laboratorial e a base acadêmica de excelência. Reconheço também o importante papel da CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) no fomento à pesquisa científica e tecnológica no país.

Estendo meus agradecimentos aos professores, técnicos, colegas do Laboratório e prestadores de serviço, pela valiosa colaboração técnica, pelo ambiente produtivo e pela troca de conhecimento.

Finalmente, sou grato à minha família e amigos, pelo suporte incondicional, amor, paciência e por serem o alicerce que me permitiu conciliar as exigências do Mestrado com os desafios da vida diária. Esta conquista é dedicada a todos vocês.

RESUMO

O reparo ósseo é um desafio significativo na engenharia de tecidos e na medicina regenerativa, exigindo o desenvolvimento de materiais biocompatíveis capazes de atuar como scaffolds porosos e/ou biomateriais bioativos. Neste contexto, a impressão 3D com a tecnologia estereolitografia mascarada (mSLA) se apresenta como uma plataforma promissora de baixo custo para a fabricação de biomateriais de geometria complexa. Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de uma resina fotopolimerizável para mSLA e análise das alterações nas propriedades dos nanocompósitos promovidos na resina pelos nanoreforços com nanoplaquetas de grafeno (NPG) e/ou hidroxiapatita (HAp). A formulação da resina é baseada no uso do óleo de soja epoxidado acrilatado (AESO), combinada com dimetacrilato de polietilenoglicol (PEGDMA) e dimetacrilato de trietilenoglicol (TEGDMA) para ajuste da viscosidade e reatividade. O fotoiniciador óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil difenilfosfina (TPO) foi selecionado por sua alta eficiência de polimerização sob exposição de 405 nm. Partículas de grafeno e hidroxiapatita foram incorporadas como nanoreforços funcionais para conferir bioatividade e resistência mecânica. Todas as formulações puderam ser parametrizadas para uma impressão geometricamente fidedigna em mSLA. A adição de hidroxiapatita mostrou-se aparentemente mais eficaz, resultando em aprimoramento significativo nas propriedades de flexão e/ou impacto e conferindo a maior molhabilidade ao nanocompósito. A formulação com HAp apresentou ganhos expressivos, com um aumento de 268% na resistência à flexão e 428% no módulo de flexão em comparação com a resina pura. Além disso, a resistência ao impacto foi elevada em mais de 20%, e o módulo de elasticidade (compressão) também apresentou ligeiro aumento. Os ensaios de viabilidade celular com azul de tripan sugeriram um possível efeito das alterações de superfície induzidas pela esterilização a vapor, o que exige aprofundamento das análises e homologação da técnica de esterilização. Este estudo demonstrou o potencial da hidroxiapatita e do grafeno para o desenvolvimento de biomateriais para impressão 3D com propriedades mecânicas e biofuncionais aprimoradas.

Palavras-chave: Nanocompósitos, Resina fotopolimerizável (PEGDMA/TEGDMA), Hidroxiapatita, Grafeno, Estereolitografia mascarada (mSLA)

ABSTRACT

Bone repair is a significant challenge in tissue engineering and regenerative medicine, requiring the development of biocompatible materials capable of acting as porous scaffolds and/or bioactive biomaterials. In this context, 3D printing with Masked Stereolithography (mSLA) technology presents a promising low-cost platform for the fabrication of biomaterials with complex geometries. This work aimed to develop a photopolymerizable resin for mSLA and analyze the changes in the properties of nanocomposites promoted in the resin by graphene nanoplates (NPG) and/or hydroxyapatite (HAp) nanoreinforcements. The resin formulation is based on the use of acrylated epoxidized soybean oil (AESO), combined with polyethylene glycol dimethacrylate (PEGDMA) and triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA) to adjust viscosity and reactivity. The photoinitiator 2,4,6-trimethylbenzoyl diphenylphosphine oxide (TPO) was selected for its high polymerization efficiency under 405 nm exposure. Graphene and hydroxyapatite particles were incorporated as functional nanoreinforcements to confer bioactivity and mechanical strength. All formulations demonstrated excellent printability in mSLA. The addition of hydroxyapatite appeared to be more effective, resulting in a significant improvement in flexural and/or impact properties and conferring greater mobility to the nanocomposite. The formulation with HAp showed significant gains, with a 268% increase in flexural strength and a 428% increase in flexural modulus compared to the pure resin. Furthermore, impact strength increased by more than 20%, and the elastic modulus (compression) also showed a slight increase. Cell prediction tests with trypan blue suggested a possible effect of surface alterations caused by steam sterilization, which require further analysis and approval of the sterilization technique. This study demonstrated the potential of hydroxyapatite and graphene for the development of biomaterials for 3D printing with improved mechanical and biofunctional properties.

Keywords: Nanocomposites, Light-cured resin (PEGDMA/TEGDMA), Hydroxyapatite, Graphene, Masked Stereolithography (mSLA)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Scaffolds feitos em impressão 3D - diferentes formatos	17
Figura 2 - Fluxograma das etapas da pesquisa experimental de desenvolvimento dos nanocompósitos por meio de impressora mSLA.	31
Figura 3 - Estrutura Química AESO.....	32
Figura 4 - Estrutura Química PEGDMA e TEGDMA	33
Figura 5 - Esquemático da reação TPO polimerização em cadeia.....	33
Figura 6 - Dispersão das Cargas de NPG ou HAp.	37
Figura 7 - Mistura do oligômero AESO por meio do agitador mecânico.	38
Figura 8 – Visualização da tela de controle do software Fateador Chitubox.	39
Figura 9 - Dispositivo de Cura dos CPS com UV (I= 405nm) por 20 min.....	40
Figura 10 - Máquina de universal de ensaios para o ensaio de tração dos nanocompósitos. ...	42
Figura 11 - Detalhe da máquina de universal de ensaios para o ensaio flexão 3 pontos dos nanocompósitos.....	43
Figura 12 - Detalhe da máquina de universal de ensaios para o ensaio compressão dos nanocompósitos.....	43
Figura 13 - Máquina de impacto para o ensaio dos nanocompósitos.....	44
Figura 14 - Esquema Placa 24 Poços.....	48
Figura 15 - Delineamento Experimento Fatorial.....	50
Figura 16 - Aspecto visual dos CPs na impressora	54
Figura 18 - Ensaio de Flexão dos Nanocompósitos.....	57
Figura 18 - Ensaio de Compressão dos Nanocompósitos	58
Figura 19 - Resistência ao impacto (IZOD) dos Nanocompósitos	59
Figura 20 - Dureza Shore D Nanocompósitos	60
Figura 21 - Medição Ângulo de Contato	61
Figura 22 - Contagem células câmara de Neubauer	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Formulações das amostras com os percentuais de nanocargas.	34
Tabela 2 - Tabela proporção oligômero/monômero para ajuste da viscosidade.	35
Tabela 3 - Tabela Variação Percentual de Fotoiniciador	36
Tabela 5 - Proporções formuladas de Oligômero/Monômeros.	51
Tabela 6 - Variação das formulações da resina/fotoiniciador e nanoreforços.	52
Tabela 7 - Proporções mássicas das formulações das resinas híbridas com variações das nanocargas (Planejamento Fatorial Completo).....	53
Tabela 8 - Parâmetros de processamento utilizados na impressão mSLA.	54
Tabela 8 - Valores médios e desvios padrões dos ensaios de molhabilidade com medição do ângulo de contato dos nanocompósitos.	61
Tabela 9 - Resultados de homologação das técnicas de esterilização (autoclave e UV) por meio da avaliação do crescimento bacteriano em contato direto com os nanocompósitos.	63
Tabela 10 - Valores médios e desvios padrões dos ensaios de viabilidade celular pelo método de azul de tripan por contato direto com os nanocompósitos.	66
Tabela 11 - Valores médios e desvios padrões dos ensaios de viabilidade celular pelo método de azul de tripan por contato direto com os nanocompósitos.	66

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

3D – 3 Dimensões

MA – Manufatura Aditiva

PR – Prototipagem Rápida

SLA - Estelitografia

DLP - Processamento de luz digital

mSLA - Estelitografia Mascarada

FDM - Modelagem por Fusão e Deposição

SLS - Sinterização Seletiva a Laser

AESO - Óleo de Soja Epoxidado Acrilado

PEGDMA - Dimetacrilato de Polietilenoglicol

TEGDMA - Dimetacrilato de Trietilenoglicol

TPO - Bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina óxida

UV – Ultra Violeta

CP – Corpo de Prova

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS.....	15
2.1 Objetivo Geral	15
2.2 Objetivos Específicos	15
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
3.1 Engenharia de Tecidos e a Necessidade de Novos Biomateriais	16
3.2 Manufatura Aditiva Aplicada a Biomateriais	18
3.2.1 Princípios da Fotopolimerização em Cuba: SLA, DLP e mSLA	19
3.2.2 A Tecnologia mSLA: Vantagens e Desafios para a Engenharia de Tecidos	20
3.3 Química das Resinas Fotopolimerizáveis para Aplicações Biomédicas.....	21
3.3.1 Componentes da Formulação e a Reação de Fotopolimerização por Radicais Livres	21
3.3.2 Resinas de Base Biológica e Biocompatíveis na Literatura	23
3.4 Reforços Funcionais para Compósitos.....	25
3.4.1 Hidroxiapatita (HAp) como Agente Bioativo e Osteocondutor	26
3.4.2 Grafeno como Agente de Reforço Mecânico em Polímeros.....	27
3.5 Metodologias de Avaliação de Biomateriais para Engenharia Tecidual	28
3.5.1 Caracterização Mecânica de Polímeros Impressos em 3D.....	28
3.5.2 Princípios de Ensaios de Biocompatibilidade	29
4 METODOLOGIA	31
4.1 Materiais.....	32
4.2 Delineamento experimental e formulações	34
4.3 Preparação das resinas e dispersão das cargas.....	35
4.4 Processamento e pós processamento	38
4.4.1 Parâmetros de processamento	38
4.4.2 Calibração	40
4.4.3 Pós processamento	40
4.5 Ensaios Mecânicos	41
4.5.1 Ensaio de Tração.....	41
4.5.2 Ensaio Flexão	42
4.5.3 Ensaio de Compressão.....	43

4.5.4 Ensaio Impacto	44
4.5.5 Ensaio Dureza Superficial	44
4.6 Ensaio Biológicos	45
4.6.1 Ângulo de Contato	45
4.6.2 Ensaio Microbiológicos/Esterilização	46
4.6.3 Ensaio Microbiológicos/Esterilização	47
4.7 Análises Estatísticas	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1 Formulações da resina/nanoreforço para a Impressão mSLA	51
5.2 Ensaio Mecânicos	55
5.2.1 Ensaio de Tração	55
5.2.2 Ensaio de Flexão	57
5.2.3 Ensaio de Compressão	58
5.2.4 Ensaio de Impacto	59
5.2.5 Ensaio de Dureza Superficial (Shore D)	59
5.3 Ensaio Biológicos	60
5.3.1 Molhabilidade (Ângulo de Contato)	61
5.3.2 Ensaio Microbiológico (Homologação da Técnica de Esterilização)	63
5.3.3 Viabilidade Celular (Azul de Tripan)	64
6 CONCLUSÕES	68
7 PERSPECTIVAS FUTURAS	70
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71
9 APÊNDICE	75
9.1 Ensaio De Tração	75

1 INTRODUÇÃO

A impressão tridimensional (3D), ou manufatura aditiva (AM), consolidou-se como uma tecnologia inovadora em campos avançados como engenharia, indústria aeroespacial, biotecnologia e, notadamente, em aplicações médicas (FEI et al., 2023). Dentre as diversas técnicas, a fotopolimerização em cuba — que inclui a Estereolitografia (SLA), o Processamento de Luz Digital (DLP) e a Estereolitografia Mascarada (mSLA) — tem se destacado (MACÍAS et al., 2021; TAN et al., 2020). Desde a criação da primeira impressora SLA por Charles Hull em 1986, a tecnologia evoluiu de forma expressiva, viabilizando a fabricação de estruturas complexas e o desenvolvimento de novos materiais para o setor biomédico (BAI et al., 2021; FARID et al., 2021).

A técnica mSLA, especificamente, utiliza uma matriz de LEDs de luz ultravioleta (UV) para polimerizar resinas fotossensíveis, construindo objetos camada por camada de maneira rápida e precisa. Quando comparada a métodos de extrusão como a Modelagem por Fusão e Deposição (FDM), a mSLA oferece vantagens significativas, como uma resolução de camada superior (até 10 μm) e um custo-benefício cada vez mais acessível, com equipamentos disponíveis no mercado brasileiro por menos de R\$ 2.200,00 (TOPINK3D, 2025). Tais características a tornam uma ferramenta promissora para a engenharia de tecidos (Borra e Neigapula, 2022). Contudo, uma limitação crítica persiste: a maioria das resinas comerciais não é biocompatível e exibe propriedades mecânicas insuficientes, como baixa resistência à tração, flexão e impacto, o que restringe sua aplicação em cenários que exigem maior desempenho estrutural.

Para superar essas barreiras, a incorporação de cargas funcionais em matrizes poliméricas tem se mostrado uma estratégia eficaz. O grafeno, um nanomaterial bidimensional, é um candidato de destaque devido às suas propriedades excepcionais, como alto módulo de elasticidade (~ 1 TPa) e elevada resistência à tração (~ 130 GPa), que o habilitam a melhorar o desempenho mecânico e térmico de polímeros (ARMENTIA et al., 2022; ADVINCULA et al., 2022). No entanto, sua aplicação ainda enfrenta o desafio da dispersão homogênea na matriz, uma vez que as nanopartículas tendem a formar agregados e estruturas empilhadas, o que pode comprometer o resultado final (ARMENTIA et al., 2022). Em paralelo, a hidroxiapatita (HAp), um

biomaterial cerâmico reconhecido por sua excelente biocompatibilidade e capacidade osteocondutora, é amplamente utilizada em implantes ósseos. Sua adição a resinas para impressão 3D visa promover a integração celular e acelerar a formação de novo tecido ósseo, sendo fundamental em aplicações biomédicas (FU et al., 2018; ZHANG et al., 2020). A combinação sinérgica de grafeno e HAp surge, portanto, como uma abordagem promissora para potencializar o desempenho de resinas fotopolimerizáveis, abrindo caminho para o desenvolvimento de compósitos avançados.

Nesse contexto, o presente trabalho se propôs desenvolver e caracterizar uma resina fotopolimerizável reforçada com grafeno e hidroxiapatita, com o objetivo de avaliar o impacto dessas cargas nas propriedades mecânicas e biológicas, visando sua aplicação na engenharia de tecidos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver formulações de resinas híbridas baseada no oligômero do óleo de soja epoxidado acrilatado (AESO), combinada com dimetacrilato de polietilenoglicol (PEGDMA) e dimetacrilato de trietilenoglicol (TEGDMA) para aplicações aprimoradas em impressão tridimensional (3D), reforçadas com hidroxiapatita (HAp) e nanoplacas de grafeno (NPG), avaliando suas propriedades mecânicas, biológicas e o desempenho na estereolitografia mascarada (mSLA).

2.2 Objetivos Específicos

:

- Caracterizar as matérias primas e a formulação de resinas híbridas com base em AESO e monômeros PEGDMA/TEGDMA e nanoreforço de hidroxiapatita e nanoplacas de grafeno para impressão tridimensional (3D) através do viscosímetro, pHmetro digital e calibração de reticulação UV;
- Dispersar as nanopartículas HAp (0,5; 1,25; 2,0 % m/m) e NPG (0,1; 0,3; 0,5 % m/m) evitando-se aglomerações das nanocargas e otimizar a mistura do oligômero AESO (40; 50; 60 % m/m oligômero) combinada com os monômeros diluentes PEGDMA e TEGDMA (30; 40; 50% m/m monômeros) para ajuste da viscosidade e reatividade, juntamente com o fotoiniciador TPO (óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil difenilfosfina) (2; 3; 4; 5 % m/m) sob exposição de luz visível azul ($\lambda = 405 \text{ nm}$).na mSLA;
- Otimizar os parâmetros de processamentos na impressora 3D para obtenção dos corpos de prova – altura de camada, nº de camadas de base, tempo de exposição por camada normal e de base, retardo e velocidades de processamento;
- Ensaios de caracterizações físico-química (Microscopia Óptica e molhabilidade através da medição do ângulo de contato) e ensaios mecânicos (flexão, tração, compressão, impacto e dureza superficial) dos nanocompósito;
- Avaliar a técnica de esterilização das amostras após o processamento e a biocompatibilidade por meio da viabilidade celular em ensaio de azul de tripan.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Engenharia de Tecidos e a Necessidade de Novos Biomateriais

O tecido ósseo possui uma notável capacidade intrínseca de regeneração. Contudo, em casos de defeitos ósseos de tamanho crítico, resultantes de traumas severos, ressecções tumorais, infecções ou doenças congênitas, o processo de cura natural é insuficiente, tornando necessária uma intervenção cirúrgica para restaurar a função e a anatomia do local afetado. A demanda por enxertos ósseos é expressiva, com milhões de procedimentos realizados anualmente em todo o mundo, o que impulsiona uma busca contínua por soluções mais eficazes e seguras (Turnbull et al., 2018).

Historicamente, o tratamento mais eficiente para a correção de defeitos ósseos críticos é o enxerto autólogo, no qual o tecido ósseo é retirado de um local doador do próprio paciente (geralmente da crista ilíaca) e transplantado para o local do defeito. Embora apresente excelentes propriedades osteogênicas, osteoindutivas e osteocondutivas, o uso de autógenos é limitado por desvantagens significativas, como a morbidade do sítio doador, que pode resultar em dor crônica, infecções, e danos neurológicos, além da quantidade limitada de osso disponível para a coleta (Amini et al., 2012). Como alternativa, os aloenxertos (tecido ósseo de doadores humanos) e os xenoenxertos (tecido de outras espécies) eliminam o problema da morbidade do sítio doador, mas introduzem riscos como a transmissão de doenças, uma resposta imunológica adversa do hospedeiro e um potencial de integração inferior quando comparado ao tecido autólogo (Wang e Yeung, 2017).

Diante das limitações das abordagens tradicionais, a engenharia de tecidos emergiu como um campo multidisciplinar e promissor, que visa desenvolver substitutos biológicos para restaurar, manter ou melhorar a função de tecidos e órgãos danificados (O'Brien, 2011). A estratégia fundamental da engenharia de tecidos ósseos baseia-se na combinação de três componentes principais, conhecidos como a tríade da engenharia de tecidos: (1) células com potencial osteogênico (como células-tronco mesenquimais), (2) fatores de sinalização bioativos (como fatores de crescimento que estimulam a formação óssea) e (3) um arcabouço tridimensional, ou

scaffold, que atua como um guia para o crescimento do novo tecido (Perez e BHumiratana, 2016). O scaffold é, talvez, o componente mais crítico, pois serve como uma matriz temporária que mimetiza a estrutura da matriz extracelular (MEC) do osso, fornecendo o suporte físico e os estímulos bioquímicos necessários para a regeneração tecidual.

Para que um scaffold seja bem-sucedido na regeneração óssea, ele deve atender a um conjunto rigoroso e multifacetado de requisitos. Primeiramente, a biocompatibilidade é indispensável; o material não deve provocar uma resposta inflamatória crônica, tóxica ou imunológica no hospedeiro, garantindo sua integração segura ao organismo (Williams, 2019). Aliada a isso, a bioatividade é uma propriedade desejável, na qual o material interage positivamente com o ambiente biológico, estimulando a formação de uma camada de hidroxiapatita em sua superfície e promovendo uma forte ligação com o tecido ósseo adjacente. A osteocondutividade é igualmente crucial, referindo-se à capacidade do scaffold de atuar como um guia passivo, permitindo que as células ósseas do tecido circundante migrem, adiram e proliferem em sua superfície (Bose et al., 2013).

A arquitetura do scaffold desempenha um papel fundamental em sua funcionalidade. Uma estrutura porosa e interconectada é essencial para permitir não apenas a migração e a colonização celular em todo o volume do implante, mas também para garantir o transporte eficiente de nutrientes, oxigênio e fatores de crescimento, além da remoção de resíduos metabólicos. A porosidade interconectada é, ainda, um pré-requisito para a vascularização do scaffold, ou seja, a formação de novos vasos sanguíneos, um processo vital para a sobrevivência do novo tecido e para o sucesso da regeneração em defeitos de grande volume (Rukavina et al., 2020).

Figura 1 - Scaffolds feitos em impressão 3D - diferentes formatos



Fonte: OrthopedicsThisWeek (2022)

Além das propriedades biológicas e estruturais, o scaffold deve apresentar propriedades mecânicas adequadas. Ele precisa fornecer suporte estrutural imediato ao local do defeito para resistir às cargas fisiológicas e manter o espaço para a regeneração, evitando o colapso. Idealmente, o módulo de elasticidade do scaffold deve ser semelhante ao do osso nativo para evitar o fenômeno de stress shielding, no qual um implante excessivamente rígido absorve a maior parte da carga mecânica, privando o osso circundante do estímulo necessário e podendo levar à reabsorção óssea (LogithKumar et al., 2016). Finalmente, a biodegradabilidade controlada é uma característica central. O material do scaffold deve ser gradualmente reabsorvido pelo organismo a uma taxa compatível com a formação de novo tecido ósseo. Dessa forma, o scaffold é lentamente substituído pelo osso do próprio paciente, resultando em uma regeneração completa e eliminando a necessidade de uma segunda cirurgia para a remoção do implante (Pan et al., 2021).

3.2 Manufatura Aditiva Aplicada a Biomateriais

A capacidade de fabricar scaffolds com arquiteturas complexas e personalizadas, que mimetizem a estrutura do tecido ósseo nativo, é um dos maiores desafios da engenharia de tecidos. As metodologias de fabricação tradicionais, como a liofilização, a eletrofiação ou a prototipagem por extrusão de polímeros, frequentemente oferecem um controle limitado sobre a geometria tridimensional, o tamanho dos poros e a interconectividade, fatores que são determinantes para o sucesso da regeneração tecidual. A manufatura aditiva (AM) superou muitas dessas limitações, introduzindo um novo paradigma na fabricação de biomateriais ao permitir um controle digital preciso, camada por camada, da estrutura do objeto a ser construído (NGO et al., 2018). Dentre as diversas tecnologias de AM, a fotopolimerização em cuba (vat photopolymerization) destaca-se pela sua altíssima resolução, permitindo uma fidelidade de 14 μ m, o que a torna particularmente adequada para a fabricação de scaffolds com microarquiteturas detalhadas.

3.2.1 Princípios da Fotopolimerização em Cuba: SLA, DLP e mSLA

A fotopolimerização em cuba é uma categoria de processos de AM que se baseia na solidificação seletiva de uma resina líquida fotossensível (fotopolímero) por meio da aplicação de luz, geralmente na faixa do ultravioleta (UV). As três principais tecnologias dentro desta categoria são a Estereolitografia (SLA), o Processamento de Luz Digital (DLP) e a Estereolitografia Mascarada (mSLA), que se diferenciam fundamentalmente pela fonte de luz e pelo método de projeção.

A Estereolitografia (SLA) foi a primeira tecnologia de AM a ser desenvolvida e comercializada. Seu funcionamento baseia-se no uso de um feixe de laser UV de alta precisão, que é direcionado por espelhos controlados por computador (galvanômetros) para desenhar o contorno da seção transversal de cada camada sobre a superfície da resina líquida. Onde o laser incide, a resina secura. Após a polimerização de uma camada, a plataforma de construção se move verticalmente (geralmente para baixo, em uma distância equivalente à espessura da camada), e um novo filme de resina é aplicado para que o processo se repita na camada subsequente. Embora ofereça excelente precisão, o processo de varredura ponto a ponto do laser pode ser demorado, especialmente para peças grandes ou complexas (Bagheri e Jin, 2019).

O Processamento de Luz Digital (DLP) surgiu como uma evolução para acelerar o processo. Em vez de um laser, a tecnologia DLP utiliza um projetor digital — semelhante aos usados em apresentações — para projetar a imagem da seção transversal inteira de uma camada de uma só vez sobre a resina. A luz do projetor é refletida por um dispositivo de microespelhos digitais (Digital Micromirror Device - DMD), onde cada microespelho corresponde a um pixel da imagem. Este método reduz drasticamente o tempo de impressão, pois a polimerização da camada inteira ocorre simultaneamente, independentemente da complexidade da geometria. A resolução da peça final está diretamente ligada à resolução do projetor e ao tamanho dos pixels projetados (GRIFFIN et al., 2021).

A Estereolitografia Mascarada (mSLA) é a variação mais recente e representa uma democratização da tecnologia de fotopolimerização de alta resolução. A mSLA

substitui o projetor DLP por uma tela de LCD como fonte de luz e máscara. Uma matriz de LEDs UV emite uma luz uniforme que passa por uma tela de LCD, a qual atua como uma máscara fotolitográfica, bloqueando a luz seletivamente para formar a imagem da camada. Apenas os pixels que permitem a passagem da luz contribuem para a polimerização da resina. Assim como no DLP, a camada inteira é curada de uma só vez, garantindo altas velocidades de impressão. A principal vantagem da mSLA é a significativa redução no custo dos equipamentos, tornando a tecnologia acessível para laboratórios de pesquisa e pequenos negócios, sem um grande sacrifício na qualidade e na resolução, que é determinada pelo tamanho dos pixels da tela LCD (ZHU et al., 2020).

3.2.2 A Tecnologia mSLA: Vantagens e Desafios para a Engenharia de Tecidos

Para a engenharia de tecidos ósseos, a escolha da tecnologia mSLA apresenta um balanço extremamente favorável entre custo, velocidade e precisão. A capacidade de produzir scaffolds com resoluções na ordem de dezenas de micrômetros (neste trabalho, 35 μm) é fundamental para controlar a porosidade e a topografia da superfície, características que influenciam diretamente a adesão e o comportamento celular (Borra e Neigapula, 2022). A alta velocidade de impressão, por sua vez, viabiliza a produção em lotes e a prototipagem rápida de diferentes geometrias de scaffolds para testes, otimizando o ciclo de pesquisa e desenvolvimento.

Contudo, o maior desafio para a aplicação bem-sucedida da mSLA na engenharia de tecidos não reside no equipamento, mas sim no material. As resinas fotopolimerizáveis comerciais, embora adequadas para a prototipagem visual ou funcional em outras áreas, geralmente falham em atender aos requisitos de um biomaterial para implante ósseo. Primeiramente, muitas não são biocompatíveis, podendo liberar componentes tóxicos ou subprodutos da polimerização que causam reações inflamatórias no corpo (González et al., 2020). Em segundo lugar, suas propriedades mecânicas são, na maioria das vezes, insuficientes. Elas tendem a ser frágeis e a possuir baixa resistência à tração, flexão e compressão, o que as torna inadequadas para suportar as cargas fisiológicas em um defeito ósseo, mesmo que temporariamente.

Essa lacuna entre o potencial da tecnologia de impressão mSLA e a limitação dos materiais disponíveis cria uma necessidade clara e urgente de desenvolver novas formulações de resinas. Um material ideal deve combinar a imprimabilidade e a alta resolução permitidas pela tecnologia mSLA com as propriedades biológicas e mecânicas exigidas pela aplicação em engenharia de tecidos ósseos. Portanto, o foco da pesquisa translada-se do hardware para a química dos materiais, buscando criar resinas funcionais, biocompatíveis e mecanicamente robustas, capazes de transformar o potencial da manufatura aditiva em soluções clínicas viáveis.

3.3 Química das Resinas Fotopolimerizáveis para Aplicações Biomédicas

O sucesso da fabricação de biomateriais via mSLA está intrinsecamente ligado à composição química da resina fotopolimerizável. A formulação não define apenas a imprimabilidade e a resolução da peça, mas também dita as propriedades mecânicas, biológicas e de degradação do scaffold final. Diferente do uso de polímeros termoplásticos, que são simplesmente fundidos e depositados, a fotopolimerização envolve uma complexa reação química em cadeia que transforma monômeros e oligômeros líquidos em um polímero sólido e reticulado (termofixo). Compreender e controlar essa reação é, portanto, fundamental para o desenvolvimento de biomateriais funcionais.

3.3.1 Componentes da Formulação e a Reação de Fotopolimerização por Radicais Livres

A resina desenvolvida neste trabalho é um sistema multicomponente, onde cada reagente possui uma função específica e sinérgica para alcançar as propriedades desejadas. A polimerização ocorre por uma reação em cadeia via radicais livres, um mecanismo rápido e eficiente, ideal para os curtos tempos de exposição de cada camada na impressão mSLA (Bagheri e Jin, 2019). Os componentes principais são:

- **Oligômeros:** Os oligômeros são moléculas de peso molecular intermediário que formam a base estrutural da rede polimérica. Neste trabalho, a escolha do Óleo de Soja Epoxidado Acrilado (AESO) é estratégica. Sendo um derivado de uma fonte renovável e de baixo custo, o AESO confere uma base de sustentabilidade à formulação. Quimicamente, suas múltiplas funcionalidades de acrilato ao longo da cadeia permitem que ele atue como um ponto de reticulação, formando uma rede tridimensional robusta que é diretamente responsável pela resistência mecânica e pela estabilidade térmica do material final (Briede et al., 2022).
- **Monômeros Diluentes (ajuste de propriedades e reatividade):** Os oligômeros, como o AESO, são tipicamente muito viscosos para serem utilizados diretamente na impressão mSLA, que exige resinas de baixa viscosidade para permitir o rápido recobrimento da plataforma entre as camadas. Para isso, são adicionados monômeros reativos de baixo peso molecular, que atuam como diluentes. Neste estudo, foram utilizados o Dimetacrilato de Polietilenoglicol (PEGDMA) e o Dimetacrilato de Trietilenoglicol (TEGDMA). Além de reduzirem a viscosidade do sistema, eles são bifuncionais (possuem dois grupos acrilato) e se copolimerizam com o AESO, integrando-se à rede e contribuindo para a densidade de reticulação final, influenciando propriedades como o módulo de elasticidade e o grau de conversão da reação (Fraseri et al., 2022).
- **Fotoiniciadores:** O fotoiniciador é a molécula-chave que converte a energia luminosa da impressora em energia química para dar início à polimerização. Foi utilizado o Óxido de Difenil (2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina (TPO), um fotoiniciador do Tipo I. Quando exposto à luz UV na faixa de 405 nm, o TPO sofre uma clivagem homolítica, quebrando-se em duas espécies de radicais livres altamente reativas. Esses radicais livres então atacam as ligações duplas carbono-carbono ($C=C$) dos grupos acrilato presentes nos monômeros e oligômeros, iniciando a reação em cadeia (Lara et al., 2021).

A reação de polimerização por radicais livres ocorre em três etapas principais:

1. Iniciação: O TPO absorve um fóton de luz ($h\nu$) e se decompõe, gerando radicais livres ($R\bullet$).
2. Propagação: O radical livre ataca a ligação dupla de uma molécula de monômero (M), abrindo-a e adicionando-se a ela, o que transfere o centro radicalar para o final da nova cadeia. Essa nova cadeia radicalar reage sucessivamente com outras moléculas de monômero, propagando a cadeia polimérica rapidamente.
3. Terminação: A reação em cadeia é interrompida quando dois radicais livres se encontram e se combinam ou se desproporcionam, formando uma molécula estável e finalizando o crescimento da cadeia.

3.3.2 Resinas de Base Biológica e Biocompatíveis na Literatura

A busca por resinas biocompatíveis para a impressão 3D de scaffolds ósseos é um campo de intensa pesquisa. Historicamente, muitos dos polímeros utilizados são de origem petroquímica e sintética. Materiais como o diacrilato de policaprolactona (PCL-DA) e o fumarato de polipropileno (PPF) são frequentemente estudados devido à sua biodegradabilidade e propriedades mecânicas adequadas para aplicações ortopédicas. Por exemplo, trabalhos com PPF demonstram a capacidade de criar scaffolds com resistência à compressão comparável à do osso trabecular, embora a síntese do polímero seja complexa e o controle da degradação, um desafio (Shariati et al., 2021). Da mesma forma, resinas à base de PCL metacrilado (PCLTMA) foram desenvolvidas para SLA, permitindo a fabricação de scaffolds com propriedades mecânicas ajustáveis; no entanto, a alta hidrofobicidade do PCL pode limitar a adesão celular inicial, exigindo modificações na formulação para melhorar a molhabilidade (Tommasino et al., 2025).

Outra classe de materiais amplamente explorada são os hidrogéis de polímeros naturais modificados, como o GelMA (gelatina metacrilóil) e o HAMA (ácido hialurônico metacrilado). Esses materiais oferecem excelente biocompatibilidade e mimetizam a matriz extracelular, promovendo a adesão e a proliferação celular. Contudo, sua

principal desvantagem reside nas propriedades mecânicas, pois, por serem hidrogéis, geralmente apresentam baixa rigidez e resistência, o que limita sua aplicação em defeitos ósseos que precisam de suporte de carga (Yue et al., 2018).

Neste contexto, a abordagem adotada neste trabalho, utilizando uma formulação baseada no AESO, apresenta vantagens distintas e estratégicas. O uso de óleos vegetais como matéria-prima para resinas fotopolimerizáveis é uma área em crescimento, impulsionada pela sustentabilidade e baixo custo. Estudos recentes demonstraram que resinas à base de AESO não apenas são viáveis para processos de fotopolimerização em cuba, como também podem exibir excelente biocompatibilidade. Miao et al. (2018) fabricaram scaffolds de AESO por estereolitografia e comprovaram que o material suportava a adesão e proliferação de células-tronco mesenquimais humanas, com desempenho comparável a polímeros biomédicos consolidados como o PCL e o PLA. Outros trabalhos, como o de Colucci et al. (2025), reforçaram resinas de AESO com cargas de origem agroindustrial, como pó de caroço de azeitona, e confirmaram através de testes de viabilidade que os compósitos resultantes promoviam a adesão celular, validando o potencial do AESO como matriz para biomateriais.

A escolha dos monômeros diluentes, PEGDMA e TEGDMA, também está fortemente alinhada com a literatura de como o de Anseth et al. (2018) demonstraram que hidrogéis de PEGDMA podem encapsular células vivas e guiar sua diferenciação, estabelecendo-o como um material seguro para aplicações biomédicas. Complementando a formulação, a seleção do fotoiniciador é igualmente crítica para a biocompatibilidade. O Óxido de Difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina (TPO) foi o escolhido devido à sua alta eficiência de polimerização sob luz visível ou UV próximo (como 405 nm), o que minimiza a exposição a comprimentos de onda UV mais curtos e danosos às células. Além disso, estudos de citotoxicidade demonstraram que, quando utilizado em concentrações adequadas (tipicamente abaixo de 5% em peso), o TPO exibe baixa toxicidade e permite a fabricação de polímeros com alta viabilidade celular, tornando-o um dos fotoiniciadores mais utilizados no desenvolvimento de resinas para aplicações odontológicas e biomédicas (Lara et al., 2021; Van der-Laan et al., 2020).

Portanto, a formulação desenvolvida neste estudo combina estrategicamente um oligômero de base biológica e biocompatível (AESO) com monômeros diluentes (PEGDMA e TEGDMA) já validados na literatura por seu uso em sistemas biológicos. Essa abordagem oferece um balanço único entre:

Sustentabilidade e Custo: Utiliza uma matéria-prima renovável (AESO), alinhando-se com a demanda por materiais mais verdes e de menor custo.

Propriedades Mecânicas Robustas: Forma uma rede termofixa com rigidez superior à dos hidrogéis, sendo mais adequada para aplicações que necessitam de suporte de carga.

Fundamentação em Biocompatibilidade: A escolha de cada componente é respaldada por estudos que demonstram seu potencial de uso em aplicações biomédicas, desde a matriz polimérica até os diluentes reativos.

Dessa forma, a resina desenvolvida não apenas se posiciona como uma alternativa viável às resinas comerciais não biocompatíveis, mas também avança em relação a outras resinas da literatura ao integrar de forma sinérgica sustentabilidade, desempenho mecânico e uma base química com comprovado potencial biocompatível.

3.4 Reforços Funcionais para Compósitos

A criação de uma resina biocompatível e imprimível é apenas o primeiro passo para o desenvolvimento de um scaffold eficaz. Para que o material possa atuar ativamente na regeneração e suportar as demandas mecânicas do ambiente fisiológico, é comum a incorporação de reforços funcionais. A estratégia de criar um compósito — um material multifásico — permite combinar as melhores propriedades de diferentes classes de materiais: a processabilidade e a tenacidade de uma matriz polimérica com a bioatividade de uma cerâmica ou a resistência de um nanomaterial. A seleção criteriosa desses reforços é, portanto, determinante para o sucesso do biomaterial.

3.4.1 Hidroxiapatita (HAp) como Agente Bioativo e Osteocondutor

A hidroxiapatita $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ é a fase mineral primária do osso e do esmalte dentário, o que a torna um dos materiais cerâmicos mais estudados e clinicamente utilizados para aplicações ortopédicas. Sua principal vantagem reside na sua composição química, que é análoga à do osso humano. Essa semelhança confere à HAp uma excelente biocompatibilidade e, mais importante, bioatividade e osteocondutividade (WANG; YEUNG, 2017).

Quando um scaffold contendo HAp é implantado, sua superfície interage com os fluidos corporais, facilitando a adsorção de proteínas (como fibronectina e vitronectina) que medeiam a adesão celular. A presença de íons de cálcio e fosfato na superfície do material atrai osteoblastos (as células formadoras de osso) do tecido circundante, que aderem, proliferam e começam a depositar nova matriz óssea diretamente sobre a superfície do implante. Esse processo, conhecido como osteocondução, garante uma integração rápida e estável entre o biomaterial e o osso hospedeiro, um fenômeno conhecido como osseointegração (TIMOFTICIUC, 2023).

No contexto de resinas para impressão 3D, a incorporação de partículas de HAp tem sido extensivamente validada como uma estratégia eficaz. Estudos demonstram que a adição de HAp a resinas fotopolimerizáveis não apenas melhora a resposta biológica, mas também pode aprimorar as propriedades mecânicas. Por exemplo, Park et al. (2019) desenvolveram compósitos de um polímero biodegradável com HAp para impressão 3D e observaram um aumento significativo no módulo de compressão, além de uma melhor proliferação de osteoblastos em comparação com o polímero puro. Da mesma forma, Li et al. (2020) fabricaram scaffolds compósitos de resina e HAp via estereolitografia e relataram que as partículas de HAp não apenas promoveram a adesão e diferenciação de células-tronco mesenquimais em linhagem osteogênica, mas também aumentaram a rigidez do material. Esses resultados da literatura corroboram os achados deste trabalho, onde a formulação contendo apenas HAp demonstrou o melhor balanço entre desempenho mecânico e potencial bioativo.

3.4.2 Grafeno como Agente de Reforço Mecânico em Polímeros

Teoricamente, o grafeno é um dos materiais de reforço mais promissores já descobertos. Uma única folha de grafeno possui um módulo de elasticidade (~ 1 TPa) e uma resistência à tração (~ 130 GPa) ordens de magnitude superiores aos de qualquer polímero (LEE et al., 2008). A expectativa, portanto, é que a incorporação de mesmo uma pequena fração de grafeno em uma matriz polimérica resulte em um aumento drástico das propriedades mecânicas do compósito. Além disso, estudos sugerem que a topografia em nanoescala do grafeno pode estimular a adesão e a diferenciação de células-tronco, conferindo também um benefício biológico (LI et al., 2018).

No entanto, a transição da teoria para a prática tem se mostrado um desafio significativo, principalmente devido ao problema da dispersão. As folhas de grafeno possuem uma área superficial extremamente alta e são unidas por fortes interações de *van der Waals* e π - π , o que as leva a se aglomerarem e a se reempilharem, formando aglomerados micrométricos dentro da resina líquida. Esses aglomerados atuam como defeitos ou pontos de concentração de tensão, em vez de agentes de reforço. Quando o material é submetido a um esforço mecânico, as fraturas tendem a se iniciar nesses pontos, levando a uma falha prematura e, paradoxalmente, a uma redução das propriedades mecânicas (ARMENTIA et al., 2022).

Mancha et al. (2020), ao desenvolverem resinas acrílicas reforçadas com nanoplaquetas de grafeno para SLA, observaram que, embora a rigidez do material tenha aumentado ligeiramente em baixas concentrações (0,1%), concentrações mais altas (acima de 0,5%) levaram a uma queda acentuada na resistência à tração e na tenacidade, atribuída à má dispersão. Em outro estudo, Armentia et al. (2022) investigaram a cinética de polimerização de resinas com grafeno e concluíram que as partículas, além de aglomerarem, também podem absorver e espalhar a luz UV, interferindo no processo de cura e resultando em uma rede polimérica com menor grau de conversão e, conseqüentemente, propriedades mecânicas inferiores.

Para superar esse desafio, pesquisas futuras têm se concentrado na funcionalização da superfície do grafeno (adicionando grupos químicos que

aumentam a compatibilidade com a resina) ou no uso de óxido de grafeno (GO), que é mais facilmente dispersível. Contudo, esses processos adicionam complexidade e custo.

3.5 Metodologias de Avaliação de Biomateriais para Engenharia Tecidual

O desenvolvimento de um novo biomaterial para engenharia de tecidos requer uma avaliação rigorosa e multifacetada para garantir que ele seja, ao mesmo tempo, seguro e funcional. Uma vez que o scaffold é fabricado, ele deve passar por uma série de testes que simulam as condições do ambiente fisiológico, avaliando tanto sua capacidade de resistir a esforços mecânicos quanto sua interação com sistemas biológicos. Essas metodologias de caracterização são essenciais para prever o comportamento do implante in vivo e para validar a eficácia do material desenvolvido.

3.5.1 Caracterização Mecânica de Polímeros Impressos em 3D

Para um scaffold ósseo, o desempenho mecânico é de suma importância. O implante deve fornecer suporte estrutural imediato ao local do defeito, manter sua integridade sob as cargas fisiológicas diárias e transferir os estímulos mecânicos de forma adequada para o tecido em regeneração. A caracterização mecânica de polímeros impressos em 3D é, portanto, um passo indispensável para avaliar a viabilidade de um material para aplicações de suporte de carga (Geng et al., 2020). Os ensaios de tração, flexão, compressão e impacto são os mais comuns para determinar as propriedades fundamentais do material.

Ensaio de Compressão (ASTM D695): Este é, talvez, o ensaio mais relevante para scaffolds ósseos, uma vez que muitos ossos do esqueleto, especialmente os longos e os vertebrais, estão primariamente sujeitos a cargas de compressão durante atividades como andar e correr. O ensaio determina a resistência à compressão (a tensão máxima que o material suporta antes de fraturar ou se deformar plasticamente) e o módulo de compressão (a rigidez do material sob compressão). Idealmente, o módulo de compressão do scaffold deve estar na mesma ordem de grandeza do osso trabecular (0,1–2 GPa) para evitar o fenômeno de stress shielding e promover uma regeneração óssea saudável (Kim et al., 2019).

Ensaio de Flexão (ASTM D790): A flexão é um modo de carregamento complexo que induz tensões de tração e compressão simultâneas no material. Este ensaio é relevante pois muitos ossos estão sujeitos a momentos de flexão. Ele mede a resistência à flexão e o módulo flexural, que são indicadores importantes da capacidade do material de resistir à deformação quando submetido a um carregamento de flexão, como em um ensaio de 3 pontos (Alvarez et al., 2019).

Ensaio de Tração (ASTM D638): O ensaio de tração avalia o comportamento do material quando ele é esticado. Embora menos comum como modo de falha principal para scaffolds ósseos, ele fornece propriedades fundamentais como a resistência máxima à tração, o módulo de elasticidade (ou Módulo de Young) e o alongamento na ruptura. Esses parâmetros são cruciais para compreender a tenacidade e a ductilidade do material, ou seja, sua capacidade de se deformar antes de fraturar, o que é importante para prevenir falhas (Sorensen et al., 2017).

Ensaio de Impacto (ASTM D256): A resistência ao impacto mede a energia que um material pode absorver sob uma carga aplicada subitamente, simulando eventos como quedas ou pancadas. Essa propriedade, também conhecida como tenacidade, é vital para biomateriais ortopédicos, pois indica a capacidade do implante de resistir à propagação de trincas e evitar uma fratura frágil, que poderia levar ao colapso do scaffold e à falha do tratamento (Leonhardt et al., 2021).

3.5.2 Princípios de Ensaio de Biocompatibilidade

Um material mecanicamente robusto só pode ser considerado um biomaterial se for biocompatível, ou seja, se ele não induzir uma resposta adversa no organismo. A avaliação da biocompatibilidade é um processo escalonado que começa com testes *in vitro*, onde a interação do material com células em cultura é investigada.

Molhabilidade e a Resposta Celular: O primeiro evento que ocorre quando um biomaterial é implantado é a sua interação com os fluidos biológicos. A superfície do material é imediatamente coberta por uma camada de proteínas (como fibronectina e vitronectina) presentes no sangue e no fluido intersticial. A conformação e a densidade

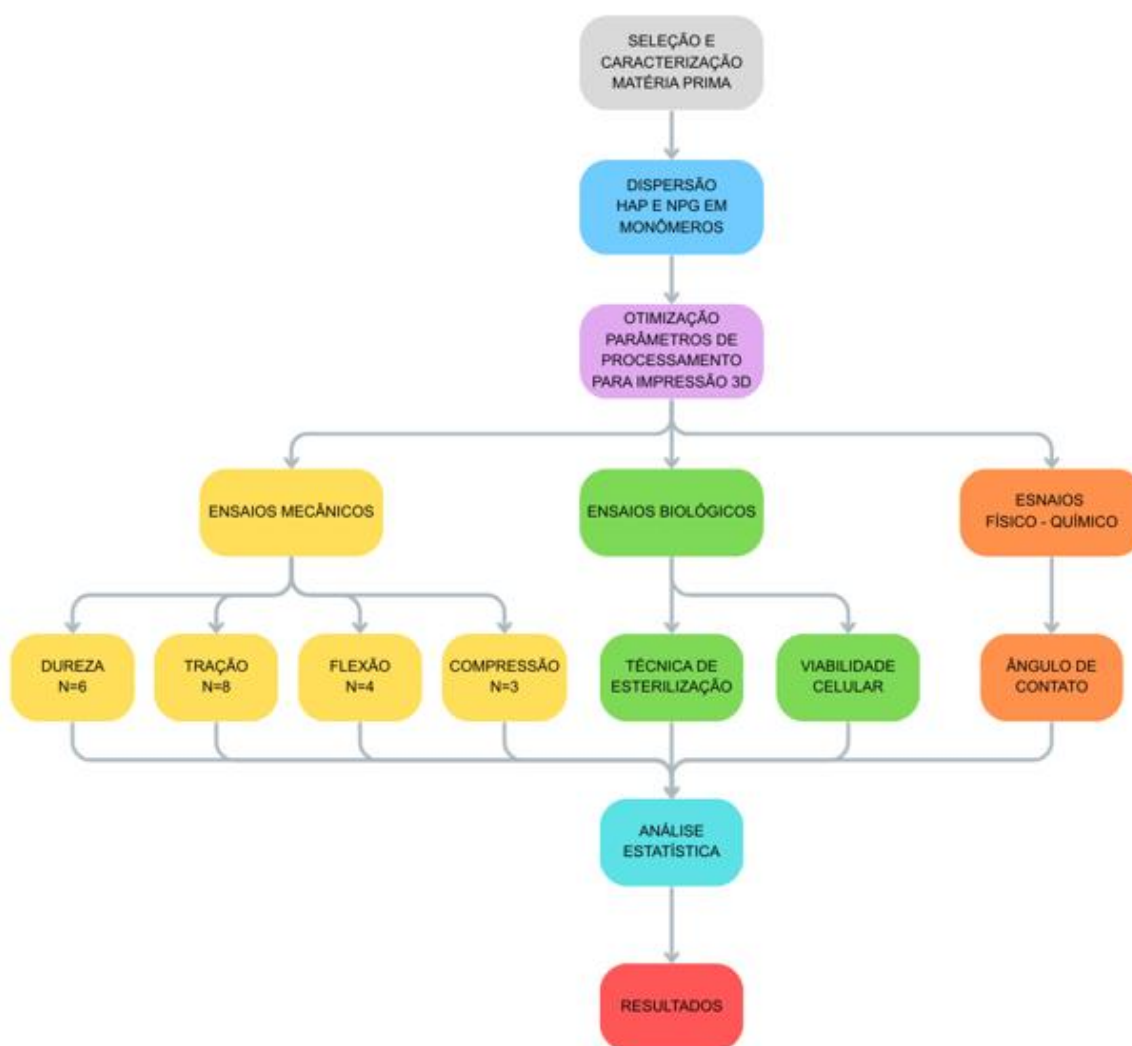
dessa camada de proteínas são fortemente influenciadas pelas propriedades físico-químicas da superfície do material, como a molhabilidade. A molhabilidade é quantificada pelo ângulo de contato: superfícies hidrofílicas (baixo ângulo de contato) geralmente adsorvem proteínas de uma maneira que expõe sítios de ligação celular, facilitando a adesão, a proliferação e a diferenciação das células ósseas. Por outro lado, superfícies hidrofóbicas (alto ângulo de contato) podem desnaturar as proteínas ou adsorvê-las de forma desfavorável, dificultando a resposta celular inicial (Mitchell et al., 2020). Portanto, o ensaio de ângulo de contato, embora simples, é um poderoso preditor da biointeratividade de uma superfície.

Avaliação da Citotoxicidade: A citotoxicidade refere-se à capacidade de um material de causar danos ou a morte de células. É um dos testes de triagem mais fundamentais para a biocompatibilidade, conforme diretrizes da norma ISO 10993-5. O objetivo é verificar se o material libera substâncias tóxicas, como monômeros não reagidos, subprodutos da polimerização ou íons metálicos, que possam comprometer a viabilidade celular. O ensaio de exclusão por azul de tripano é um método colorimétrico direto para essa avaliação. O princípio baseia-se na integridade da membrana plasmática: células vivas e saudáveis possuem uma membrana intacta que ativamente bombeia o corante para fora, permanecendo translúcidas. Em contraste, células mortas ou em apoptose perdem a integridade da membrana, permitindo que o corante entre e se acumule no citoplasma, tornando-as azuis. Ao contar o número de células viáveis (não coradas) e não viáveis (coradas) em um microscópio, é possível calcular a porcentagem de viabilidade celular e determinar se o material exibe um potencial citotóxico (Louis e Siegel, 2011).

4 METODOLOGIA

Para atender os objetivos desta pesquisa experimental foi buscado otimizar o processamento das resinas fotopolimerizáveis híbridas (PEGDMA/TEGDMA/AESO) com nanoreforço de hidroxiapatita/grafeno para sua utilização na impressora mSLA, obtenção e caracterizações dos nanocompósitos, essas etapas da investigação estão descritas no fluxograma na Figura 2.

Figura 2 - Fluxograma das etapas da pesquisa experimental de desenvolvimento dos nanocompósitos por meio de impressora mSLA.



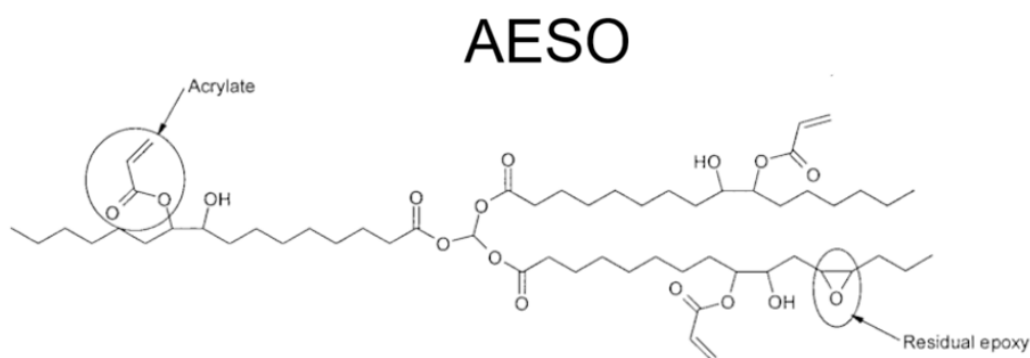
Fonte: Autor

4.1 Materiais

Para o desenvolvimento das amostras a seleção dos materiais baseou-se em fatores e parâmetros de processamento extraídos da literatura dos quais são relevantes, tais como: compatibilidade para o uso em impressoras mSLA (405nm), reatividade adequada e fundamentação teórica sobre seu uso em formulações de biomateriais (biocompatibilidade e biofuncionalidade).

O oligômero principal (AESO – Acrylated Epoxidized Soybean Oil): fornecido pela 3D INK, produzido pela Sartomer (Arkema Group), lote de 5 lb, grau USP au USPo principal (AESO – Acrylated e qualidade para medicamentos e reagentes farmacêuticos. O AESO é um oligômero de origem natural (derivado do óleo de soja) com duplas ligações acrílicas que participam da fotopolimerização sendo é uma opção renovável (biomassa) para resinas biocompatíveis, tendo sua reatividade e resistência mecânica adequadas para a impressão 3D mSLA (Briede et al., 2022).

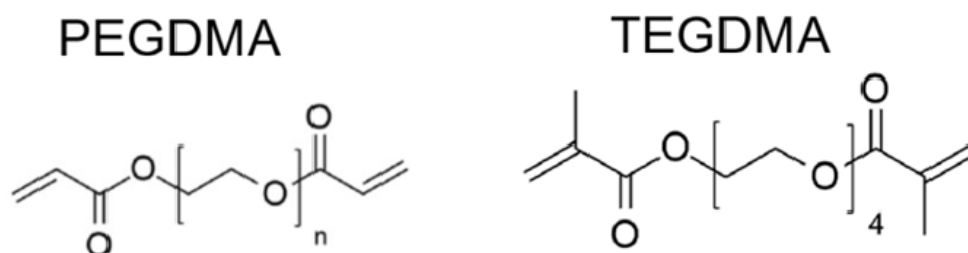
Figura 3 - Estrutura Química AESO



Fonte: ResearchGate (2025)

Os dois monômeros reativos: PEGDMA (Polietilenoglicol Dimetacrilato) e TEGDMA (Trietilenoglicol Dimetacrilato) graus USP foram ambos fornecidos pela 3D INK/ARKEMA, utilizados para ajuste de viscosidade, reatividade e densidade de reticulação foram escolhidos devido às suas propriedades descritas na literatura para uma ampla utilização na indústria odontológica para formulações de resinas biocompatíveis (Pongwisuthiruchte, 2024; Frasheri et al., 2022)

Figura 4 - Estrutura Química PEGDMA e TEGDMA

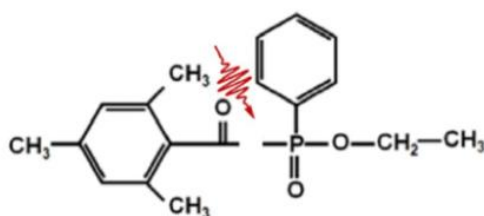


Fonte: DataSheet SQ Química (2024)

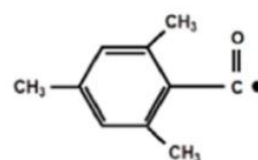
O fotoiniciador utilizado foi o TPO (Bis(2,4,6-trimetilbenzoi)-fenilfosfina óxido) grau USP de alta pureza, fornecido pela SQ Química, com absorção máxima na luz visível violeta (radiação eletromagnética) no comprimento de onda (λ) de 405 nm, compatível com impressoras mSLA. Foi escolhido a impressão em mSLA devido a crescente relevância desta técnica nas formulações de resinas odontológicas e aplicações na engenharia de reabilitação por meio do processamento de materiais biocompatíveis e também na obtenção de biomateriais porosos reabsorvíveis para engenharia de tecidos (Lara et al., 2021)

Figura 5 - Esquemático da reação TPO polimerização em cadeia

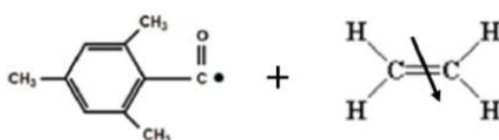
a. Absorção de luz pelo fotoiniciador



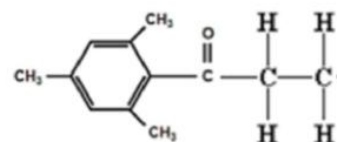
b. Formação de radicais livres



c. Reação dos radicais livres com os monômeros



d. Formação de centros ativos



Fonte: ResearchGate (2025)

As nanoplaças de grafeno (NPG - código comercial HP10) foi gentilmente cedido pela empresa Hexo Graphene (Grupo Delphys), grau pureza PA (Puro para Análise), formado por nanoplaças bidimensionais com número de camadas inferior a 10 átomos elevada razão de aspecto e área superficial (vide data sheet Anexo 1). Sua

heteroestrutura 2D favorece as propriedades físicas, mecânicas e biológicas em aplicações diversas na bionanotecnologia. Foi escolhido o HP10 devido ao seu menor tamanho lateral das nanopartículas e seus resultados relevantes em nanocompositos de matrizes poliméricas e outras aplicações biomédicas (Osório, 2018).

A hidroxiapatita (HAp) na forma de coloides (ou materiais particulados com dimensões abaixo de $1\mu\text{m}$) nanométrico de 30–50 nm, foi cedido pela empresa Delve Química (Grupo Delphys), com grau pureza PA. A hidroxiapatita é um mineral natural encontrado nos ossos e dentes, responsável pela resistência e rigidez destes tecidos.

Outros reagentes: Isopropanol (Zurich Científica, IPA) grau comercial para lavagem das peças pós-impressão para remover o excesso de resina líquida na superfície do material bem como a limpeza da cuba.

4.2 Delineamento experimental e formulações

O estudo foi conduzido com base em um planejamento fatorial (2^n) com $n=2$ fatores de entrada e com um ponto central. O planejamento fatorial é uma técnica estatística utilizada para avaliar os efeitos de dois ou mais fatores em uma variável dependente, a fim de avaliar o efeito combinado das frações de nanoplaças de grafeno (NPG) e hidroxiapatita (HAp) sobre as propriedades mecânicas e biológicas das resinas fotopolimerizáveis. Foram preparadas seis formulações apresentadas na Tabela 1:

Tabela 1 - Formulações das amostras com os percentuais de nanocargas.

FORMULAÇÃO/	Natural	Baixo	Central	Alto	NPG	HAp
AMOSTRA	1	2	3	4	5	6
% NPG (m/m)	0,00	0,10	0,30	0,50	0,30	0,00
% HAp (m/m)	0,00	0,50	1,25	2,00	0,00	1,25

Fonte: Autor

- Uma formulação controle (Natural), sem aditivos (branco);
- Três níveis fatoriais (baixo, central e alto), variando a carga de NPG(0,1; 0,3; 0,5 % m/m) e HAp (0,5; 1,25; 2,0 % m/m);
- Duas formulações isoladas (somente NPG e somente HAp).

4.3 Preparação das resinas e dispersão das cargas

Em busca de otimizar as formulações para impressão, a razão de proporcionalidade entre os Monômeros e Oligômeros foi feito um estudo das fichas técnicas com suas características e propriedades. Em seguida ensaios preliminares foram realizados para validação da viscosidade, reatividade e capacidade de impressão com as devidas proporções. Para os ensaios de viscosidade foi utilizado um viscosímetro tipo copo Ford em aço inox 304.

Para a medição da viscosidade foi utilizado um viscosímetro de rotação do tipo Brookfield (ou Lamy Rheology), a temperatura do ambiente em 25°C foi fixada e controlada para padronização dos resultados. Foram realizadas 3 medições da viscosidade com uma repetibilidade e a média foi adotada para controle dos demais parâmetros de processamento. A partir dos requisitos da norma ASTM D1200 os dados de escoamento foram coletados.

Na busca de otimizar as proporções entre oligômero e monômeros diluentes, foram propostas 3 formulações (Tabela 2), com as concentrações máximas de hidroxiapatita e nanoplaquetas de grafeno para serem analisadas a viscosidade e reatividade (tempo de polimerização por camada após calibração).

Tabela 2 - Tabela proporção oligômero/monômero para ajuste da viscosidade.

FORMULAÇÃO	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
PEGDMA (% m/m)	30,00	25,00	20,00
TEGDMA (% m/m)	30,00	25,00	20,00
AESO (% m/m)	40,00	50,00	60,00
TPO (% m/m)	3,00	3,00	3,00
NPG (% m/m)	0,50	0,50	0,50
HAp (% m/m)	2,50	2,50	2,50

Fonte: Autor

Após a seleção das proporções de oligômero e monômero, foram iniciados ensaios com diferentes quantidades do fotoiniciador (TPO), sendo avaliado seu efeito catalítico nas propriedades de viscosidade e reatividade (Tabela 3). Foram realizados experimentos com 4 amostras com variações de 2%, 3%, 4% e 5% de TPO.

Tabela 3 - Tabela Variação Percentual de Fotoiniciador

FORMULAÇÃO	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
PEGDMA (% m/m)	30,00	30,00	30,00	30,00
TEGDMA (% m/m)	30,00	30,00	30,00	30,00
AESO (% m/m)	40,00	40,00	40,00	40,00
TPO (% m/m)	2,00	3,00	4,00	5,00
NPG (% m/m)	0,50	0,50	0,50	0,50
HAp (% m/m)	2,50	2,50	2,50	2,50

Fonte: Autor

O fotoiniciador TPO nas proporções selecionadas juntamente com as resinas fotopolimerizáveis híbridas (PEGDMA/TEGDMA/AESO) mais a hidroxiapatita/grafeno foram ativados pela absorção de luz no espectro visível com um comprimento de onda de 405nm, graças aos radicais livres deste fotocatalisador.

Posteriormente, seis lotes distintos de nanocompósitos com 400,00g de insumos foram preparados por impressão mSLA para os ensaios mecânicos e biológicos, com as seguintes especificações: Natural (sem cargas fixada resina híbrida em 30,00% m/m de PEGDMA, 30% m/m de TEGDMA, 40% m/m de AESO e 3% TPO) e amostras dos nanocompósitos conforme prescrito no planejamento fatorial completo com ponto central (combinações em dois níveis: baixo, central, alto das nanocargas).

A preparação das resinas seguiu as etapas:

1. A Balança Analítica ATY224R foi utilizada para pesar os componentes de maneira precisa, com resolução de 0,0001g, foi a escolhida pela sua confiabilidade.

2. Mistura inicial: os monômeros (PEGDMA e TEGDMA) foram misturados em béquer de 500 mL através do agitador Mecânico 713DS a 600 RPM por 5 minutos.
3. Dispersão das nanocargas: as partículas de NPG e HAp foram adicionadas gradualmente aos monômeros sob agitação de alta rotação (IKA T25 ULTRA-TURRAX, 14.000 rpm por 15 min).
4. Incorporação do fotoiniciador: o TPO foi adicionado sob agitação mecânica (713DS, 600 rpm por 20 min) até homogeneização completa.
5. Adição do oligômero AESO: Devido a sua alta viscosidade, foi adicionado de forma controlada e homogeneizado com o agitador Mecânico 713DS a 600 RPM por 20 minutos enquanto um termômetro digital era usado para aferir a temperatura.

A Figura 6 mostra o equipamento de agitação de alta rotação (IKA T25 ULTRA-TURRAX) operado em 14.000 rpm por 15 min utilizado no procedimento de dispersão das NPG e/ou da HAp na base dos monômeros.

Figura 6 - Dispersão das Cargas de NPG ou HAp.



Fonte: Autor

A Figura 7 mostra o equipamento de agitação de mecânica utilizado para a adição e homogeneização do oligômero AESO.

Figura 7 - Mistura do oligômero AESO por meio do agitador mecânico.



Fonte: Autor

Devido à alta viscosidade do oligômero AESO sua adição foi realizada de forma lenta (controlada) para que os componentes fossem mais bem homogeneizados por meio de um agitador Mecânico (713DS) a 600 RPM por 20 minutos, enquanto um termômetro digital era usado para monitorar a temperatura durante a mistura. Este procedimento de homogeneização se mostrou eficaz devido ao elevado torque do equipamento e necessidade vencer as tensões cisalhantes resultantes da alta viscosidade do oligômero/reagentes.

4.4 Procesamento e pós procesamento

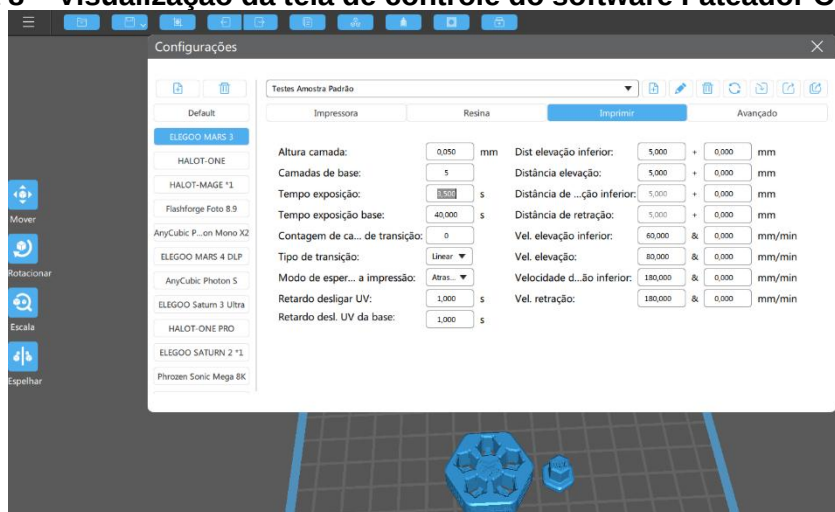
4.4.1 Parâmetros de processamento

Para os testes de imprimabilidade e confecção das amostras, foi utilizado uma impressora da marca Elegoo, modelo Mars 3, disponibilizada pela empresa 3D INK. A impressora possui LCD 4K e resolução de 35um, garantindo uma alta qualidade e detalhamento topográfico. Possui uma área de impressão de até 143x89,6mm, suficiente para a impressão de todos os corpos de prova simultaneamente, uma velocidade de impressão de 30 a 50mm/h, sendo considerada uma opção de impressão de baixo custo para a área da saúde.

Para a correta parametrização de cada resina, foram realizadas impressões de calibradores para ajustes dos parâmetros utilizando o fatiador gratuito Chitubox versão 1.9.5 (Figura 8) onde é possível controlarmos os parâmetros de processamento tais como:

- Altura de camada – Resolução da peça e espessura de cura;
- Camadas de base – Número de camadas de aderência da peça;
- Tempo de exposição – Tempo de exposição da luz UV para a cura, maior responsável na calibração das resinas e sua reticulação ideal;
- Tempo de camada de base – Tempo de exposição UV para aderência da peça;
- Retardos – Controle do tempo de atraso entre camadas para a resina voltar a condição normal;
- Velocidades – Reologia da impressão, definindo velocidades de subida e decida da plataforma.

Figura 8 – Visualização da tela de controle do software Fateador Chitubox.



Fonte: Autor

Através do fatiador é possível regular todos os parâmetros de controle, inclusive o mais importante, o tempo de exposição por camada, que é o tempo que aquela camada será exposta à luz UV. Este tempo é o mais importante pois ele ajuda na regulação da exposição a luz UV a cada camada fotopolimerizada, definindo seu grau de conversão, e consequentemente sua calibração global.

4.4.2 Calibração

Foi utilizado um calibrador da EZY 3D e um paquímetro digital para a aferição dos resultados dimensionais e modificação dos parâmetros de velocidades e/ou tempos de exposição no fateador chitubox.

O calibrador funciona de forma a realizar um encaixe macho – fêmea, aspectos de qualidade e inspeção visual e aferição geométrica com paquímetro digital. Cada uma das formulações tanto de testes de variação de percentual de matéria prima quanto na variação de fotoiniciador devem ser calibradas para a obtenção e comparação dos seus respectivos parâmetros de processamento. Após definidas e feito as 6 formulações propostas (Natural, Hap, NPG, Baixo, Central e Alto) todas elas serão impressas utilizando o calibrador para obter a calibração ideal e garantir uma fidelidade geométrica adequada aos corpos de prova que serão impressos.

4.4.3 Pós processamento

Os pós processamento de todo o material impresso consiste em duas etapas, sendo ela primeira a lavagem. Após impressos, os corpos de prova devem ser limpos em Álcool Isopropílico (IPA) por 8 minutos em agitação na cabine de limpeza no modo limpeza. Após a lavagem as peças foram secas com um jato de ar comprimido para secagem. A Figura 9 apresenta o equipamento (Elegoo Mercury) no modo de cura, aparelho este utilizado para a lavagem e cura dos CPs.

Figura 9 - Dispositivo de Cura dos CPS com UV ($\lambda = 405\text{nm}$) por 20 min



Fonte: Autor

Durante o tempo de exposição a luz UV para a cura no equipamento com um comprimento de onda de 405 nm por 20 minutos, os CPs ficam numa plataforma giratória para otimizar a fotopolimerização e atenuar sombreamentos na exposição.

4.5 Ensaios Mecânicos

Após calibradas as resinas, os corpos de prova foram desenhados conformes as normas técnicas no software Fusion 360, uma opção gratuita com vários recursos disponíveis. As impressões dos corpos de prova foram realizadas simultaneamente para garantir as mesmas condições de controle (temperatura, homogeneização, umidade) e parâmetros de impressão.

Após impressos, os corpos de prova foram submetidos à estação de limpeza e cura a da Elegoo, modelo Mercury, também disponibilizada pela 3D INK. A máquina consegue limpar as peças impressas através da agitação com Álcool Isopropílico e após a limpeza, ela também faz a cura através dos seus 12 LEDs de luz UV com 405nm totalizando 45W de potência. Todos os corpos de prova foram submetidos ao mesmo ciclo de lavagem no álcool isopropílico em agitação por 6 minutos, depois foram secos com jato de ar e a pós cura realizada por 20 minutos. Em seguida as dimensões foram aferidas com o auxílio de um paquímetro e em seguida as informações de dimensões foram anotadas para alimentar os softwares das máquinas de ensaios mecânicos.

4.5.1 Ensaio de Tração

Para o ensaio de tração foi utilizado a norma ASTM D638, referência para ensaios de materiais compósitos de matrizes poliméricas reforçados com nanocargas, sendo definidas as propriedades mecânicas tais como: módulo de elasticidade, resistência à tração e alongamento na ruptura. Foram impressos e ensaiados 8 corpos de prova (CP) para testes estatísticos (cálculo de média e desvio padrão) e a velocidade de aplicação de força foi de 0,5mm/min. A Figura 10 mostra um corpo de prova fixado por duas garras em forma de cunhas montado na máquina de universal de ensaios mecânicos, para realização do ensaio de tração.

Figura 10 - Máquina de universal de ensaios para o ensaio de tração dos nanocompósitos.



Fonte: Autor

4.5.2 Ensaio Flexão

Para o ensaio de flexão foi adotado a norma ASTM D790, que possibilita medir a resistência à flexão e o módulo de flexão dos CPs. Foi adotado o método flexão de 3 pontos, com distância de 40,0mm entre os apoios. Foram impressos e ensaiados 8 CPs para testes estatísticos (cálculo de média e desvio padrão) e a velocidade de aplicação de força foi de 2mm/min. Para os ensaios de tração e flexão foi utilizada a mesma máquina universal de ensaios mecânicos - modelo SHIMADZU AG-X 10kN disponível no laboratório de polímeros no CEFET-MG Campus Nova Suíça. A Figura 11 mostra um corpo de prova sustentado por duas apoios separado por 40,0mm e um cutelo posicionado na máquina de universal de ensaios, para realização do ensaio.

Figura 11 - Detalhe da máquina de universal de ensaios para o ensaio flexão 3 pontos dos nanocompósitos



Fonte: Autor

4.5.3 Ensaio de Compressão

Para o ensaio de compressão, como previsto pelos cálculos à priori, a força necessária para romper os CPs excederia os 10kN, utilizou-se os ensaios em outra máquina universal de ensaios mecânicos, modelo de Instron 5982 que possui capacidade de 100kN e está disponível no laboratório de tratamento térmico do CEFET-MG Campus Nova Suíça. Foram impressos e ensaiados 3 CPs para testes estatísticos (cálculo de média e desvio padrão) e a velocidade de aplicação de força foi de 2mm/min. A Figura 12 mostra um corpo de prova posicionado entre os dois pratos da máquina de universal, para realização do ensaio.

Figura 12 - Detalhe da máquina de universal de ensaios para o ensaio compressão dos nanocompósitos.



Fonte: Autor

4.5.4 Ensaio Impacto

Para o ensaio de impacto, foi empregado o método Izod de acordo com a norma ASTM D256, sendo realizadas medidas da resistência ao impacto dos CPs, incluindo formulações reforçadas. Foram impressos e ensaiados 10 CPs para cada formulações para os testes estatísticos (média e desvio padrão) a máquina de impacto utilizada foi o modelo Sdekou XJ Series, com energia de ruptura medida no impacto dividida pela seção transversal do CP. A Figura 13 mostra o equipamento que também está disponível no laboratório de polímeros do CEFET-MG Campus Nova Suíça.

Figura 13 - Máquina de impacto para o ensaio dos nanocompósitos.



Fonte: Autor

4.5.5 Ensaio Dureza Superficial

Para os ensaios de dureza superficial foi utilizado o durômetro modelo MTK-1041 da marca METROTOKYO que mede a dureza Shore D (foi utilizado este método pois é o que se aplica canonicamente para as resinas 3D) numa escala que varia entre 0 a 100. Um total de 6 amostras foram utilizadas com 3 medições para cada formulações, e por seguinte foi feita os cálculos estatísticos (média e desvio padrão).

4.6 Ensaios Biológicos

Três abordagens foram empregadas. Primeiramente, medições estáticas do ângulo de contato (molhabilidade) foram utilizadas para avaliar a hidrofiliicidade da superfície. Em segundo lugar, um ensaio microbiológico foi realizado como pré-requisito para o teste de citotoxicidade já que temos que esterilizar o material para os testes, então sua eficiência deve ser comprovada. Em terceiro lugar, a exclusão por azul de tripano foi utilizada para avaliar a citotoxicidade/viabilidade com células Vero. Para os testes de citotoxicidade utilizamos dois métodos.

4.6.1 Ângulo de Contato

A molhabilidade da superfície dos compósitos fotopolimerizados foi avaliada através da medição do ângulo de contato estático (θ) utilizando o método da gota sêssil (sessile drop method). Este ensaio é fundamental para determinar o caráter hidrofílico ($\theta < 90^\circ$) ou hidrofóbico ($\theta > 90^\circ$) da superfície, o que influencia diretamente a interação do material com fluidos biológicos e a adesão celular. A metodologia segue as normas da ASTM D7334: Standard Practice for Surface Wettability of Coatings, Substrates, and Pigments by Contact Angle Measurement.

As fotografias foram realizadas utilizando uma câmera de alta resolução com lentes macro e um flash tubo circular para iluminação. As imagens foram adquiridas em um intervalo de 5 a 10 segundos após a deposição, garantindo que o ângulo medido representasse o estado de equilíbrio termodinâmico (ângulo estático). Para confiabilidade do teste, oito (8) amostras de cada formulação foram testadas.

O líquido de teste utilizado foi Água Destilada, onde um volume preciso de 5 μL foi dispensado sobre a superfície da amostra por meio de uma seringa de microlitros acoplada ao sistema. O pequeno volume de 5 μL foi estrategicamente escolhido para minimizar os efeitos da gravidade (achatamento), assegurando que o perfil da gota permanecesse o mais próximo possível do formato ideal ditado pela equação de Young-Laplace, reduzindo assim os erros de detecção da linha de base e melhorando a precisão.

As imagens obtidas foram analisadas no software AutoCAD 2026, seguindo o seguinte procedimento: Padrão > Linha — traçou-se uma linha horizontal na base da gota (superfície de apoio) e, em seguida, uma linha tangente à curva da gota na região de contato com o substrato. A medição do ângulo entre essas duas linhas foi feita por meio do comando Anotações > Angular. O ângulo de contato (θ) é definido como o ângulo interno, no lado líquido, entre o sólido e a tangente traçada no ponto de contato.

4.6.2 Ensaios Microbiológicos/Esterilização

A validação da esterilidade dos scaffolds e corpos de prova é um requisito obrigatório para biomateriais. O ensaio foi conduzido para confirmar a eliminação de microrganismos viáveis após o ciclo de esterilização para demonstrar a ausência de viabilidade microbiana nos materiais., seguindo diretrizes de controle de qualidade baseadas na ISO 11138 e metodologia farmacopeica (e.g., Farmacopeia Brasileira ou USP). Quatro tipos de materiais distintos natural (referência), híbrido, hidroxiapatita e nanoplaças de grafeno foram utilizados no teste.

O primeiro método de esterilização realizado por autoclavagem a vapor saturado, que é um método padrão e de alta eficácia (Steam Sterilization). Modelo autoclave vertical PRISMATEC Modelo CS75. Ciclo: 121 °C por 15 minutos (protocolo de esterilização padrão para validação de materiais). Após a esterilização as amostras foram secas para eliminação de umidade em uma estufa de ar forçado a 60°C por 30 minutos, minimizando a contaminação pós-processo.

O segundo método utilizado foi de esterilização por Radiação Ultravioleta (UVC), devido à natureza fotopolimerizável do material e sua sensibilidade térmica, o método UV foi avaliado como alternativa de baixo impacto estrutural. As amostras foram expostas à luz UVC 254nm por 45 minutos de cada lado na cabine de 20 mW/cm.

As amostras foram colocadas em dois diferentes meios de cultura microbiológico, O Brain and Heart Infusion (BHI): Meio de enriquecimento geral, usado para suportar o crescimento da maioria das bactérias aeróbicas e anaeróbicas facultativas, incluindo patógenos potenciais e o De Man, Rogosa, and Sharpe (MRS):

Meio específico para a detecção e enumeração de Bactérias Ácido-Lácticas (BAL), como o Lactobacillus, importantes contaminantes e indicadores em biomateriais para identificação de bactérias potencialmente patogênicas e bactérias lácticas, especialmente lactobacillus, respectivamente.

As amostras foram incubadas na incubadora microbiológica QUIMIS modelo 0316M4 a 37°C. A avaliação deu-se pela inspeção visual quanto à turbidez (turvação), indicativo de crescimento bacteriano, após 24 e 48hrs de incubação.

4.6.3 Ensaios Microbiológicos/Esterilização

O cultivo celular e os ensaios biológicos foram realizados no Laboratório de Biomateriais, do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG. Células Vero sem modificações e isoladas do rim de macaco verde, Cercopithecus aethiops, (ATCC: CCL-81)

As células foram manipuladas em Cabine de Segurança Biológica Tipo A2 NUAIRE, modelo NU-437-400S e cultivadas em meio DMEM-HG suplementado com 10% de soro fetal bovino (SBF) e 1 % de antibiótico estreptomicina/penicilina¹. Após manipulação, as células foram mantidas em incubadora Heal Force, modelo HF 212, sob atmosfera úmida, a 37 °C e 5 % de CO₂. O crescimento celular foi monitorado diariamente por meio da visualização das culturas com o auxílio de microscópio óptico da marca Zeiss, modelo Teval. O repique de manutenção foi feito em intervalos de 72 horas, utilizando PBS para lavagem e solução de tripsina/EDTA para desprendimento da monocamada celular.

Estoques celulares contendo cerca de 5×10^4 células foram preparadas a partir da homogeneização em SBF, seguida de adição de DMSO na concentração final de 10 %. As células foram aliquotadas em criotubos e armazenadas na temperatura de – 80 °C.

A viabilidade celular foi aferida por meio do ensaio de exclusão de Azul de Tripan, conforme instruções do fabricante. 10µl de Azul de Tripan foram adicionados a 10 µl de células ressolubilizadas em meio DMEM-HG completo. Após

homogeneização manual, as amostras foram mantidas em temperatura ambiente por cinco minutos. Uma alíquota de 10 µl dessa mistura foi cuidadosamente colocada na câmara de Neubauer e as células foram contadas usando um microscópio óptico ZEISS, modelo AxioLab 5. A viabilidade celular foi expressa em relação ao controle negativo (número de células viáveis mantidas nas condições de cultivo anteriormente descritas somente com meio DMEM-HG completo).

Para a realização deste ensaio foram utilizadas placas de poliestireno de 24 poços. 1×10^4 células Vero ressobilizadas em 500 µl de meio DMEM-HG completo foram acondicionadas em cada poço. As placas foram mantidas na incubadora sob atmosfera úmida, a 37 °C e 5 % de CO₂ por vinte e quatro horas. Após confirmação visual, por meio de microscópio óptico, da formação de monocamada com confluência aproximada de 90 %, as amostras impressas da resina com nanopartículas foram adicionadas nos poços conforme a tabela esquemática abaixo. Para garantir que as amostras estão esterilizadas elas foram submetidas a um ciclo de autoclavagem uma vez que se mostrou uma forma eficaz.

Foram utilizados os 3 primeiros poços das 6 fileiras, sendo os primeiros 3 poços utilizados como controle e vida ou negativo, onde não foram adicionadas nenhuma amostra. A segunda fileira foi o controle de morte ou negativo onde foi adicionado peróxido de hidrogênio. A terceira fileira foi utilizada a amostra sem carga ou controle (natural) que não havia adição de cargas. A quarta fileira foi utilizada para as amostras apenas com adição de hidroxiapatita. Para a quinta fileira foram utilizadas apenas amostras com nanoplaquetas de grafeno. E por último, amostras com cargas híbridas

Figura 14 - Esquema Placa 24 Poços

	1º (Triplicata)	2º (Triplicata)	3º (Triplicata)	4º (Vazio)
1 (Controle de Vida)	Controle de Vida	Controle de Vida	Controle de Vida	VAZIO
2 (Controle de Morte)	Controle de Morte	Controle de Morte	Controle de Morte	VAZIO
3 (Amostra sem carga)	Amostra sem carga	Amostra sem carga	Amostra sem carga	VAZIO
4 (Amostra HAp 1,25%)	Amostra HAp 1,25%	Amostra HAp 1,25%	Amostra HAp 1,25%	VAZIO
5 (Amostra NPG 0,3%)	Amostra NPG 0,3%	Amostra NPG 0,3%	Amostra NPG 0,3%	VAZIO
6 (Amostra Híbrida)	Amostra Híbrida	Amostra Híbrida	Amostra Híbrida	VAZIO

Fonte: Autor

No total foram utilizadas 4 placas, sendo duas para o teste de 24h, e duas para o teste de 48h. As placas foram mantidas na incubadora sob atmosfera úmida, a 37 °C e 5 % de CO₂ por um período total de 48 horas. A citotoxicidade das nanopartículas foi avaliada após 24 e 48 horas em contato com as células. O meio de cultura foi retirado dos poços e as células aderidas foram lavadas com PBS. A cada poço foi acrescentando 150 µl da solução de tripsina/EDTA e, após 5 minutos de incubação sob atmosfera úmida, a 37 °C e 5 % de CO₂, foi adicionado 1 mL de meio DMEM-HG completo.

O sobrenadante de cada poço foi transferido para um microtubo de polipropileno e centrifugado na centrífuga CIENLAB, modelo CT 6000R, a uma velocidade de 1.000 rpm, a 20 °C, por cinco minutos. O *pellet* foi ressolubilizado em 1 mL de meio DMEM-HG completo e 10 µl desse volume foi submetido ao ensaio de exclusão de Azul de Tripán. O teste de avaliação da citotoxicidade das nanopartículas grafeno e hidroxiapatita foi realizado em triplicata.

Adicionalmente, células Vero com confluência aproximada de 80% foram lavadas com PBS e, em seguida, foi adicionado peróxido de hidrogênio na concentração de 0,5 mM (controle positivo do ensaio). As células foram mantidas em incubadora a 37 °C e 5 % de CO₂ durante 1 hora. Após esse tempo, a viabilidade celular foi aferida por meio do ensaio de exclusão de Azul de Tripán, de acordo com a equação a seguir:

$$Viabilidade\ celular\ (\%) = \frac{Número\ de\ células\ vivas}{Número\ de\ células\ mortas} \times 100$$

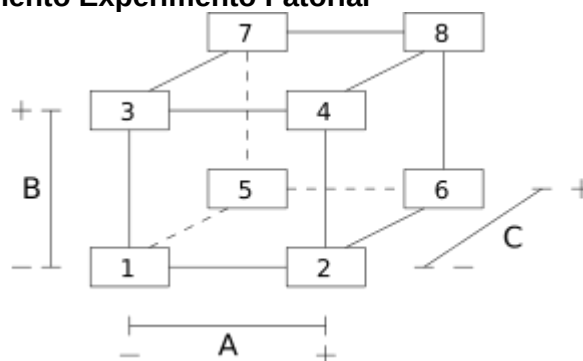
4.7 Análises Estatísticas

No conjunto de ferramentas estatística utilizados no tratamento dos resultados experimentais realizados além das médias e desvios padrão, também uma matriz de experimento fatorial completo com ponto central contribuiu para a interpretação processamento e dos dados coletados das caracterizações. Foram selecionados um número fixo de níveis de cada fator ou variáveis de entrada (processamento) e então executados experimentos para as possíveis combinações variáveis de saída (caracterizações). Assim ao implementar o experimento fatorial temos dois níveis para 3 fatores (resina, NPG e HAp), ou seja, um experimento 2³, implementando esta matriz de experimentos fatoriais no Minitab, Do lado esquerdo estão as combinações

possíveis e do lado direito um cubo em que cada vértice é uma das combinações da tabela ao lado.

Figura 15 - Delineamento Experimento Fatorial

Formulação	Delineamento		
	A	B	C
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	-	-	+
5	+	+	-
6	-	-	+
7	+	-	+
8	+	+	+



Fonte: Autor

O procedimento experimental complexo com as análises de estatísticas de dois fatores permitiu testar os efeitos tanto das variáveis individuais (nanoplacas de grafeno e hidroxiapatita) quanto da interação entre elas nas propriedades das resinas 3D.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Formulações da resina/nanoreforço para a Impressão mSLA

Após a seleção dos materiais e o recebimento dos reagentes, foram avaliadas diferentes proporções dos dois monômeros (PEGDMA/TEGDMA) e do oligômero (AESO) para obter formulações com reatividade e viscosidade adequadas para um processamento dos nanocompósitos com a resina otimizada para impressão em mSLA. Em ensaios preliminares observou-se que com a adição de nanocargas (NPG e HAp) houve um aumento da viscosidade da resina, as proporções de PEGDMA e TEGDMA foram então ajustadas para diluir o AESO, preservando ao mesmo tempo o comportamento reológico e os parâmetros de tempo de cura recomendados pelos fabricantes e pela literatura para impressão em mSLA. A Tabela 5 apresenta as variações dessas formulações ensaiadas.

Tabela 4 - Proporções formuladas de Oligômero/Monômeros.

FORMULAÇÃO	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
PEGDMA	30,00%	25,00%	20,00%
TEGDMA	30,00%	25,00%	20,00%
AESO	40,00%	50,00%	60,00%
TPO	3,00%	3,00%	3,00%
NPG	0,50%	0,50%	0,50%
HAp	2,50%	2,50%	2,50%
VISCOSIDADE	460 mPa.s	540 mPa.s	630 mPa.s
REATIVIDADE	3,5s	3,3s	3,2s

Fonte: Autor

Entre as proporções testadas, a mistura contendo 30% de PEGDMA, 30% de TEGDMA e 40% de AESO foi a que manteve a viscosidade abaixo de 500 mPa.s — limiar adotado como alvo para impressão de alta resolução — enquanto apresentava uma resposta de reatividade associado ao tempo de cura numa faixa aceitável comercialmente entre 3,0 e 4,0s. O aumento da concentração de AESO para 50–60% reduziram apenas marginalmente o tempo de polimerização por camada (de 3,5 s para 3,2 s), o que é consistente com um efeito limitado da fração de oligômero no tempo de exposição dentro desta faixa. Com as proporções de oligômero/monômero fixadas, o teor do fotoiniciador TPO foi variado.

Como o fotoiniciador é uma das principais matérias-primas na fórmula de fotopolimerização, há algumas características comuns as quais se é necessário observar ao formular resinas para a impressão 3D, tais como: combinar a cinética de reatividade (tempo de pega ou cura) com as variações na viscosidade dinâmica com a fonte de luz: potência, comprimento de onda e/ou sombreamentos (atenuação/espalhamento) da radiação eletromagnética; a combinação dos percentuais de nanoreforços com o TPO; e a combinação da proporção do TPO com a espessura da amostra; outros parâmetros também importantes são a solubilidade ou dispersão oligômero/monômeros/nanoreforços combinados com o efeito do preço e nível de resposta biológica (biocompatibilidade) do fotoiniciador.

Tabela 5 - Variação das formulações da resina/fotoiniciador e nanoreforços.

FORMULAÇÃO	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
PEGDMA (% m/m)	30,00	30,00	30,00	30,00
TEGDMA (% m/m)	30,00	30,00	30,00	30,0
AESO (% m/m)	40,00	40,00	40,00	40,00
TPO (% m/m)	2,00	3,00	4,00	5,00
NPG (% m/m)	0,50	0,50	0,50	0,50
HAp (% m/m)	2,50	2,50	2,50	2,50
VISCOSIDADE (mPa.s)	450	460	460	470
REATIVIDADE (s)	4,0	3,5	3,4	3,4

Fonte: Autor

Como podemos ver na tabela 6, uma concentração de 3,00% (m/m) de TPO resultou em uma melhoria de 12% no tempo de exposição por camada em relação a 2,00% m/m, enquanto aumentos adicionais para 4,00–5,00% m/m não produziram benefícios significativos, diminuindo em menos de 3% o tempo de cura. A viscosidade permaneceu praticamente inalterada na faixa de 2,00 a 5,00% m/m de TPO. Portanto, adotou-se a concentração de 3% em massa de TPO para isolar o efeito do teor de carga nos experimentos subsequentes.

A formulações otimizada anteriormente com uma razão entre oligômeros e monômeros pôde ser selecionada através da cinética química com uma reatividade e viscosidade definidas. A Tabela 6 apresenta as variações Oligômero/Monômeros das formulações pré-selecionadas e ensaiadas.

Os parâmetros de processamento das amostras estão apresentados de forma resumida na Tabela 7; todas as formulações foram processadas na impressora mSLA com razoável fluidez durante as impressões e aspecto superficial bem-sucedidos após a calibração.

Tabela 6 - Proporções mássicas das formulações das resinas híbridas com variações das nanocargas (Planejamento Fatorial Completo).

FORMULAÇÃO	Natural	Baixo	Central	Alto	Grafeno	HAp
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6
PEGDMA (% m/m)	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00
TEGDMA (% m/m)	30,00	30,00	30,00	30,0	30,00	30,00
AESO (% m/m)	40,0	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00
TPO (% m/m)	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,0
NPG (% m/m)	0,00	0,10	0,30	0,50	0,30	0,00
HAp (% m/m)	0,00	0,50	1,25	2,00	0,00	1,25

Fonte: Autor

Conforme observado experimentalmente, as adições de NPG (grafeno) exigiram uma dispersão eficaz, além de um maior tempo de exposição da radiação UV (na cura) por camada, o que é consistente com a atenuação/espalhamento adicional da luz UV por nanocargas de carbono (NPG). No entanto, o tempo total de impressão permaneceu fortemente vinculado pelos movimentos de elevação/retração da plataforma, de modo que o impacto na duração total do trabalho foi reduzido. Para minimizar a variância ambiental, todos os corpos de prova foram impressos em um único lote de produção. Com as resinas nanocompósitas prontas os testes de impressão, seguiram para calibração das mesmas na operação da mSLA.

A Tabela 8 apresenta os parâmetros de processamento dos nanocompósitos obtidos na mSLA após as otimizações de misturas das resinas e sua devida calibração.

Tabela 7 - Parâmetros de processamento utilizados na impressão mSLA.

PARÂMETROS	Natural	Baixo	Central	Alto	NPG	Hap
Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6	
Altura de Camada	0,050 mm	0,050 mm	0,050 mm	0,050 mm	0,050 mm	0,050 mm
Camadas de Base	6	6	6	6	6	6
Tempo de Exposição	2,3s	2,9s	3,3s	3,5s	3,2s	2,5s
Exposição de Base	30s	35s	40s	45s	35s	35s
Atraso Desligar UV	1 s	1 s	1 s	1 s	1 s	1 s
Distância Elevação	5 mm	5 mm	5 mm	5 mm	5 mm	5 mm
Velocidade Elevação	80 mm/min	80 mm/min	80 mm/min	80 mm/min	80 mm/min	80 mm/min
Velocidade Retração	210 mm/min	210 mm/min	210 mm/min	210 mm/min	210 mm/min	210 mm/min

Fonte: Autor

Como discutido anteriormente, a adição de NPG nas resinas com o TPO tem efeito no aumento do tempo de exposição, porém o impacto no tempo total de impressão não é significativo ou relevante, uma vez que o maior tempo gasto por camada não é da exposição e sim do movimento de elevação e retração entre camadas. Feita a calibração, os corpos de prova foram todos impressos, de uma única vez, para amenizar possíveis variáveis entre as impressões como temperatura, homogeneidade etc. A Figura 16 mostra aspecto visual dos Corpos de Prova (CPs) após a impressão na mSLA.

Figura 16 - Aspecto visual dos CPs na impressora

Fonte: Autor

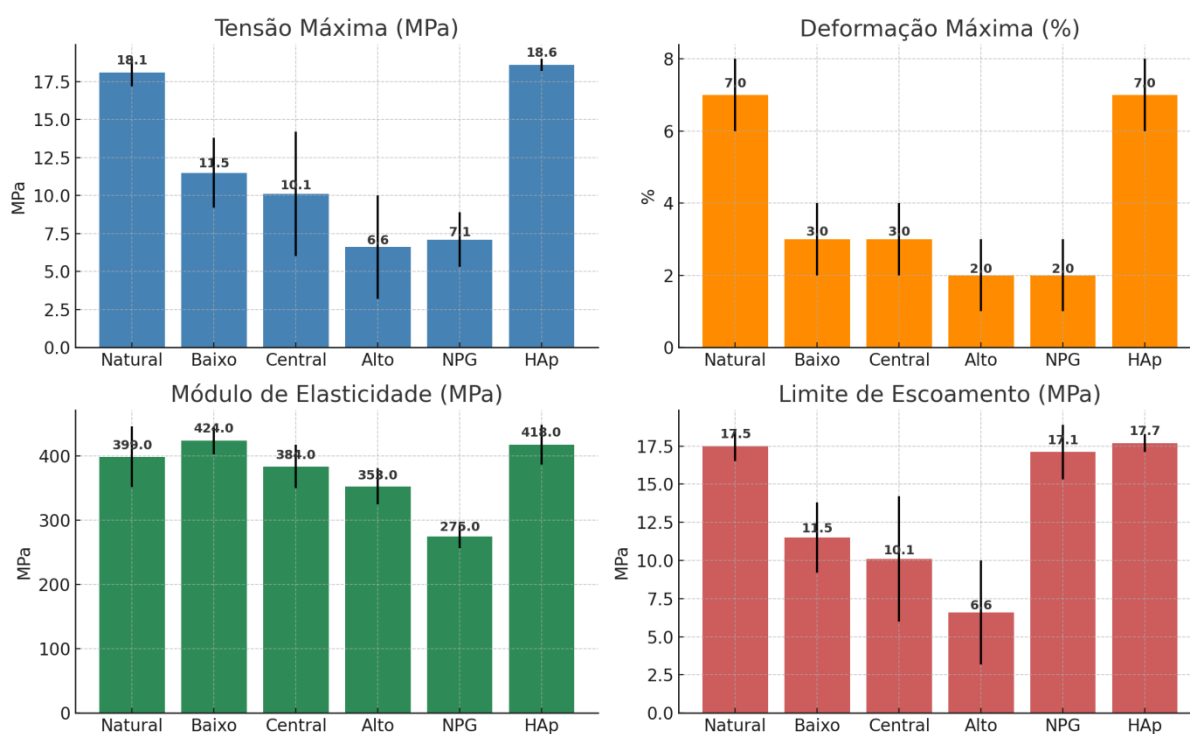
5.2 Ensaios Mecânicos

Neste capítulo serão apresentados os resultados de ensaios mecânicos dos nanocompósitos obtidos, bem como uma avaliação das caracterizações e aplicações desses materiais, com a validação estatísticas desses ensaios.

5.2.1 Ensaios de Tração

O ensaio de tração é largamente utilizado para avaliar as propriedades mecânicas, e por meio da análise das curvas é possível a determinação do módulo de Young ou módulo de elasticidade (E), um indicativo da rigidez do material, além de indicar as tensões suportadas (escoamento, máxima e ruptura) e os níveis de deformação que os CPs apresentam. A figura 17 apresenta os dados obtidos dos CPs normalizados para o ensaio tração realizados nos nanocompósitos. Demais tabelas e gráficos individuais estão inseridos no apêndice.

Figura 17 - Ensaios de Tração Nanocompósitos



Fonte: Autor

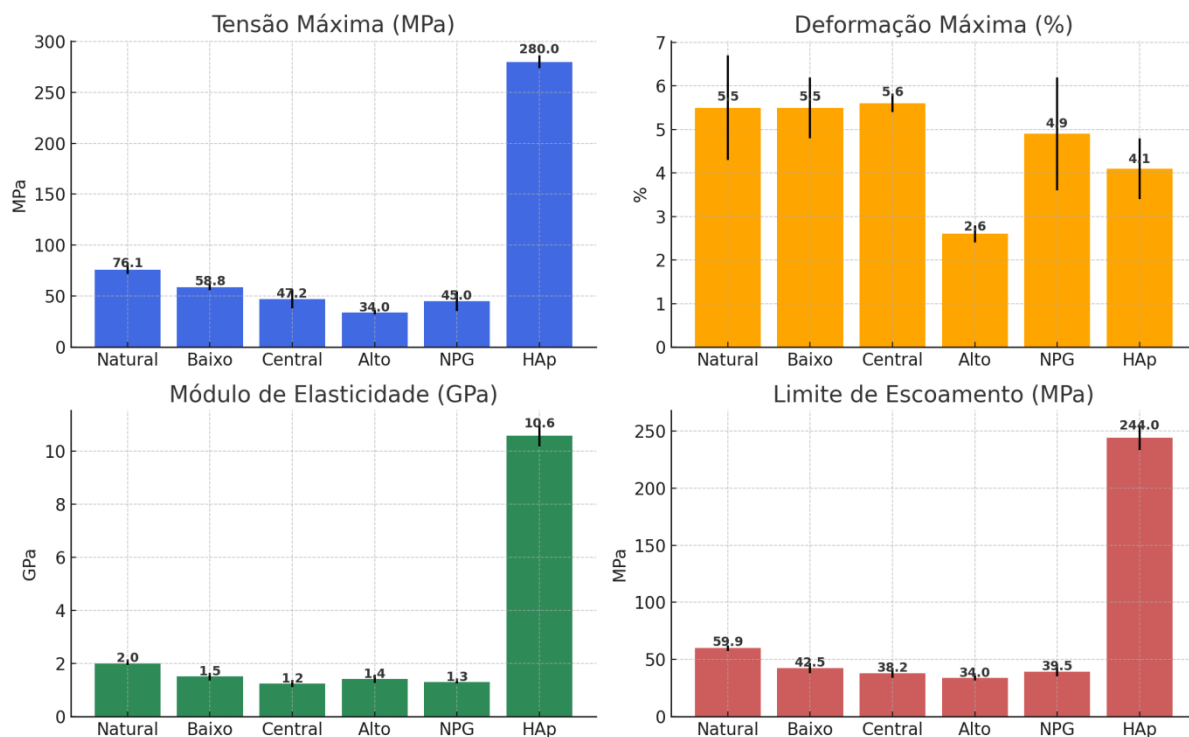
Como podemos ver nos gráficos da figura 17, o acréscimo de hidroxiapatita - HAp levou a um aumento de 2,4% na tensão máxima e 4,8% no módulo de elasticidade, mantendo a deformação da resina natural. As amostras com adição de NPG tiveram, no entanto, um desempenho mecânico aparentemente inferior, conforme a concentração de grafeno aumentava. Isso pode ser explicado como sendo resultado de uma concentração das nanopartículas de grafeno em clusters (ou grumos), mesmo com a dispersão e homogeneização intensiva das matérias-primas. A falta de dispersão dos grumos em pequenas porções de matéria aglomerada formando pontos de concentração de tensão e fragilização desses nanocompósitos com NPG, podem estar relacionados a esta diminuição nas propriedades mecânicas talvez estejam na insuficiência de dispersão do grafeno, nas condições deste processamento específico.

A literatura mostra amplamente que o grafeno possui uma gama de propriedades físicas e químicas sem precedentes, que tem atraído a atenção de pesquisadores ao redor do mundo que procuram a produção de materiais nanocompósitos com propriedades singulares. Nota-se nos gráfico tensão-deformação, Apendice, que com a adição de uma baixa nanocarga de grafeno (0,10%, 0,30% e 0,50% m/m) há uma diminuição gradativa sutil na tensão máxima dos nanocompósitos, contrário ao encontrado por outros autores (ZHAO et al, 2010; CHENG-AN et al, 2017) que demonstram que quando há uma interação eficiente entre a nanocarga e a matriz polimérica consequentemente, ocorrerá um aumento significativo nas suas propriedades mecânicas. Uma outra causa provável destes resultados talvez esteja relacionado ao fato de que o grafeno utilizado (NPG) não possui grupos funcionais oxigenados (hidroxila, carbonila e epoxi) na superfície e/ou nas extremidades da folha de carbono, apresentando ainda baixíssimo nível de defeitos nas bordas e/ou no interior das nanofolhas. Como os nanocompósitos utilizados são formados por cadeias hidrofílicas, a falta destes grupos entre as nanoplacas e as resinas dificultou ou não favoreceu a formação de uma rede de ligação de hidrogênio extensa e integral na interfase matriz/nanoreforço. Possivelmente a funcionalização futura do NPG com grupos hidroxila permitiriam formar ligações de hidrogênio, assim elevando a resistência à tração do nanocompósito.

5.2.2 Ensaio de Flexão

Os resultados de flexão (três pontos) são apresentados na Figura 18. Os dados obtidos no ensaio normalizado (ASTM D790) possibilita medir a tensão e deformação máxima de flexão, módulo de flexão e limite de escoamento dos nanocompósitos. Demais tabelas e gráficos individuais estão inseridos no apêndice.

Figura 17 - Ensaios de Flexão dos Nanocompósitos



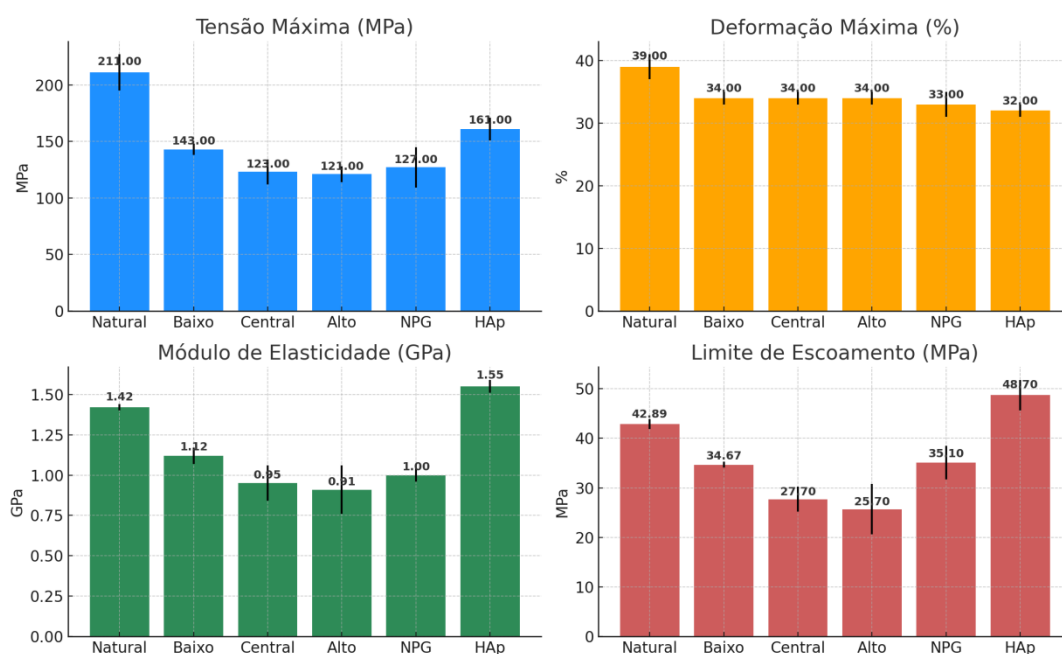
Fonte: Autor

O grupo contendo apenas HAp demonstrou o melhor desempenho: um aumento de 268% na resistência à flexão (280,0 vs. 76,1 MPa) e de 428% no módulo de flexão (10.576 vs. 2.002 MPa) em relação à resina pura, com uma tensão de escoamento também superior (+307%). As formulações com grafeno novamente apresentaram desempenho inferior ao da resina pura em termos de resistência e rigidez, indicando dispersão inadequada e/ou ligação interfacial deficiente sob flexão.

5.2.3 Ensaio de Compressão

Os resultados do ensaio de compressão são apresentados na Figura 18. Os dados obtidos no ensaio com a máquina universal Instron 5982, de acordo com a norma ASTM D695 que possibilitaram também medir a tensão e deformação máxima de compressão, módulo de compressão e limite de escoamento dos nanocompósitos. Demais tabelas e gráficos individuais estão inseridos no apêndice.

Figura 18 - Ensaio de Compressão dos Nanocompósitos



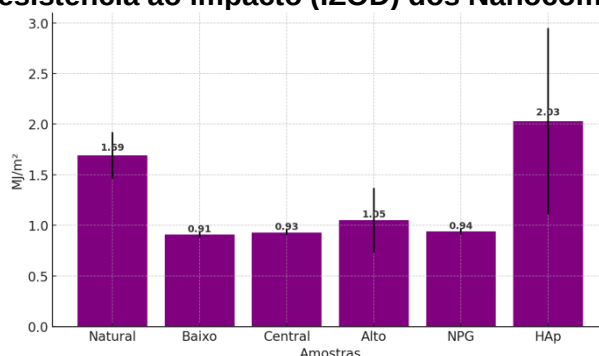
Fonte: Autor

A maioria das formulações com carga mostrou menor resistência à compressão do que a resina pura (ex: HAp 161 vs. 211 MPa). Uma exceção notável é o módulo de compressão para o grupo HAp-only, que aumentou 8,6% (1.547 vs. 1.424 MPa). A divergência entre a resistência (reduzida) e a rigidez (aumentada) com HAp sugere uma microestrutura mais rígida, porém mais frágil, refletindo potencialmente a iniciação de trincas pela carga ou a introdução de microvazios durante a mistura/impressão.

5.2.4 Ensaio de Impacto

Os resultados do ensaio de impacto o método Izod (ASTM D256) com as médias e desvios padrões estão compilados na Figura 19. Os dados obtidos no ensaio normalizado na máquina de impacto Sdekun XJ Series possibilitaram avaliar a resistência ao impacto dos nanocompósitos. Demais tabelas e gráficos individuais estão inseridos no apêndice.

Figura 19 - Resistência ao impacto (IZOD) dos Nanocompósitos

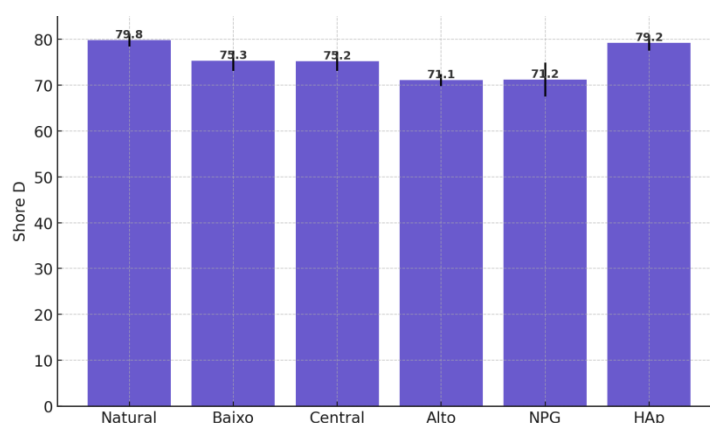


Fonte: Autor

A formulação de Hidroxiapatita alcançou um aumento de 20,1% na resistência ao impacto (2.031,11 vs. 1.691,11 $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$). Todos os outros grupos com carga mostraram declínios substanciais em relação à resina pura (aproximadamente –38% a –46%). Notavelmente, o grupo HAp também exibiu maior variabilidade ($\text{DP} \approx 924 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}$), sugerindo sensibilidade à heterogeneidade microestrutural (ex: empacotamento local, porosidade ou aglomeração da carga).

5.2.5 Ensaio de Dureza Superficial (Shore D)

Os resultados de dureza Shore D são apresentados na Figura 20. Os dados obtidos no ensaio dureza foram compilados de acordo com a norma ASTM D2240, em médias e desvios padrões. A máquina de dureza utilizada foi o modelo MTK-1041 da METROTOKYO.

Figura 20 - Dureza Shore D Nanocompósitos

Fonte: Autor

A dureza Shore permaneceu estável para a formulação de Hidroxiapatita (79,17 vs. Natural 79,75; $-0,7\%$), enquanto as formulações contendo grafeno caíram para ~ 71 Shore D ($\approx -11\%$). Combinado com os achados de tração e flexão, isso corrobora um cenário em que a adição de grafeno, pelo menos sob as presentes condições de dispersão/processamento, reduz o desempenho mecânico superficial e de volume, enquanto a HAp tende a enrijecer e aumentar a tenacidade em flexão/impacto sem alterar significativamente a dureza superficial.

Em resumo em termos dos resultados dos ensaios mecânicos descritos acima, a HAp demonstrou ser um reforço eficaz, promovendo aumentos expressivos de até 268% na resistência à flexão, de cerca de 428% no módulo de flexão e da ordem de 20% na resistência ao impacto. Em contraste, as formulações com NPG apresentaram um desempenho consistentemente inferior ao da resina pura, provavelmente em função da hidrofobicidade do grafeno depende da espessura das camadas, sendo que o grafeno de camada única é significativamente mais hidrofílico do que suas contrapartes mais espessas. Essa propriedade é importante para diversos em especial os nanocompósitos de matriz poliméricas, confirmando que a simples adição do grafeno, sem uma dispersão ou funcionalização otimizada, é aparentemente prejudicial às propriedades mecânicas, como também notados nos trabalhos de Leite, et al (2015) e Gosh, et al (2020) em contraste com alguns trabalhos com resultados positivos como o de Lee, et al (2018).

5.3 Ensaios Biológicos

Neste capítulo serão apresentados os resultados de ensaios biológicos dos nanocompósitos obtidos, bem como uma avaliação das caracterizações e aplicações desses materiais, com a validação estatísticas desses ensaios.

5.3.1 Molhabilidade (Ângulo de Contato)

O ensaio de molhabilidade é uma propriedade importante em biomateriais, especialmente em novos biomateriais, e produtos de saúde ligados as peles e mucosas humana. A molhabilidade pode ser medida por diferentes métodos, como o método da gota séssil (ensaio de molhamento estático), que é amplamente utilizado e foi empregado para determinar a capacidade de molhamento de superfícies dos nanocompósitos.

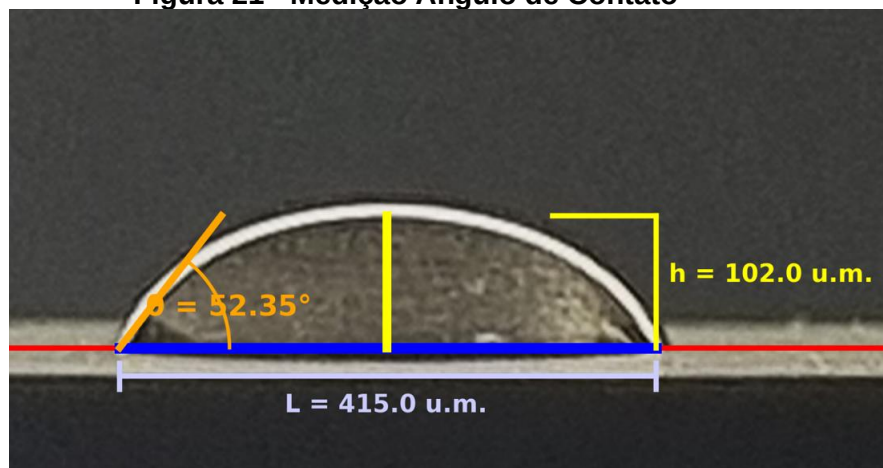
Os resultados de molhabilidade são apresentados na Tabela 8. Os dados obtidos no ensaio dureza foram compilados de acordo com a norma ISO 10993, em médias e desvios padrões.

Tabela 8 - Valores médios e desvios padrões dos ensaios de molhabilidade com medição do ângulo de contato dos nanocompósitos.

Tipo de material	Ângulo de contato médio (θ)	Desvio Padrão (σ)	Comportamento (molhabilidade)
Natural	48,5 °	4,9 °	Hidrofílico
NPG	44,9 °	6,8 °	Hidrofílico
HAp	43,5 °	3,8 °	Hidrofílico
Híbrido	64,3 °	1,6 °	Hidrofílico

Fonte: Autor

Figura 21 - Medição Ângulo de Contato



Fonte: Autor

Esses ensaios ajudam a identificar melhorias em ancoragem de células em tecidos humanos e são importantes no desenvolvimento e otimizar propriedades em biomateriais. A literatura sobre a molhabilidade inclui discussões sobre métodos, parâmetros e a precisão dos resultados, destacando a importância de métodos como o da gota séssil e o teste de molhamento estático. Esses ensaios são essenciais para o aprimoramento de aplicações e modificações de biomateriais, garantindo que eles sejam eficazes e seguros em diversas aplicações.

A molhabilidade da superfície dos nanocompósitos de resina desenvolvidos foi avaliada por meio de medições estáticas do ângulo de contato. Todas as formulações exibiram comportamento hidrofílico, com ângulos de contato médios consistentemente abaixo de 90° . Um resumo dos resultados é apresentado na Tabela abaixo. A resina reforçada com hidroxiapatita (HAp) apresentou a maior molhabilidade, com um ângulo de contato médio de $43,5^\circ (\pm 3,8^\circ)$. Os materiais contendo apenas NPG (grafeno) e a resina pura seguiram, com ângulos médios de $44,9^\circ (\pm 6,8^\circ)$ e $48,5^\circ (\pm 4,9^\circ)$, respectivamente.

O compósito híbrido (NPG + HAp) apresentou a menor molhabilidade, com um ângulo de contato médio significativamente maior de $64,3^\circ (\pm 1,6^\circ)$, apesar de ser composto por duas cargas individualmente hidrofílicas. Este resultado pode ser atribuído à complexa interação entre a incorporação das cargas e a morfologia superficial resultante. De acordo com o modelo de Cassie-Baxter, o ângulo de contato aparente em uma superfície rugosa e quimicamente heterogênea é influenciado pela fração das interfaces sólido-líquido e ar-líquido. A introdução de nanopartículas de grafeno (NPG) e HAp provavelmente criou uma topografia superficial mais irregular, levando ao aprisionamento de bolsões de ar dentro das microestruturas. Essas interfaces de ar aprisionadas, que são altamente não molhantes, contribuem para um aumento no ângulo de contato medido geral. Consequentemente, a molhabilidade final do compósito híbrido não é uma simples soma das propriedades de seus constituintes, mas sim o resultado de novas interações e topologia de superfície, que podem ser otimizadas controlando a dispersão da carga e as condições de processamento.

5.3.2 Ensaio Microbiológico (Homologação da Técnica de Esterilização)

Os protocolos de esterilização de produtos para saúde estabelece requisitos de homologação com indicadores biológicos de ensaio para processos de esterilização e certificação dos equipamento de ensaio a ser utilizado sejam eles: por vapor saturado, gás óxido de etileno e calor seco ou luz UV em conformidade com os requisitos fornecidos por uma série de normas técnicas nacionais e internacionais e/ou Regulamentos Técnicos Complementares (RDC/Anvisa) NBR/ISO 11138, NBR/ISO 18472, NBR ISO 11140-1, ISO 10993 e RDC 275 (Indicadores biológicos e químicos — Equipamento de esterilização e das centrais de esterilização de materiais para a área da saúde).

Os resultados dos ensaios biológico de crescimento bacteriano para homologação das duas técnicas de esterilização (autoclave e UV) dos nanocompósitos produzidos são apresentados na Tabela 9. Os dados obtidos neste ensaio são qualitativos com ou sem presença de crescimento bacteriano de acordo com a norma NBR/ISO 11138.

Tabela 9 - Resultados de homologação das técnicas de esterilização (autoclave e UV) por meio da avaliação do crescimento bacteriano em contato direto com os nanocompósitos.

Presença de Bactérias	Natural		Híbrido		NPG		HAp	
	Autoclave	UV	Autoclave	UV	Autoclave	UV	Autoclave	UV
Amostra 01 24h	X	X	X	X	X	X	X	X
Amostra 02 24h	X	X	X	X	X	X	X	X
Amostra 01 48h	X	X	X	X	X	X	X	X
Amostra 02 48h	X	X	X	X	X	X	X	X

Fonte: Autor

Os ensaios de esterilidade para todas as amostras estudadas confirmaram que tanto a esterilização a vapor quente (autoclave) quanto a exposição à luz ultravioleta UV-C na Cabine de Segurança Biológica, por uma hora (radiação eletromagnética com comprimento de onda de 254 nm) demonstraram ser eficaz na inativação de microrganismos, incluindo bactérias, vírus e fungos, quando usada em intensidades e tempos de exposição adequados dentro de gabinetes de biossegurança. Ambos foram eficazes em todas as formulações e tempos de ensaio bacterianos, sem detecção de

crescimento bacteriano após 24 h ou 48 h. Isso indica que os corpos de prova impressos muito provavelmente iniciaram os ensaios biológicos na etapa de citotoxicidade livres de contaminação microbiológica, ou seja, com zero de unidades formadoras de colônias (UFCs). As amostras esterilizadas não apresentaram crescimento microbiano, enquanto as não esterilizadas mostraram colônias, isolando a infecção como um fator de possível comprometimento dos resultados seguintes de viabilidade celular.

Ressalta-se que um dos maiores desafios no desenvolvimento de biomateriais *in vivo* são as técnicas de esterilização e seus os efeitos adversos no meio fisiológico tanto em termos da transfecção, ou seja, processo de introdução intencional ou não de ácido nucleico nas células, geralmente por mecanismos não-virais nas células eucarióticas, ou da infecção com seus sintomas e sinais característicos, ou seja, a invasão e multiplicação de microorganismos, como vírus, bactérias, fungos ou parasitas. Ambos os processos são importantes em contextos do uso clínico de biomateriais e saúde pública, apesar de terem abordagens e consequências distintas, sendo associados hoje ainda em gargalos tecnológicos significativos para novos produtos ou processos na engenharia de tecidos ou na engenharia de reabilitação. A esterilização não deve apenas garantir a eliminação de todos os microrganismos, mas não pode comprometer as propriedades estruturais e bioquímicas desses biomateriais.

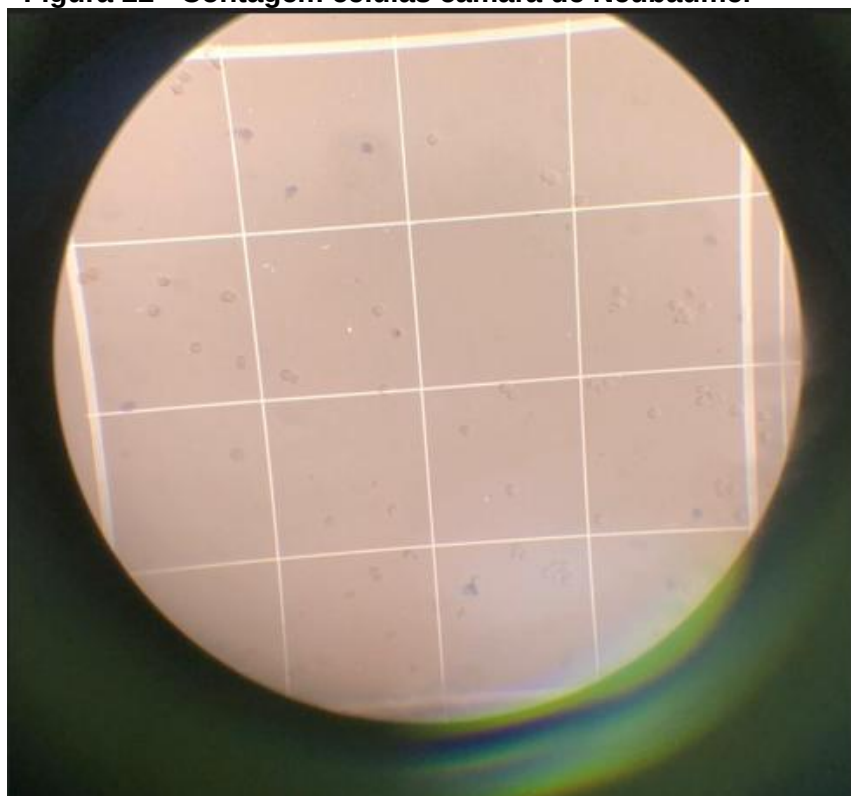
5.3.3 Viabilidade Celular (Azul de Tripan)

A viabilidade celular foi aferida por meio do ensaio canônico de exclusão de Azul de Tripan, conforme instruções do fabricante. 10µl de Azul de Tripan foram adicionados a 10 µl de células ressolubilizadas em meio DMEM-HG completo. Após homogeneização manual, as amostras foram mantidas em temperatura ambiente por cinco minutos. Uma alíquota de 10 µl dessa mistura foi cuidadosamente colocada na câmara de Neubauer e as células foram contadas usando um microscópio óptico ZEISS, modelo Axiolab 5. A viabilidade celular foi expressa em porcentagem, normalizada em relação ao controle negativo (número de células viáveis mantidas nas

condições de cultivo anteriormente descritas somente com meio DMEM-HG completo).

A disposição das amostras na placa de cultura foi devida como controle negativo (células viáveis), controle positivo (células não-viáveis) e demais amostras dos nanocompósitos conforme prescrito no planejamento fatorial completo com ponto central (combinações em dois níveis: baixo, central, alto das nanocargas). Foram investigados o efeito biológico por contato direto e a correlação entre as demais variáveis de saída (propriedades dos nanocompósitos), não somente para adições de NPG (grafeno) e HAp (hidroxiapatita) isoladamente, mas seus efeitos cruzados.

Figura 22 - Contagem células câmara de Neubauer



Fonte: Autor

Os resultados de viabilidade celular pelo método de azul de tripan são apresentados nas Tabelas 10 e 11. Os dados obtidos após a esterilização por autoclave são apresentados na Tabela 10, os dados do ensaio de azul foram compilados de acordo com a norma ISO 10993-5, em médias e desvios padrões.

Tabela 10 - Valores médios e desvios padrões dos ensaios de viabilidade celular pelo método de azul de tripan por contato direto com os nanocompósitos.

Viabilidade CV = Cel Viáveis CNV = Não Viáveis	Negativo		Natural		HAp		NPG		HAp + NPG	
	Média CV	Média CNV	Média CV	Média CNV	Média CV	Média CNV	Média CV	Média CNV	Média CV	Média CNV
Amostra 01 24h	77 (20)	6 (2)	30 (15)	3 (1)	1 (1)	2 (2)	2 (4)	1 (1)	1 (1)	1 (1)
Amostra 02 24h	49 (12)	3 (2)	64 (13)	4 (2)	0 (0)	1 (1)	5 (4)	1 (1)	0 (0)	0 (0)
Amostra 01 48h	108 (32)	4 (2)	62 (15)	4 (2)	2 (2)	2 (2)	0 (0)	1 (1)	1 (1)	1 (1)
Amostra 02 48h	148 (14)	8 (2)	33 (12)	1 (1)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	1 (1)	1 (1)	1 (1)

Fonte: Autor

Os dados obtidos após a esterilização por UV (254 nm) são apresentados na Tabela 11, os dados do ensaio de azul foram compilados de acordo com a norma ISO 10993-5, em médias e desvios padrões.

Tabela 11 - Valores médios e desvios padrões dos ensaios de viabilidade celular pelo método de azul de tripan por contato direto com os nanocompósitos.

VIABILIDADE CELULAR				
Controle Negativo	Natural	HAp	NPG	HAp + NPG
92,77%	90,91%	50,00%	66,67%	50,00%
94,23%	94,12%	0,00%	83,33%	0,00%
96,43%	93,94%	50,00%	0,00%	0,00%
94,87%	97,06%	0,00%	0,00%	0,00%
Controle	Alta Viabilidade	Inconclusivo (n<30)	Inconclusivo (n<30)	Inconclusivo (n<30)

Fonte: Autor

O resultado demonstrou uma alta viabilidade celular para a resina sem cargas (natural) para todos os pontos de tempo. Apesar de o controle positivo ter mostrado > 70 células aderidas, nas superfícies com HAp, grafeno e HAp+grafeno houve apenas 0–2 células aderidas por campo. Sendo assim, esse resultado não deve ser interpretado literalmente como indícios quando há 1 viva e 1 não viva (“50% de viabilidade”). Provavelmente, as duas técnicas de esterilização apesar de eficazes, podem ter comprometido as propriedades microestruturais do bulk e da superfície dos nanocompósitos, e, portanto, todas as características bioquímicas desses biomateriais; assim, o problema principal é falha de adesão/recuperação de células

na leitura, que torna o denominador estatisticamente frágil e produz percentuais enganosos. Logo, o resultado é inconclusivo quanto à citotoxicidade real do material e aponta, antes, para interferências físico-químicas da amostra e/ou do preparo que impediram a adesão/retenção das células durante as etapas de lavagem e coloração (GRUBER; NICKEL, 2023).

Algumas das prováveis justificativas para a baixa adesão pode ser justificada pela técnica de esterilização utilizada, que com a alta temperatura e pressão podem gerar alterações de morfologia, fase, dissolução e pH da solução após esterilização a vapor (DOROZHKIN et al., 2000; LI et al., 2016). Mudanças de pH do meio (de ~7,3 para ~5,5 no caso de DCPD; e até ~10,6 no BCP) foram documentadas após autoclave, o que pode comprometer a adesão celular inicial (DOROZHKIN et al., 2000).

O mesmo pode ser visto com o grafeno, tratamentos a alta temperatura/pressão (como a autoclave) podem reduzir GO a rGO ou remover grupos oxigenados, elevando a hidrofobicidade e alterando a interação com proteínas e células (HUANG et al., 2018).

6 CONCLUSÕES

Este trabalho se propôs meta desenvolver nanocompósitos a partir de resinas fotopolimerizáveis híbridas para uso em manufatura aditiva por mSLA, avaliando o impacto dos nanoreforços de hidroxiapatita (HAp) e nanoplacas de grafeno (NPG) em suas propriedades. Os objetivos específicos traçados foram alcançados.

A caracterização e seleção das matérias-primas foi realizada com base na redução de custos e aprimoramento das propriedades do produto obtido, fundamentando a escolha de cada componente. Na formulação da resina utilizou-se o oligômero de base biológica AESO, os monômeros diluentes PEGDMA e TEGDMA, e o fotoiniciador TPO, todos selecionados com base em suas propriedades documentadas na literatura para a formulação de resinas biocompatíveis e com reatividade adequada para fotopolimerização. As nanocargas de HAp e NPG foram escolhidas por seu reconhecido potencial bioativo e de reforço mecânico, respectivamente.

A otimização da mistura e a dispersão das nanopartículas resultaram em uma formulação base viável para impressão 3D. A proporção de 40% de AESO, 30% de PEGDMA e 30% de TEGDMA foi definida como ideal, pois permitiu ajustar a viscosidade para um valor inferior a 500 mPa·s, adequado ao processo mSLA. A concentração do fotoiniciador TPO foi otimizada em 3% em massa, garantindo uma reatividade (tempo de cura) eficiente de 3,5 segundos por camada. O método de dispersão mecânica mostrou-se eficaz para a HAp, mas insuficiente para as NPG, cujo desempenho mecânico inferior nos compósitos sugere a formação de aglomerados.

Os parâmetros de processamento na impressora 3D mSLA foram otimizados com sucesso para todas as seis formulações estudadas. Por meio de ensaios de calibração, foi possível ajustar o tempo de exposição e demais variáveis para cada compósito, garantindo a fabricação de corpos de prova com boa fidelidade dimensional e acabamento superficial, o que valida a imprimabilidade e a versatilidade da plataforma de resina desenvolvida.

As caracterizações físico-químicas e mecânicas revelaram o impacto distinto de cada nanoreforço. Nos ensaios de molhabilidade, todas as superfícies se mostraram hidrofílicas, com a amostra contendo apenas HAp apresentando o menor ângulo de contato ($43,5^\circ$), indicando o maior potencial de biointeratividade.

Em termos dos resultados de ensaios mecânicos, a HAp demonstrou ser um reforço eficaz, promovendo aumentos expressivos de até 268% na resistência à flexão, de cerca de 428% no módulo de flexão e da ordem de 20% na resistência ao impacto. Em contraste, as formulações com NPG apresentaram um desempenho consistentemente inferior ao da resina pura, provavelmente em função da hidrofobicidade do grafeno depende da espessura das camadas, sendo que o grafeno de camada única é significativamente mais hidrofílico do que suas contrapartes mais espessas. Essa propriedade é importante para diversas em nanocompósitos de matriz poliméricas, confirmando que a simples adição do grafeno, sem uma dispersão ou funcionalização otimizada, é aparentemente prejudicial às propriedades mecânicas.

Finalmente, a avaliação da técnica de esterilização e da biocompatibilidade foi conclusiva em seus respectivos propósitos. O ensaio microbiológico validou a eficácia dos métodos de esterilização por autoclave e UV. O ensaio de viabilidade celular por azul de tripano demonstrou que a resina pura (Natural) é intrinsecamente biocompatível, com alta viabilidade celular. Contudo, para as amostras com nanoreforços, o resultado foi inconclusivo devido à baixíssima adesão celular, um padrão que sugere uma interferência físico-química na superfície do material, possivelmente induzida pelo processo de esterilização, em vez de uma citotoxicidade inerente das cargas.

Em síntese, este estudo demonstra que a resina base desenvolvida é uma plataforma imprimível e promissora, e que a incorporação de hidroxiapatita representa uma estratégia de grande potencial para a fabricação de biomateriais com propriedades mecânicas e biológicas aprimoradas para a engenharia de tecidos.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Otimizar dispersão/funcionalização do NPG (por exemplo, através de grupos hidrofílicos de compatibilização de sua superfície);
- Investigar métodos de esterilização alternativos (como irradiação gama);
- Realizar ensaios de citotoxicidade por extrato (ISO 10993-5)
- Caracterizações adicionais (DMA, MEV, degradação in vitro)
- Realizar testes in vivo (se aplicável a longo prazo).

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDULJABBAR, H. A. Effect of hydroxyapatite nanoparticles on the mechanical properties of epoxy resin composites. *Materials Today: Proceedings*, v. 80, p. 2223-2228, 2023.
- ADVINCULA, P. A. et al. Sustainable 3D printing of recyclable biocomposite empowered by flash graphene. *ACS Nano*, v. 16, n. 10, p. 17326-17335, 2022.
- ALVAREZ, A. et al. Mechanical properties of 3D-printed polymer composites for automotive applications. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, v. 32, n. 8, p. 1187-1201, 2019.
- AMINI, A. R.; LAURENCIN, C. T.; NUKAVARAPU, S. P. Bone tissue engineering: recent advances and challenges. *Critical Reviews in Biomedical Engineering*, v. 40, n. 5, p. 363–408, 2012.
- ANSETH, K. S.; SALOMON, C.; MIKOS, A. G. Poly(ethylene glycol)-based hydrogels for tissue engineering. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, v. 106, n. 11, p. 3045-3059, 2018.
- ARMENTIA, S. et al. Polymerization kinetics of acrylic photopolymer loaded with graphene-based nanomaterials for additive manufacturing. *Nanomaterials*, v. 12, n. 24, p. 4498, 2022.
- BAGHERI, A.; JIN, J. Photopolymerization in 3D printing. *ACS Applied Polymer Materials*, v. 1, n. 4, p. 593-611, 2019.
- BAI, W. et al. Academic insights and perspectives in 3D printing: a bibliometric review. *Applied Sciences*, v. 11, n. 18, p. 8298, 2021.
- BORRA, N.; NEIGAPULA, V. Parametric optimization for dimensional correctness of 3D printed part using masked stereolithography: Taguchi method. *Rapid Prototyping Journal*, v. 29, n. 1, p. 166-184, 2022.
- BOSE, S.; ROY, M.; BANDYOPADHYAY, A. Recent advances in bone tissue engineering scaffolds. *Trends in Biotechnology*, v. 31, n. 8, p. 467–474, 2013.
- BRIEDE, M. et al. Bio-based resins from epoxidized and acrylated soybean oil for stereolithography 3D printing. *Polymer*, v. 248, p. 124796, 2022.
- COLUCCI, G. et al. Development and 3D Printing of AESO-Based Composites Containing Olive Pit Powder. *Polymers*, v. 17, n. 9, p. 479, 2025.
- DOROZHKIN, S. V. et al. Surface reactions of apatite materials for biomedical applications. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 11, p. 747-752, 2000.
- DUMONT, V. F. et al. Estudo da influência da hidroxiapatita nas propriedades mecânicas de um cimento de fosfato de cálcio. *Cerâmica*, v. 59, p. 465-472, 2013.
- FARID, M.; WU, W.; LIU, X.; WANG, P. Additive manufacturing landscape and materials perspective in 4D printing. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, v. 115, n. 9-10, p. 2973-2988, 2021.
- FEI, J. et al. Progress in photocurable 3D printing of photosensitive polyurethane: a review. *Macromolecular Rapid Communications*, v. 44, n. 18, 2023.

FRASHERI, N. et al. TEGDMA and UDMA influence the polymerization kinetics and network properties of dual-cured resin composites. *Dental Materials*, v. 38, n. 6, p. 953-966, 2022.

FU, S. et al. 3D printed porous β -Ca₂SiO₄ scaffolds derived from preceramic resin and their physicochemical and biological properties. *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 19, n. 1, p. 495-506, 2018.

GENG, W. et al. Mechanical properties of 3D printed composite scaffolds for bone tissue engineering. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 30, p. 38, 2020.

GONZÁLEZ, G. et al. Materials testing for the development of biocompatible devices through vat-polymerization 3D printing. *Nanomaterials*, v. 10, n. 9, p. 1788, 2020.

GRIFFIN, M. F. et al. The role of digital light processing (DLP) 3D printing in the fabrication of scaffolds for tissue engineering. *Advanced Healthcare Materials*, v. 10, n. 1, p. 2001353, 2021.

GRUBER, S.; NICKEL, A. Toxic or not toxic? The specifications of the standard ISO 10993-5 are not explicit enough to yield comparable results in the cytotoxicity assessment of an identical medical device. *Frontiers in Medical Technology*, v. 5, p. 1195529, 2023.

HUANG, H.-H. et al. Structural evolution of hydrothermally derived reduced graphene oxide. *Scientific Reports*, v. 8, p. 6849, 2018.

KIM, Y. et al. Fabrication of 3D-printed composite scaffolds using bioactive ceramics and biodegradable polymers for tissue engineering. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 96, p. 266-278, 2019.

LARA, C. et al. Photoinitiators for dental resin composites: A review. *Dental Materials*, v. 37, n. 3, p. 448-461, 2021.

LEE, C.; WEI, X.; KYSAR, J. W.; HONE, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, v. 321, n. 5887, p. 385-388, 2008.

LEONHARDT, R. G. et al. Fabrication of bone-like composites for orthopedic applications using 3D printing technologies. *Materials Science and Engineering: C*, v. 118, p. 111442, 2021.

LI, M. et al. An overview of graphene-based hydroxyapatite composites for orthopedic applications. *Bioactive Materials*, v. 3, n. 1, p. 1-18, 2018.

LI, X. et al. Influences of the steam sterilization on the properties of calcium phosphate porous bioceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 27, n. 1, p. 5, 2016.

LI, X. et al. 3D printing of bioactive ceramic-polymer composites for bone tissue engineering. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 31, p. 5, 2020.

LOGITHKUMAR, R. et al. Recent advances in the development of porous scaffolds for bone tissue engineering. *Materials Science and Engineering: C*, v. 68, p. 946-961, 2016.

LOUIS, K. S.; SIEGEL, A. C. Cell viability analysis using Trypan Blue: manual and automated methods. *Methods in Molecular Biology*, v. 740, p. 7-12, 2011.

MACÍAS, S. et al. UV assisted photo reactive polyether-polyesteramide resin for future applications in 3D printing. *Journal of Polymer Science*, v. 60, n. 4, p. 688-700, 2021.

MANCHA, H. et al. Mechanical properties of graphene-reinforced acrylic resins for stereolithography. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 137, n. 4, p. 48259, 2020.

MIAO, S. et al. 4D printing smart biomedical scaffolds with novel soybean oil epoxidized acrylate. *Scientific Reports*, v. 8, n. 1, p. 5550, 2018.

MITCHELL, S. A. et al. Bioactive polymeric materials for 3D printing of medical implants. *Biomaterials Science*, v. 8, n. 5, p. 741-755, 2020.

NGO, T. D. et al. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites Part B: Engineering*, v. 143, p. 172-196, 2018.

O'BRIEN, F. J. Biomaterials & scaffolds for tissue engineering. *Materials Today*, v. 14, n. 3, p. 88-95, 2011.

OSÓRIO, J. H. T. Desenvolvimento de compósitos poliméricos nanoestruturados com grafeno para aplicações em sensoriamento. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2018.

PAN, H.; ZHAO, X.; ZHANG, K.; LIU, W. Biomimetic Scaffolds for Bone Tissue Engineering. *Bioengineering*, v. 8, n. 6, p. 75, 2021.

PARK, Y. et al. Fabrication and characterization of 3D-printed hydroxyapatite/polymer composites for bone tissue engineering. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, v. 108, p. 1245-1257, 2019.

PEREZ, J. R.; BHUMIRATANA, S. The Bone-Tissue-Engineering-in-a-Box. *Journal of Materials Chemistry B*, v. 4, n. 43, p. 6936-6948, 2016.

PITZANTI, G. et al. Urethane dimethacrylate-based photopolymerizable resins for stereolithography 3D printing: A physicochemical characterisation and biocompatibility evaluation. *Polymers*, v. 16, n. 7, p. 930, 2024.

PONGWISUTHIRUCHTE, A. Synthesis of polyethylene glycol dimethacrylate (PEGDMA) via transesterification and its application in dental resin composites. *Journal of a Science*, 2024.

RUKAVINA, P. et al. Vascularization: The Axle of Successful Bone Regeneration. *Journal of Functional Biomaterials*, v. 11, n. 4, p. 72, 2020.

SHARIATI, S. K. et al. A review on Poly(Propylene Fumarate) in bone tissue engineering: Synthesis, composites, and applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, v. 109, n. 9, p. 1789-1811, 2021.

SORENSEN, A. et al. Properties of 3D printed biodegradable polymers and their applications in medical devices. *Journal of Polymer Science: Polymer Materials Science and Engineering*, v. 55, n. 7, p. 978-993, 2017.

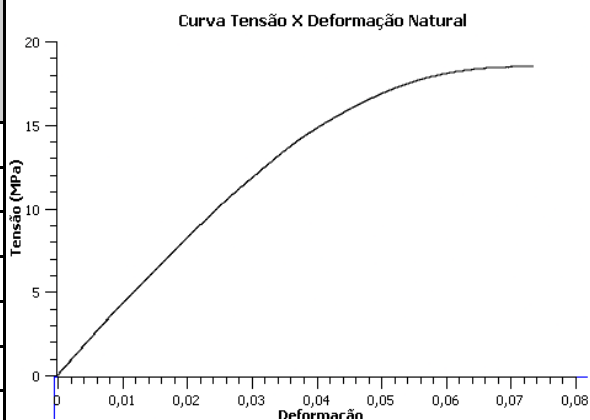
TAN, L. J.; ZHU, W.; ZHOU, K. Recent progress on polymer materials for additive manufacturing. *Advanced Functional Materials*, v. 30, n. 43, 2020.

- TIMOFTICIUC, I. Biomaterials adapted to vat photopolymerization in 3D printing: characteristics and medical applications. *Journal of Functional Biomaterials*, v. 15, n. 1, p. 7, 2023.
- TOMMASINO, C. et al. Hybrid methacrylated PCL/inulin photosensitive resins for 3D printing: a step forward in bone tissue engineering. *Journal of Materials Chemistry B, Advance Article*, 2025.
- TOPINK3D. Web resource on mSLA printers in Brazil. Acessado em: 15 out. 2025.
- TURNBULL, G. et al. 3D printing of bone scaffolds: an overview of materials and fabrication techniques. *European Polymer Journal*, v. 98, p. 401–421, 2018.
- VAN DER-LAAN, T. L. et al. The effect of photoinitiator on the cytotoxicity of a photopolymerized biodegradable urethane-based thermoset. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, v. 108, n. 8, p. 3088-3097, 2020.
- WANG, J. et al. Effect of hydroxyapatite on mechanical properties of epoxy composites. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 32, p. 482-488, 2016.
- WANG, W.; YEUNG, K. W. K. Bone grafts and biomaterials substitutes for bone defect repair: A review. *Bioactive Materials*, v. 2, n. 4, p. 224–247, 2017.
- WILLIAMS, D. F. On the mechanisms of biocompatibility. *Biomaterials*, v. 200, p. 110-123, 2019.
- YUE, K. et al. Gelatin-based hydrogels for tissue engineering. *Biomaterials*, v. 157, p. 274-291, 2018.
- ZHANG, M. et al. 3D printing of Haversian bone–mimicking scaffolds for multicellular delivery in bone regeneration. *Science Advances*, v. 6, n. 12, 2020.
- ZHU, W.; TAN, L. J.; ZHOU, K. Recent progress on polymer materials for additive manufacturing. *Advanced Functional Materials*, v. 30, n. 43, p. 2003062, 2020.

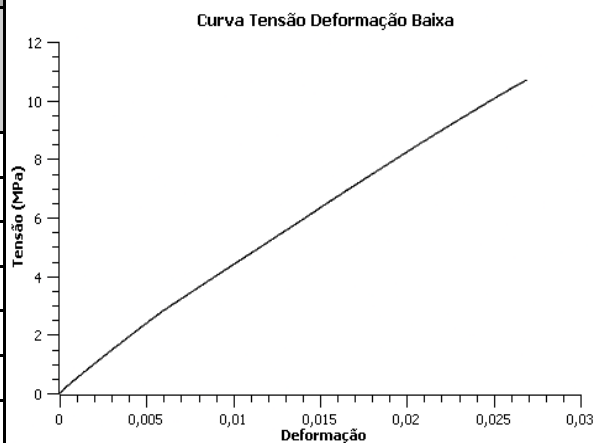
9 APÊNDICE

9.1 Ensaio De Tração

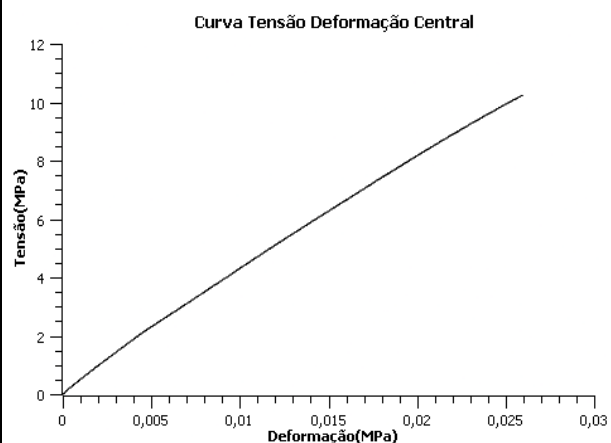
Ensaio Tração Natural					
	Força Máxima (N)	Tensão Máxima (MPa)	Deformação Máxima (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)
T1	697,71	17,44	6%	403,80	16,20
T2	737,71	18,44	7%	439,20	17,80
T3	767,16	19,18	7%	441,97	18,60
T4	690,67	17,27	6%	346,36	16,40
T5	650,31	16,26	7%	325,17	15,70
T6	739,12	18,48	8%	400,71	18,30
T7	711,93	17,80	9%	326,68	17,40
T8	739,52	18,49	7%	396,64	17,60
Média	724,82	18,12	7%	398,67	17,50
Desvio Padrão	36,80	0,92	1%	46,89	1,04



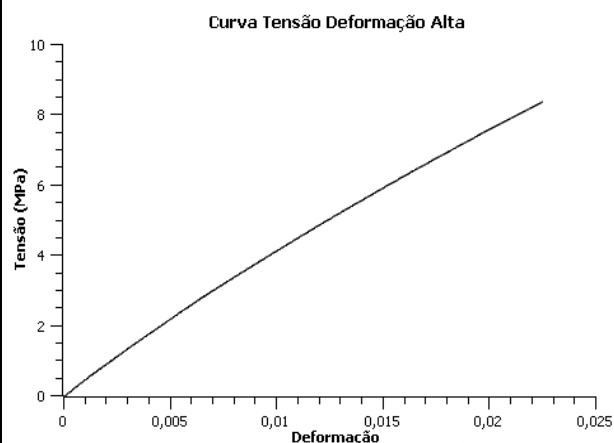
Ensaio Tração - Baixa					
	Força Máxima (N)	Tensão Máxima (MPa)	Deformação Máxima (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)
T1	525,74	13,14	3%	432,72	13,14
T2	372,05	9,30	2%	382,72	9,30
T3	436,18	10,90	3%	384,01	10,90
T4	530,72	13,27	4%	424,37	13,27
T5	427,65	10,69	3%	386,41	10,69
T6	658,14	16,45	4%	453,09	16,45
T7	415,51	10,39	2%	474,20	10,39
T8	487,29	12,18	3%	423,65	12,18
Média	461,73	11,54	3%	424,01	11,54
Desvio Padrão	90,16	2,25	1%	33,89	2,25



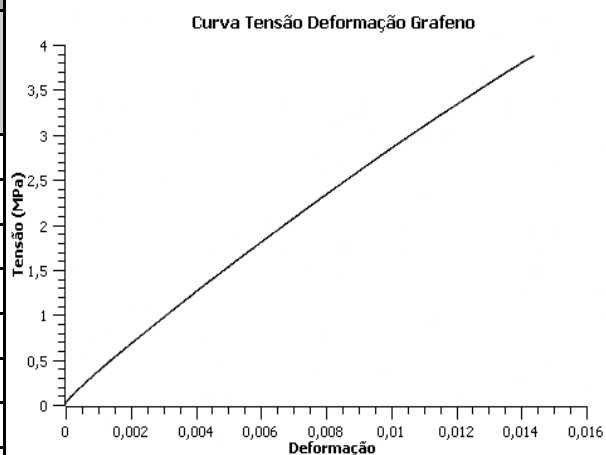
Ensaio Tração - Central					
	Força Máxima (N)	Tensão Máxima (MPa)	Deformação Máxima (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)
T1	211,94	5,30	1%	349,80	5,30
T2	399,30	9,98	3%	365,54	9,98
T3	686,11	17,15	4%	452,62	17,15
T4	570,19	14,25	3%	431,62	14,25
T5	379,78	9,49	2%	380,97	9,49
T6	368,57	9,21	2%	381,91	9,21
T7	675,90	16,90	5%	395,04	16,90
T8	409,58	10,24	3%	385,07	10,24
Média	404,44	10,11	3%	383,49	10,11
Desvio Padrão	165,78	4,14	1%	33,81	4,14



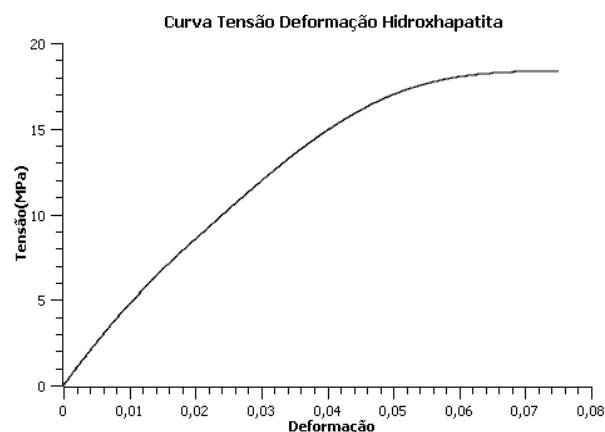
Ensaio Tração - Alta					
	Força Máxima (N)	Tensão Máxima (MPa)	Deformação Máxima (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)
T1	188,79	4,72	1%	355,01	4,72
T2	453,39	11,33	3%	406,91	11,33
T3	142,65	3,57	1%	400,61	3,57
T4	348,56	8,71	2%	347,49	8,71
T5	481,18	12,03	4%	358,17	12,03
T6	333,86	8,35	2%	346,04	8,35
T7	197,34	4,93	1%	351,75	4,93
T8	142,17	3,55	1%	326,83	3,55
Média	265,60	6,64	2%	353,38	6,64
Desvio Padrão	136,73	3,42	1%	27,72	3,42



Ensaio Tração - Grafeno					
	Força Máxima (N)	Tensão Máxima (MPa)	Deformação Máxima (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)
T1	327,11	8,18	3%	301,99	8,18
T2	330,01	8,25	3%	282,71	8,25
T3	247,74	6,19	2%	284,04	6,19
T4	154,96	3,87	1%	263,13	3,87
T5	318,22	7,96	3%	248,23	7,96
T6	230,51	5,76	2%	258,63	5,76
T7	209,15	5,23	2%	266,91	5,23
T8	355,47	8,89	3%	287,43	8,89
Média	282,98	7,07	2%	274,81	7,07
Desvio Padrão	71,18	1,78	1%	17,76	1,78



Ensaio Tração - Hidroxiapatita					
	Força Máxima (N)	Tensão Máxima (MPa)	Deformação Máxima (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)
T1	775,74	19,39	7%	438,70	18,60
T2	743,30	18,58	8%	412,90	17,65
T3	742,28	18,56	5%	465,34	17,95
T4	737,28	18,43	7%	418,13	17,09
T5	735,31	18,38	8%	381,59	17,20
T6					
T7					
T8					
Média	742,28	18,56	7%	418,13	17,65
Desvio Padrão	16,53	0,41	1%	31,14	0,61



ANEXOS

Anexo I – Data Sheet HP10 Powder HEXOGRAFENO 2025



HP10 Powder

FICHA DE DADOS





Características do HP10 Powder

Tabela 1 – Propriedade físico-químicas do HP10 Powder obtidos através das técnicas de caracterização apresentadas acima.

Técnica	Parâmetros	Resultados
Espectroscopia Raman*	I_G (cm^{-1})	18,37
	A_{G/A_D} (eV^{-1})	8,87
	L_D (nm)	39,88
	L_A (nm)	3,27
	σ ($10^2 \mu m^2$)	2,00
Termogravimetria	C (%m/m)	99,50
	Resíduo (%m/m)	0,50
Análise Elementar	% C	98,65
	% H	0,05
	% N	0,04
Aparência (cor)		Preto
Densidade (g/cm^3)		0,17

* Dados Obtidos via FabNS-UFMG via análise por software de ponta (rede neural).

Análise Granulométrica por CILAS

Gráfico 1 - Sobreposição do acumulativo de granulometria por CILAS 1190.

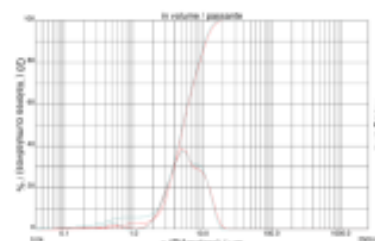


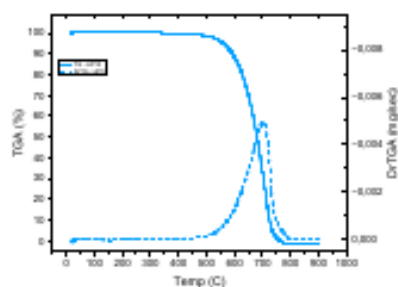
Tabela 2 - Distribuição dos diâmetros das partículas do HP10 Powder.

Características	
Diâmetro a 10%	2,49
Diâmetro a 50%	5,35
Diâmetro a 90%	11,30

Análise realizada pelo grupo LabCom-CDTN

Análise Termogravimétrica

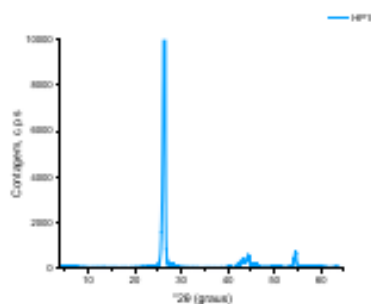
Gráfico 2 - Curva TG e DTG do HP10 em ar sintético de alta pureza e taxa de aquecimento a 10 °C/min.



Análise realizada pelo grupo GRUTAN-UFMG

Difração de raio-X (DRX)

Gráfico 3 - Difratoograma de raio-X do HP50 Powder



Análise realizada pelo grupo SEMAV-CDTN



Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (MEV-FEG)

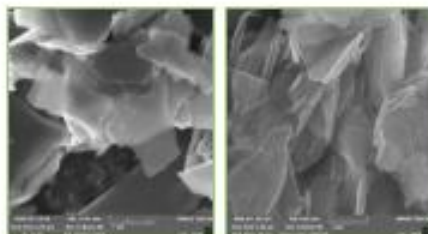


Figura 3 - Imagens alta resolução obtidas pela técnica de MEV-FEG representativas das partículas do HP10 Powder, medidas realizadas no INPE SP.

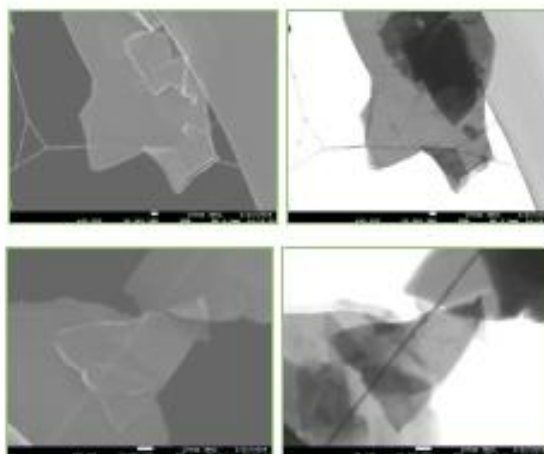


Figura 4 - Imagens de alta resolução obtidas pela técnica de MEV-FEG representativas das partículas do HP10 Powder, medidas realizadas no CIT SENAI MG.

TECHNICAL DATA SHEET

SARBIO® 7107

Epoxidized Soy Bean Oil Acrylate

DESCRIPTION

SARBIO® 7107 is a pentafunctional, acrylated vegetable oil oligomer that offers pigment wetting characteristics and produces flexible, well-adhering cured films.



Biobased feedstock


SHELF LIFE

Store in the original, closed container in a dry, cool (<45°C) and well-ventilated place. Keep away from frost and heat (open flames, hot surfaces and sources of ignition) sources. Typical shelf-life is 6 months from delivery date for unopened containers. In cases where product sampling is required to carry out incoming quality tests, shelf-life should be maintained beyond opening, provided that it is tightly closed immediately after and that contamination with foreign bodies is avoided. Inhibitors have been added to enhance storage stability. They require the presence of air in the container in order to improve their efficiency. Keep stabilizer levels constant to avoid explosive polymerization. An air space is required above the liquid in all containers.

STORAGE

See SDS for Storage Considerations

HEALTH AND SAFETY

See SDS for Health & Safety Considerations

LIQUID PROPERTIES

Appearance	Clear liquid
Total Bio content (%)	85
Viscosity at 25°C (mPa.s or cPs)	26000
Density at 25°C (g/mL)	1.0481
Refractive Index at 25°C	1.479
Functionality	5
Color (Gd)	4

CURED PROPERTIES

Tg (°C), by DSC	30
Young Modulus (MPa)	48
Elongation at break (%)	13
Tensile Strength (MPa)	6

PRODUCT PERFORMANCE

Shrinkage
 Moisture Resistance
 Corrosion Resistance
 Flexibility
 Wood Adhesion
 ABS/PC Adhesion
 Metal Adhesion
 PVC/PS Adhesion
 Pigment Wetting
 Chemical Resistance
 PE/PET/PP/PMMA Adhesion

SUGGESTED APPLICATIONS

3D printing
 Adhesives & sealants
 Conformal coatings
 Electronics
 Flexographic inks
 Inkjet inks
 Metal coatings
 Offset inks
 Overprint varnishes
 Screen inks
 Wood coatings

COPYRIGHT © 2016 Arkema

SARTOMER - 2025-10-06

Headquarters: Arkema France
 51, Esplanade du Général de Gaulle
 92800 Puteaux - France
 T +33 (0)1 48 00 80 80
www.sartomer.arkema.com

Arkema France, a French société anonyme registered at the Trade and Companies
www.arkema.com

Disclaimer - Please consult Arkema's disclaimer regarding the use of Arkema's products on
<https://www.arkema.com/global/en/products/product-safety/disclaimer/>

ARKEMA

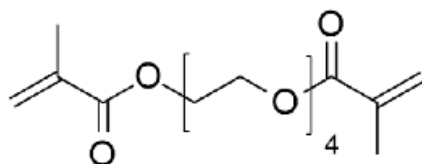
TECHNICAL DATA SHEET

SR209

Tetraethylene Glycol Dimethacrylate

DESCRIPTION

SR209 is a low viscosity, non-corrosive, difunctional monomer with low vapor pressure and fast cure response for use in free radical polymerization.

**LIQUID PROPERTIES**

Appearance	Clear liquid
Viscosity at 25°C (mPa.s or cPs)	14
Density at 25°C (g/mL)	1.0802
Molecular Weight (g/mol)	330
Refractive Index at 25°C	1.4587
Surface Tension at 20°C (mN/m)	38
Functionality	2
Color (Pt/Co or APHA)	<75

CURED PROPERTIES

Tg (°C), by DSC	-8
-----------------	----

PRODUCT PERFORMANCE

Flexibility
Weatherability
Moisture Resistance
Corrosion Resistance

SUGGESTED APPLICATIONS

3D printing
Adhesives & sealants
Artificial marble
Composites
Conformal coatings
Electrical potting & encapsulation
Industrial flooring & waterproofing
Polymer synthesis
Rubber manufacturing
Wood coatings

SHELF LIFE

Store in the original, closed container in a dry, cool (<45°C) and well-ventilated place. Keep away from frost and heat (open flames, hot surfaces and sources of ignition) sources. Typical shelf-life is 6 months from delivery date for unopened containers. In cases where product sampling is required to carry out incoming quality tests, shelf-life should be maintained beyond opening, provided that it is tightly closed immediately after and that contamination with foreign bodies is avoided. Inhibitors have been added to enhance storage stability. They require the presence of air in the container in order to improve their efficiency. Keep stabilizer levels constant to avoid explosive polymerization. An air space is required above the liquid in all containers.

STORAGE

See SDS for Storage Considerations

HEALTH AND SAFETY

See SDS for Health & Safety Considerations

Headquarters: Arkema France
51, Esplanade du Général de Gaulle
92800 Putaux - France
T +33 (0)1 48 00 80 80
www.sartomer.arkema.com

SARTOMER - 2025-10-01

Arkema France, a French société anonyme registered at the Trade and Companies
www.arkema.com

Disclaimer - Please consult Arkema's disclaimer regarding the use of Arkema's products on
<https://www.arkema.com/global/en/products/product-safety/disclaimer/>

ARKEMA

SARTOMER[®]

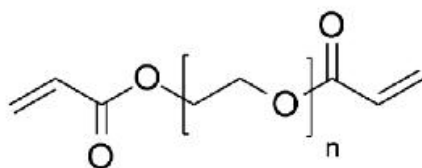
TECHNICAL DATA SHEET

SR259

Polyethylene Glycol (200) Diacrylate

DESCRIPTION

SR259 is a low volatility monomer which produces soft, flexible free-radically cured flexible films.



SHELF LIFE

Store in the original, closed container in a dry, cool (<45°C) and well-ventilated place. Keep away from frost and heat (open flames, hot surfaces and sources of ignition) sources. Typical shelf-life is 6 months from delivery date for unopened containers. In cases where product sampling is required to carry out incoming quality tests, shelf-life should be maintained beyond opening, provided that it is tightly closed immediately after and that contamination with foreign bodies is avoided. Inhibitors have been added to enhance storage stability. They require the presence of air in the container in order to improve their efficiency. Keep stabilizer levels constant to avoid explosive polymerization. An air space is required above the liquid in all containers.

STORAGE

See SDS for Storage Considerations

HEALTH AND SAFETY

See SDS for Health & Safety Considerations

LIQUID PROPERTIES

Appearance	Clear liquid
Viscosity at 25°C (mPas or cPs)	25
Density at 25°C (g/mL)	1.1253
Molecular Weight (g/mol)	308
Refractive Index at 25°C	1.4639
Surface Tension at 20°C (mN/m)	39
Functionality	2
Color (Pt/Co or APHA)	<200

CURED PROPERTIES

Tg (°C), by DSC	13
-----------------	----

PRODUCT PERFORMANCE

Flexibility
Shrinkage
Weatherability
Chemical Resistance
Moisture Resistance
Corrosion Resistance

SPECIAL FEATURE

Hydrophilic

SUGGESTED APPLICATIONS

3D printing
Adhesives & sealants
Flexographic inks
Industrial flooring & waterproofing
Inkjet inks
Overprint varnishes
Polymer synthesis
Screen inks
Wood coatings

Headquarters: Arkema France
51, Esplanade du Général de Gaulle
92800 Putaux - France
T +33 (0)1 48 00 80 80
www.sartomer.arkema.com

SARTOMER - 2025-10-01

Arkema France, a French société anonyme registered at the Trade and Companies
www.arkema.com

Disclaimer - Please consult Arkema's disclaimer regarding the use of Arkema's products on
<https://www.arkema.com/global/en/products/product-safety/disclaimer/>

ARKEMA