

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS
ENGENHARIA QUÍMICA

MARCELE TOLDO DARIVA

**COMPÓSITOS DE MATERIAIS POLIMÉRICOS COM CERÂMICAS PARA
IMPRESSÃO 3D**

CAXIAS DO SUL

2022

MARCELE TOLDO DARIVA

**COMPÓSITOS DE MATERIAIS POLIMÉRICOS COM CERÂMICAS PARA
IMPRESSÃO 3D**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como parte dos requisitos para
obtenção da aprovação na disciplina de
Trabalho de Conclusão de Curso II, do curso
de Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Janete Eunice Zorzi.

**CAXIAS DO SUL
2022**

MARCELE TOLDO DARIVA

**COMPÓSITOS DE MATERIAIS POLIMÉRICOS COM CERÂMICAS PARA
IMPRESSÃO 3D**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como parte dos requisitos para obtenção da aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do curso de Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Janete Eunice Zorzi.

Aprovado em: 01/12/2022

Banca Examinadora

Profa. Dra. Janete Eunice Zorzi
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Me. Eduardo Thomazi
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul

Prof. Dra. Jadna Catafesta
Universidade de Caxias do Sul

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais e à minha irmã pelo apoio e carinho dados ao longo da graduação.

Agradeço também à minha orientadora, Profa. Dra. Janete Eunice Zorzi, pelos ensinamentos e pela excelente orientação, e ao Prof. Me. Eduardo Thomazi, por toda a ajuda, que foram essenciais para a realização deste trabalho.

Às Profas. Dras. Valquíria Villas Boas Gomes Missell e Camila Baldasso, não só pelas bolsas de IC, mas também pela confiança e pela amizade.

Aos colegas Gabriela Sandri Bordin e Julia Muhareb Agnoletto por toda amizade e companheirismo ao longo desses anos de engenharia.

À toda a equipe do LAREN, por todos os ensinamentos, mas também os momentos de lazer durante meus 2 anos de estágio.

Por fim agradeço aos meus amigos de longa data: Ana, Eduarda, Julia, Larissa, Lauren, Sara, Henrique, Leonardo, Fernando, Marcos, Marcelo e Eduardo. Obrigada por todas as risadas compartilhadas.

RESUMO

O processo de manufatura aditiva, mais conhecido como impressão 3D, vem se popularizando nos últimos anos, principalmente na área da saúde, como por exemplo, para a produção de *scaffolds*. Com o avanço dessa tecnologia, diferentes materiais são estudados. Neste trabalho realizou-se a análise da reologia e das características químicas e térmicas de filamentos para impressão 3D, de compósitos obtidos a partir dos polímeros acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) ou ácido polilático (PLA), com cargas cerâmicas de hidroxiapatita natural (HA_n) ou alumina, além de um dispersante, neste caso o ácido esteárico. Os resultados deste trabalho mostram que a adição de diferentes cargas cerâmicas ao ABS não teve interferência significativa no comportamento do material compósito em relação à temperatura. No estudo da reologia, comprovou-se o comportamento pseudoplástico dos polímeros ABS e PLA, devido à diminuição da viscosidade em relação à taxa de cisalhamento. Além disso, pode-se observar que a adição do dispersante reduziu a viscosidade dos materiais compósitos em relação aos polímeros puros.

Palavras-chave: impressão 3D; compósitos; ABS; PLA; hidroxiapatita natural; alumina.

ABSTRACT

The additive manufacturing process, better known as 3D printing, has become popular in recent years, mainly in the health area, such as for the production of scaffolds. With the advancement of this technology, different materials are studied. In this work, the analysis of the rheology and chemical and thermal characteristics of composite 3D printing filaments of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) or polylactic acid (PLA) polymers with ceramic fillers of natural hydroxyapatite or alumina, in addition to a dispersant, in this case stearic acid. The results show that the addition of different ceramic fillers to ABS did not significantly interfere with the behavior of the composite material in relation to temperature. In the study of rheology, the pseudoplastic behavior of ABS and PLA polymers was confirmed, due to the decrease in viscosity in relation to the shear rate. Furthermore, it can be observed that the addition of dispersant reduced the viscosity of composite materials compared to pure polymers.

Keywords: 3D printing; composites; ABS; PLA; natural hydroxyapatite; alumina.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação das etapas do processo de impressão	13
Figura 2 – Gráfico das principais aplicações de MA.....	16
Figura 3 - (a) Implantes de artroplastia total do quadril. (b) Implante de artroplastia total do joelho. (c) Implantes dentários cerâmicos (zircônia). (d) Cabeça femoral cerâmica BIOLOX® delta (alumina/zircônia/crômia).	18
Figura 4 - Fluxograma de desenvolvimento de filamentos	19
Figura 5 - Unidade estrutural do PLA	24
Figura 6 - Processo de polimerização do ABS	25
Figura 7 - Comportamento básico de fluidos: (1) newtoniano; (2) de Bingham; (3) pseudoplástico; (4) pseudoplástico com tensão de escoamento; (5) dilatante; (6) dilatante com tensão de escoamento	28
Figura 8 – Espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) com acessório de ATR	31
Figura 9 - Curvas de TGA e DTG da mistura 1	32
Figura 10 - Curvas de TGA e DTG da mistura 2	33
Figura 11 - Curvas de TGA e DTG da mistura 3	34
Figura 12 - Curvas de TGA e DTG da mistura 4	35
Figura 13 - Curva de DSC da mistura 1	36
Figura 14 - Curva de DSC da mistura 2	36
Figura 15 - Curva de DSC da mistura 3	37
Figura 16 - Curva de DSC da mistura 4	38
Figura 17 - Taxa de cisalhamento versus viscosidade (a 220 °C) da mistura 1	39
Figura 18 - Taxa de cisalhamento versus viscosidade (a 220 °C) da mistura 2	39
Figura 19 - Taxa de cisalhamento versus viscosidade (a 180 °C) da mistura 3	40
Figura 20 - Taxa de cisalhamento versus viscosidade (a 180 °C) da mistura 4	40
Figura 21 - Espectro infravermelho das amostras com base de ABS	42
Figura 22 - Espectro infravermelho das amostras com base de PLA.....	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Variação da temperatura de amolecimento do PLA de acordo com a razão de copolimerização	24
Tabela 2 – Composição das misturas para a produção de filamentos de impressão 3D	30

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Métodos de MA e suas características	15
---	----

LISTA DE SIGLAS

ABS	Acrilonitrila-butadieno-estireno
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AE	Ácido esteárico
ATR	Refletância total atenuada (do inglês: <i>attenuated total reflectance</i>)
CT	Tomografia computadorizada (do inglês: <i>computed tomography</i>)
DED	Deposição por energia direcionada (do inglês: <i>direct energy deposition</i>)
DSC	Calorimetria exploratória diferencial (do inglês: <i>differential scanning calorimetry</i>)
DTG	Termogravimetria derivada
FDM	Deposição por filamento fundido (do inglês: <i>fused deposition modeling</i>)
FDC	Deposição fundida de cerâmica (do inglês: <i>fused deposition of ceramics</i>)
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (do inglês: <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>)
HA	Hidroxiapatita
HA _n	Hidroxiapatita natural
MA	Manufatura aditiva
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PLA	Ácido polilático
PEBD	Polietileno de baixa densidade
TGA	Termogravimetria
T _g	Temperatura de transição vítrea
T _c	Temperatura de cristalização
T _m	Temperatura de fusão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	OBJETIVO GERAL	12
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1	MANUFATURA ADITIVA	13
2.1.1	Histórico	14
2.1.2	Principais métodos de MA	14
2.1.3	Aplicações da manufatura aditiva	16
2.2	MATERIAIS PARA A ÁREA SAÚDE	17
2.2.1	Scaffolds	17
2.2.2	Implantes	17
2.2.3	Phantoms	18
2.3	MATERIAIS USADOS NA MANUFATURA ADITIVA	19
2.3.1	Cerâmicas	19
2.3.2	Polímeros e compósitos	22
2.3.3	Dispersantes	27
2.4	COMPORTAMENTO REOLÓGICO DOS MATERIAIS	27
3	MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1	MATERIAIS	29
3.2	MÉTODOS	29
3.2.1	Preparação dos compósitos	29
3.2.2	Produção dos filamentos	30
3.2.3	Caracterização dos filamentos	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5	CONCLUSÕES	43
	REFERÊNCIAS	44

1 INTRODUÇÃO

O aumento do consumo de bens tem exigido da indústria novos métodos para desenvolvimento de produto, com o objetivo de desenvolver peças complexas em menos tempo e aumentar competitividade. Assim, o processo de manufatura aditiva, ou impressão 3D, como é popularmente conhecida, vêm se mostrando uma alternativa e diversas pesquisas estão sendo desenvolvidas neste campo.

Considerada a terceira revolução industrial, a manufatura aditiva (MA) foi introduzida no final dos anos 1980, com o intuito de criar protótipos visuais de forma rápida e de baixo custo. As tecnologias de manufatura aditiva foram evoluindo ao longo dos anos, e desenvolvimentos recentes fizeram com que o custo de impressoras desse tipo reduzisse, expandindo assim o acesso à tecnologia, que pode então ter suas aplicações em escolas, bibliotecas, residências e laboratórios (VOLPATO, 2017; NGO et al., 2018).

O nome da tecnologia vem do fato de o adjetivo “aditivo” indicar que um objeto funcional é criado pela adição incremental de matéria-prima, frequentemente por camadas (CALLISTER JUNIOR; RETHWISCH, 2021). Hoje, diversos métodos de MA são utilizados na indústria, como modelagem por deposição fundida, fabricação de objeto laminado, estereolitografia, entre outros. Isso possibilita a utilização de diferentes tipos de materiais em diferentes formas, como pós, filamentos ou pastas (NGO et al., 2018).

A MA é interessante, pois traz vantagens como a utilização de diversos materiais, como metais e ligas, polímeros, cerâmicas e compósitos. É um método relativamente rápido, que permite a produção de geometrias complexas, facilitando a obtenção de protótipos, com menor energia e minimização de resíduos. Além disso, há a possibilidade de customizar o produto, o que é de extremo interesse das áreas médicas e odontológicas, como por exemplo: para a produção de *scaffolds*, que são estruturas feitas por processo de MA utilizando-se de dados anatômicos específicos de um paciente. Entretanto, para quantidades grandes de produção, os custos continuam sendo mais elevados do que na fabricação convencional. Além disso, o número de materiais disponíveis é um pouco limitado, pois existem poucas opções de cores e de acabamentos, e as propriedades mecânicas das peças impressas em 3D, são frequentemente inferiores àquelas de peças que fabricadas usando tecnologias tradicionais (VOLPATO, 2017; NGO et al., 2018).

1.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver compósitos de polímeros e cerâmicas que possam ser utilizados na obtenção de filamentos para impressão 3D, visando a produção de componentes para a área de saúde, como os *phantoms*, que serão usados na tomografia odontológica imitando tecidos moles.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Testar diferentes materiais cerâmicos (alumina e hidroxiapatita natural) e poliméricos (PLA e ABS) para a mistura;
- Extrudar fios de materiais compósitos para impressão 3D;
- Realizar a caracterização química e térmica das misturas;
- Analisar a viscosidade das misturas desenvolvidas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MANUFATURA ADITIVA

Devido à ascensão das tecnologias na indústria, o consumo de bens vem crescendo substancialmente ao longo dos anos. Sendo assim, faz-se necessário o avanço nos processos industriais, visando aumentar a qualidade e a velocidade em que os produtos são produzidos. Logo, uma tecnologia relativamente nova que se encontra em crescimento é a manufatura aditiva (MA) (do inglês: *additive manufacturing* – AM), conhecida popularmente por impressão 3D (VOLPATO, 2017).

Apesar de ter se popularizado na última década, a impressão 3D se origina do final dos anos 1980 (BOURELL et al., 2017). O método desenvolvido na época foi a estereolitografia.

A manufatura aditiva é um processo de fabricação que consiste na adição sucessiva de material na forma de camadas. As informações para a produção da peça são obtidas por uma representação geométrica digital em 3D, originadas de um *software* de desenho ou projeto. O arquivo tridimensional desenhado é dividido digitalmente em camadas 2D (FACCIO, 2021; VOLPATO, 2017). A Figura 1 apresenta as etapas do processo de MA, desde o modelo computacional até o modelo físico após impressão.

O processo de construção de MA é completamente automatizado e é considerado um processo rápido, se comparado a outros processos industriais (VOLPATO, 2017).

Figura 1 - Representação das etapas do processo de impressão



Fonte: Volpato (2017).

A fabricação a partir da MA, se inicia com a representação em 3D do produto sendo cortado eletronicamente em diversas camadas planas. Nessa etapa é definido onde será ou não será adicionado material, em cada camada em 2D. A peça física então é gerada por meio de empilhamento e adesão sucessiva dessas camadas, da base até o topo do produto. Dependendo do formato da peça, há formação de estruturas de suporte. Após, a peça física é submetida a um pós-processamento, que pode ser a limpeza ou usinagem de remoção, dependendo da tecnologia da MA (VOLPATO, 2017).

A matéria-prima utilizada na impressão 3D pode estar em diversos formatos, como pós, suspensões, filamentos, pastas ou lâminas. O formato em que a matéria-prima será aplicada no processo depende de alguns fatores, como o material e suas propriedades, assim como a técnica de MA que será empregada. As propriedades de escoamento da matéria-prima são de extrema importância na deposição de camadas com a espessura exigida (CALLISTER JUNIOR; RETHWISCH, 2021).

De acordo com Ngo et al. (2018), compostos que são atualmente utilizados na impressão 3D englobam materiais como polímeros, metais, cerâmicas e concreto.

2.1.1 Histórico

A tecnologia de MA foi desenvolvida Charles Hull em 1986 (NGO et al., 2018). Contudo, a tecnologia só ganhou visibilidade a partir de 2009, em West Conshohocken, Pensilvânia, devido ao término das patentes dos fabricantes, proliferação de impressoras de baixo custo e o interesse governamental na divulgação da técnica (BOURELL, 2016).

De acordo com Volpato (2017), a MA “foi descrita pela revista *The Economist*, em sua edição de 21 de abril de 2012, como a terceira revolução industrial”.

2.1.2 Principais métodos de MA

Com o crescimento da demanda de peças complexas, novas tecnologias de MA foram sendo desenvolvidas para suprir as necessidades da indústria. A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), por meio da NBR ISO/ASTM 52900 (2018), categorizou as tecnologias de MA em 7 métodos principais, de acordo com o material e processo utilizado no equipamento. São eles: jato de aglutinante

(*binder jetting*), deposição por energia direcionada (*direct energy deposition – DED*), extrusão de material ou deposição de material fundido (*material extrusion*), jateamento de material (*material jetting*), fusão em leito de pó (*powder bed fusion*), laminação de folha (*sheet lamination*) e fotopolimerização em cuba (*vat photopolymerization*). No Quadro 1 são descritas as características particulares de cada técnica.

Quadro 1 – Métodos de MA e suas características

Método	Processo	Material utilizado
Jato de aglutinante	Material em pó é endurecido por meio de jatos de aglutinantes	Polímeros e cerâmicas
Deposição por energia direcionada	Fusão de material por meio de energia térmica (laser, feixe de elétrons ou arco de plasma)	Pó de metais, fios metálicos
Deposição de material fundido	Deposição seletiva do material por meio de um bico extrusor ou orifício	Filamento termoplástico
Jateamento de material	Pressurização e deposição seletiva do material em gotas endurecido por luz UV	Fotopolímeros e ceras
Fusão em leito de pó	Fusão do leito de pó por meio de energia térmica, como feixe de laser ou elétrons	Polímeros, metais e cerâmicas
Laminação de folha	Laminação de material em folhas	Papel, Polímero, metais em lâminas
Fotopolimerização em cuba	Cura seletiva do fotopolímero líquido através de polimerização ativada por luz	Resina líquida fotosensível

Fonte: Adaptado de ABNT (2018) e Marques Junior e Costa (2019).

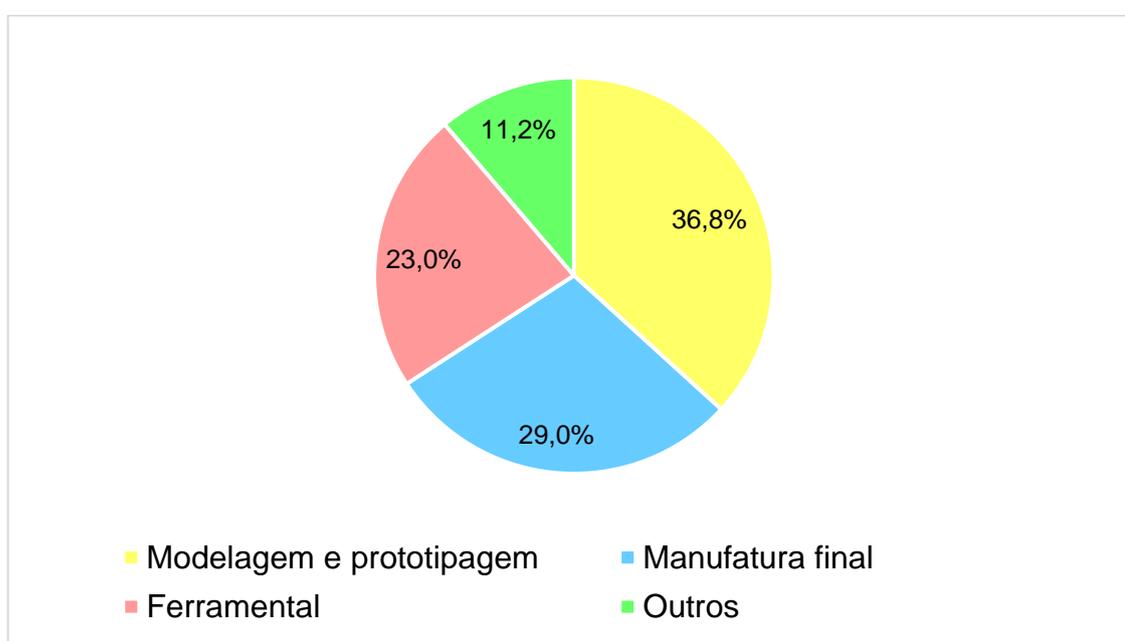
A deposição por filamento termoplástico (FDM), tecnologia baseada no processo de deposição de material fundido, é o método de prototipagem rápida mais utilizado, devido ao baixo custo e a flexibilidade para o uso de diferentes materiais (PENUMAKALA; SANTO; THOMAS, 2020).

2.1.3 Aplicações da manufatura aditiva

As primeiras tecnologias de MA tinham como objetivo principal produzir protótipos para visualização de forma simples e rápida. Com a evolução da tecnologia, o campo de aplicação foi sendo ampliado de forma considerável (VOLPATO, 2017). A aplicação dessas tecnologias se faz presente em diferentes áreas da indústria, como por exemplo, na construção, prototipagem e biomecânica (NGO et al., 2018).

Entre as áreas em que a manufatura aditiva é aplicada, a que mais se destaca é a de modelagem e prototipagem, que comporta 36,8 % das aplicações - mais de um terço. Os modelos impressos para essa área são utilizados como auxílio visual, modelos de apresentação e encaixe e montagem. Em seguida, 29 % das aplicações são em manufatura final e, por fim, 23 % na área ferramental (modelos para molde-protótipo, modelos para fundição de metal e componentes para ferramental) (VOLPATO, 2017). Essas informações se encontram representadas em um gráfico na Figura 2.

Figura 2 – Gráfico das principais aplicações de MA



Fonte: Adaptado de Volpato (2017).

Essa tecnologia (MA) tem gerado bastante interesse da área da saúde, em razão da facilidade em customizar produtos de acordo com a necessidade, sendo

assim capaz de produzir artefatos únicos para cada paciente, por meio de tomografia computadorizada (*computed tomography* – CT) (NGO et al., 2018).

2.2 MATERIAIS PARA A ÁREA SAÚDE

2.2.1 *Scaffolds*

Scaffolds são estruturas aplicadas na área de engenharia de tecidos, que usam dados anatômicos específicos de um paciente para aplicação de modelagem computacional, que posteriormente são materializadas por processo de MA. Essa modelagem permite selecionar características como porosidade, geometria e dimensões adequadas para cada caso específico, obtendo-se assim um modelo temporário que promova o tráfego interativo de células e a formação de tecido (MADRID et al., 2019; FACCIO, 2021).

A fabricação de *scaffolds* pode ser feita a partir de diferentes tipos de polímeros, sintéticos e naturais, compósitos a base de polímero, cerâmicas bioativas, ligas metálicas, entre outros (MADRID et al., 2019; FACCIO, 2021).

2.2.2 Implantes

A cada ano, milhares de pessoas ao redor do mundo necessitam de implantes, devido ao envelhecimento ou defeitos consequentes de traumas, lesões esportivas, tumores, doenças ósseas, acidentes de trânsito, entre outras.

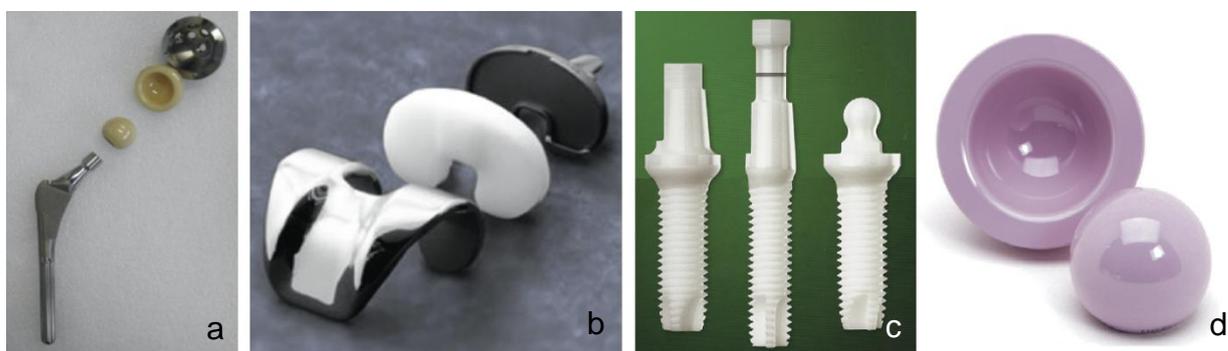
A Dr.^a Margaret Chan, diretora-geral da OMS justifica:

Conforme evidências, a perda das habilidades comumente associada ao envelhecimento, na verdade está apenas vagamente relacionada com a idade cronológica das pessoas, não existindo um idoso 'típico'. A diversidade das capacidades e necessidades de saúde nos adultos não é aleatória, e sim advinda de eventos que ocorrem ao longo de todo o curso da vida e frequentemente são modificáveis, ressaltando a importância do enfoque de ciclo de vida para se entender o processo de envelhecimento. Embora a maioria apresente múltiplos problemas de saúde com o passar do tempo, uma idade avançada não implica em dependência (OMS, 2015).

Além dos materiais naturais, os materiais poliméricos, cerâmicos, metálicos e compósitos têm sido cada vez mais utilizados em implantes médicos. A Figura 3 (a e b) mostra um esquema de prótese total de quadril (pino de titânio) e prótese de

joelho. Nas substituições de quadril, a cabeça femoral de alumina é usada em conjunto com uma haste femoral metálica e um copo acetabular feito de polietileno de ultra-alto peso molecular ou alumina para a superfície articular oposta. O sucesso de tais implantes de substituição articular depende de dois fatores: i) O comportamento de atrito e desgaste dos materiais, ii) A confiabilidade da ancoragem do implante ao tecido natural.

Figura 3 - (a) Implantes de artroplastia total do quadril. (b) Implante de artroplastia total do joelho. (c) Implantes dentários cerâmicos (zircônia). (d) Cabeça femoral cerâmica BIOLOX® delta (alumina/zircônia/crômia).



Fonte: Ratner et al. (2013).

2.2.3 *Phantoms*

Phantoms são modelos físicos que simulam alguma anatomia específica e são muito usados para visualização e imitação de tecidos vivos. Podem ser utilizados como protótipos para planejamento cirúrgico e também para treinamento de estudantes de medicina, visto que nem sempre há partes reais do corpo humano disponíveis para a prática. Diversas modalidades de imagem podem ser aplicadas na produção de *phantoms*, como por exemplo, Raio-X, Tomografia Computadorizada (*computed tomography* – CT), entre outras (WOOD et al., 2017; TEJO-OTERO; BUJ-CORRAL; FENOLLOSA-ARTÉS, 2019).

Segundo Wood et al. (2017, p. 2, tradução nossa) “*Phantoms* são uma abordagem barata para testar várias aplicações eletromagnéticas, especificamente várias ferramentas de diagnóstico por imagem médica e aplicações de comunicação sem fio.”¹. Pesquisas recentes vêm utilizando *phantoms* antropomórficos para

¹ **Do original:** “Phantoms are an inexpensive approach to testing several electromagnetic applications, specifically various medical diagnostic imaging tools and wireless communication applications.” (WOOD et al., 2017, p. 2).

investigar o comportamento das interações de campos eletromagnéticos e tecidos biológicos em diferentes frequências eletromagnéticas (WOOD et al., 2017). Nesse caso, o *phantom* deve ser composto de materiais que espalham e absorvem a radiação ionizante de forma análoga aos tecidos humanos naturais (OENNING et al., 2018).

2.3 MATERIAIS USADOS NA MANUFATURA ADITIVA

No processo de MA, o primeiro passo é a escolha dos materiais que serão utilizados. Essa seleção deve ser feita levando em consideração a técnica a ser utilizada e a combinação de características desejadas para uma aplicação específica (CALLISTER JUNIOR; RETHWISCH, 2021). A Figura 4 traz um fluxograma do processo de desenvolvimento de filamentos.

Figura 4 - Fluxograma de desenvolvimento de filamentos



Fonte: Adaptado de Arockiam et al. (2022).

Os polímeros são os materiais mais utilizados na manufatura aditiva, tanto pela sua diversidade quanto pela fácil aplicação na impressão 3D. Cerâmicas são geralmente utilizadas na impressão de *scaffolds*. Já a manufatura aditiva de metais é utilizada predominantemente na indústria aeroespacial (NGO et al., 2018).

2.3.1 Cerâmicas

Segundo Callister Junior e Rethwisch (2021), “as cerâmicas são compostos formados entre elementos metálicos e não metálicos”. Como propriedades mecânicas, apresentam rigidez e resistência (valores comparáveis com os dos

metais), assim como dureza elevada. Popularmente são conhecidas pela fragilidade (ausência de ductilidade), sendo bastante propensas à fratura. Contudo, novos estudos vêm desenvolvendo materiais cerâmicos com maior resistência a fratura. Outras características das cerâmicas são o isolamento térmico e elétrico e a resistência a altas temperaturas (CALLISTER JUNIOR; RETHWISCH, 2021).

Materiais cerâmicos porosos são amplamente aplicados na área da saúde e na indústria petroquímica, devido a “sua capacidade de melhorar a eficiência catalítica, mimetizar a porosidade de sistemas naturais além de fornecer área superficial adequada, entre outras vantagens.” (FACCIO et al., 2021, p. 486). Logo, a impressão 3D pode ser empregada para fabricação de estruturas complexas com porosidade apropriada, obtendo-se assim peças com elevada complexidade de modo rápido (FACCIO et al., 2021).

Nos anos 1990, foi introduzido o uso de polímeros misturados com pó de cerâmica na manufatura aditiva para a produção de peças cerâmicas, e a técnica foi denominada deposição fundida de cerâmica (FDC) (FACCIO et al., 2021). Atualmente, as tecnologias de MA vêm se mostrando técnicas essenciais para a produção de cerâmicas avançadas, tanto para o campo dos biomateriais quanto para engenharia de tecidos, no desenvolvimento de *scaffolds* para ossos e dentes, por exemplo. A manufatura aditiva apresenta vantagem de um resultado final de alta qualidade, boas propriedades mecânicas, alta porosidade e estabilidade química em temperaturas elevadas. Entretanto, apesar da precisão alcançada pela impressão 3D por meio das cerâmicas, a aparência camada por camada e a quantidade limitada de material são as maiores desvantagens desse processo (NGO et al., 2018).

Na fabricação de estruturas cerâmicas por meio de impressão 3D, é de extrema importância a seleção do pó cerâmico com as propriedades desejadas, assim como a utilização de ligantes para o veículo orgânico, que geram o transporte das partículas do pó. Posteriormente um tratamento para a remoção do veículo orgânico, que é chamado de *debinding*, a sinterização para a remoção dos ligantes e o coalescimento das partículas para aumento da densificação e a obtenção da peça final (FACCIO et al., 2021).

As propriedades mais desejadas das técnicas de síntese cerâmica são a pureza química e da fase cristalina, e também as distribuições controladas de tamanho de partícula (SINGH; RAMAKRISHNA; SINGH, 2017).

Um dos materiais cerâmicos mais importantes é a alumina ou óxido de alumínio (Al_2O_3), devido às suas características mecânicas, dielétricas e resistência química. Apresenta resistência a elevadas temperaturas, sendo sua faixa de trabalho entre 1850-1950 °C. Também tem baixa condutividade térmica e sua temperatura de fusão é superior a 2000 °C. Como a maioria das cerâmicas, apresenta fragilidade. É utilizada em diversos processos, sendo um deles a impressão 3D (SHIRAZI et al., 2014).

2.3.1.1 Cargas cerâmicas

Diversos materiais cerâmicos e minerais podem ser utilizados como carga na produção do filamento para a manufatura aditiva. Entre eles temos a alumina, a zircônia e a hidroxiapatita.

O mineral no osso e na dentina, e em alguns depósitos patológicos, é um análogo pouco cristalino do mineral geológico hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), HA. A estrutura cristalina de um cristal de hidroxiapatita estequiométrica foi identificada pela primeira vez em 1964. Os cristais nanocristalinos de HA que são sintetizados em laboratório têm propriedades estruturais semelhantes ao HA ósseo, e variam em tamanho de 30 a 50 nm de comprimento (RATNER et al., 2013).

Óxido de alumínio, ou alumina, tem sido usado desde 1970 como um material para fabricação de componentes de próteses e dispositivos cirúrgicos. É muito inerte e resistente à corrosão em ambiente *in vivo*. Provoca resposta mínima dos tecidos e permanece estável por muitos anos de serviço. É encontrado na natureza como corundum, topázio e esmeralda, e como as pedras preciosas como o rubi e a safira. Comercialmente é extraído de minérios como bauxita e criolita pelo processo Bayer. Seu mais significativo uso é na produção do metal alumínio. É mais comumente usado como abrasivo, devido a sua dureza, e como um material refratário devido ao seu alto ponto de fusão (RATNER et al., 2013).

A zircônia foi introduzida em 1985 como um material alternativo à alumina, para cabeças de fêmur cerâmicas e estava ganhando mercado devido às suas propriedades mecânicas, comprovadamente aprimoradas em laboratório quando comparadas à alumina. A zircônia estabilizada com ítria também foi usada em um compósito com alumina para aplicações articuladas em quadril e substituição do

joelho. A zircônia é amplamente utilizada para aplicações odontológicas devido aos benefícios estéticos e mecânicos que o material oferece (RATNER et al., 2013).

Cerâmicas de alumina (Al_2O_3) e zircônia (ZrO_2) têm sido utilizadas em ortopedia nos últimos 30 anos. O primeiro par cerâmico (alumina-alumina) foi implantado em 1970 por Pierre Boutin (PICONI, 2013).

Desde o início, a vantagem teórica das superfícies articuladas duras contra outras superfícies duras era o baixo desgaste. As cerâmicas, por causa de suas ligações iônicas e estabilidade química, também são relativamente biocompatíveis (RATNER et al., 2013).

2.3.2 Polímeros e compósitos

Os polímeros são estruturas moleculares muito grandes. Muitos deles são compostos orgânicos com estruturas compostas por carbono, hidrogênio e outros elementos não metálicos. Existem polímeros naturais, como por exemplo, madeira, borracha e algodão, e polímeros sintéticos, como os termoplásticos. Em geral possuem baixas massas específicas e, como propriedades mecânicas, não são tão rígidos e resistentes quanto os metais e as cerâmicas. Além disso, muitos polímeros, como os termoplásticos, são bastante dúcteis e flexíveis. Os materiais poliméricos possuem baixa condutividade térmica e elétrica e não são muito resistentes a temperaturas elevadas, tendendo a amolecer e/ou decompor em temperaturas modestas. A temperatura de fusão ou de amolecimento, a elasticidade e a resistência são propriedades afetadas pelo comprimento das cadeias poliméricas. O mesmo material polimérico pode ter propriedades bastante diferentes se fabricado com um peso molecular diferente (CALLISTER JUNIOR; RETHWISCH, 2021).

Outro fator importante dos polímeros é a estrutura molecular dominante. A resposta de um polímero a forças mecânicas em temperaturas elevadas está relacionada com esse fator. Uma classificação quando ao comportamento dos materiais poliméricos em altas temperaturas é a divisão em termorrígidos e termoplásticos (CALLISTER JUNIOR; RETHWISCH, 2021).

Polímeros termorrígidos, quando aquecidos, reagem de forma irreversível, devido às fortes ligações covalentes entre as cadeias. Diante disso, uma vez solidificados, não podem ser fundidos novamente e, se aquecidos, começam a se decompor (NEWELL, 2018). Os termorrígidos apresentam, em geral, maior

resistência que os termoplásticos, porém são mais frágeis. Eles não podem ser reprocessados com facilidade depois da reação de reticulação, o que torna sua reciclagem difícil (ASKELAND; WRIGHT, 2014).

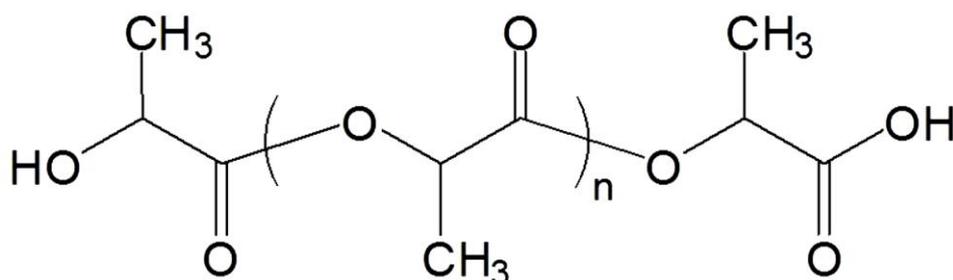
Os polímeros termoplásticos apresentam comportamento mecânico plástico e dúctil (ASKELAND; WRIGHT, 2014). Suas reações são de caráter reversível quando aquecidos ou resfriados. Isso ocorre em razão da falta de ligações covalentes entre as cadeias adjacentes. Logo, os termoplásticos podem ser fundidos várias vezes, o que facilita sua reciclagem (NEWELL, 2018).

Outro aspecto dos termoplásticos é que precisam de uma energia menor que os outros polímeros para fundir, porque possuem ligações intermoleculares fracas (ligações de van der Waals). Também amolecendo facilmente, atingindo o estado semilíquido em temperaturas relativamente baixas, pois possuem estrutura linear e ramificada (OLIVEIRA, 2017; CALLISTER JUNIOR; RETHWISCH, 2021).

Materiais poliméricos com baixo ponto de fusão, como o caso dos termoplásticos, são os mais aplicados na impressão 3D em função do baixo custo, peso e flexibilidade de processamento. Ainda, pode-se combinar esses materiais com partículas, fibras ou nanomateriais, no intuito de alcançar resultados promissores no desenvolvimento de novos materiais compósitos (FACCIO; CATAFESTA; ZORZI, 2021).

Os polímeros que mais são utilizados na MA são o ácido polilático (PLA) e o acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), que são ambos materiais termoplásticos (FACCIO; CATAFESTA; ZORZI, 2021). O PLA é um polímero termoplástico popular que é bastante usado no processo de FDM. Este material, que é derivado do amido, possui diversas utilidades na área médica devido às suas características biodegradáveis e biocompatíveis. O PLA possui altas propriedades mecânicas; apresenta menor plasticidade que o polímero ABS, entretanto tem maior resistência (OLIVEIRA, 2017; AROCKIAM et al., 2022; BACKES, 2020). A Figura 5 apresenta a unidade estrutural do PLA.

Figura 5 - Unidade estrutural do PLA



Fonte: Raquez et al. (2013).

Atualmente muito utilizado na área médica, o PLA é principalmente aplicado como em fios para sutura intradérmica, dispositivos para recuperação de fraturas, liberação controlada de fármacos, regeneração guiada de tecidos, preenchimento facial e *scaffolds* para cultura de células (BACKES, 2020).

Sua temperatura de amolecimento encontra-se na de 180-230 °C e os gases provenientes do processo não são perigosos. Em geral, as formas de obtenção do PLA são: a polimerização por condensação direta, desidratação por condensação azeotrópica e a polimerização do ácido láctico. As condições de processamento e a origem do ácido láctico podem produzir uma gama muito grande de PLA. A incorporação de plastificantes no PLA é interessante porque pode melhorar suas propriedades mecânicas, que originalmente apresenta algumas limitações (OLIVEIRA, 2017). A Tabela 1 apresenta a temperatura de amolecimento do PLA, em °C, com base na sua razão de copolimerização.

Tabela 1 – Variação da temperatura de amolecimento do PLA de acordo com a razão de copolimerização

Razão de copolimerização	Temperatura de amolecimento (°C)
100/0 PLA	178
95/5 PLA	164
90/10 PLA	150
85/15 PLA	140
80/20 PLA	125

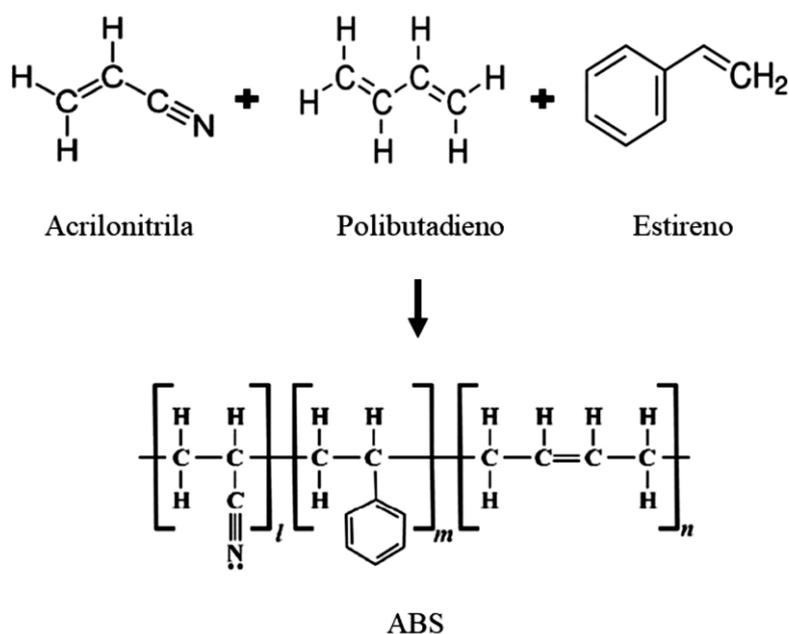
Fonte: Oliveira (2017).

O polímero ABS, um termoplástico derivado do petróleo, é comumente usado para produção de artefatos leves, rígidos e moldados, como por exemplo, tubulações, peças automobilísticas, caixas e brinquedos (OLIVEIRA, 2017; NUNES, 2018). Faccio (2021, p. 30) destaca que:

A acrilonitrila butadieno estireno (ABS) é um copolímero termoplástico produzido pela polimerização de uma fase contínua do estireno e acrilonitrila (SAN), na presença de polibutadieno, que atua como modificador de impacto, conferindo propriedades mecânicas ao material, além de características como resistência ao calor e resistência química.

A Figura 6 apresenta um esquema do processo de polimerização do ABS.

Figura 6 - Processo de polimerização do ABS



Fonte: Faccio (2021), adaptado de Manish et al. (2018).

As propriedades do polímero ABS incluem alta tenacidade (até em temperaturas baixas), rigidez apropriada, estabilidade térmica e química boa e estabilidade dimensional. Também apresenta baixo custo, resistência ao calor e a possibilidade de reciclagem (MANISH, 2018).

Apresenta temperatura de amolecimento em torno de 210-260 °C, e ao contrário do PLA, precisa de uma mesa de aquecimento em torno de 100 °C, pois o contato com uma mesa fria da impressora 3D faz com que exista um diferencial de temperatura, entre as camadas impressas e a camada que está sendo fabricado, o que pode causar empenamentos. Como a temperatura de trabalho do PLA é menor,

este efeito é menos percebido. Os gases resultantes do aquecimento do ABS, ao contrário dos gerados pelo PLA, cheiram mal e podem ser considerados perigosos, sendo fortemente recomendado o uso de ventilação ou sistemas de exaustão quando se trabalha com tal material. Sua vantagem em relação ao PLA se dá devido ao fato de produzir peças mais robustas e de menor fragilidade (OLIVEIRA, 2017).

Pesquisas mostram que as propriedades mecânicas do polímero ABS podem ser ajustadas variando a fração de acrilonitrila (A), butadieno (B) e estireno (S) na composição. Foi descoberto que o aumento do teor de A e S melhora a processabilidade do material e aumenta o módulo de Young e a resistência à tração, tornando-o mais apropriado para produtos automotivos, elétricos e de transporte. Já com o aumento de B, nota-se uma melhora na tenacidade o que a torna mais adequada para equipamentos de segurança e artigos esportivos. No entanto, o crescimento na porcentagem de B na composição torna-a menos dura e mais sensível ao oxigênio e à radiação ultravioleta, fazendo com que a mistura perca suas propriedades ópticas, resultando em efeitos de envelhecimento, como por exemplo, o amarelamento de peças brancas. Já o aumento da quantidade de A aumenta a resistência ao ataque químico e a dureza do material (NUNES, 2018; ZHANG et al., 2021).

Estudos mostram que a mistura de diferentes composições de PLA e ABS afeta o comportamento de flexão e tração do material. Uma composição de 80 % de PLA 20 % de ABS produzirá resistência máxima à tração. Uma mistura 50–50 % produzirá a maior resistência à flexão, produzindo melhor resistência do que os filamentos dos polímeros individualmente. A composição metade-metade de PLA e ABS resulta em melhores propriedades mecânicas para o uso de filamentos de impressão 3D (AROCKIAM et al., 2022).

Um compósito representa uma combinação de dois ou mais materiais, sendo eles metálicos, cerâmicos e poliméricos. Os compósitos são produzidos com o intuito de alcançar melhoras nas propriedades dos materiais, que de forma individual não apresentariam tais características. Assim, o objetivo é combinar materiais com características desejadas (CALLISTER JUNIOR; RETHWISCH, 2021).

A integração de materiais compósitos à impressão 3D é um esforço inovador para a área de MA. Materiais que reúnam características singulares (resistência ao impacto, condução elétrica, resistência aos diferentes tipos de radiação, propriedades mecânicas bem definidas, ser reutilizável) e que possam ser impressos

fazendo uso das mais diversas técnicas de impressão nem sempre são simples de serem obtidos. Atualmente, a maioria das pesquisas de materiais para impressão 3D é voltada a recursos compostos, como por exemplo, Compósitos de Matriz Polimérica, Compósitos Cerâmicos, Compósitos de Matriz Metálica e Compósitos Biológicos (NUNES, 2018; AROCKIAM et al., 2022).

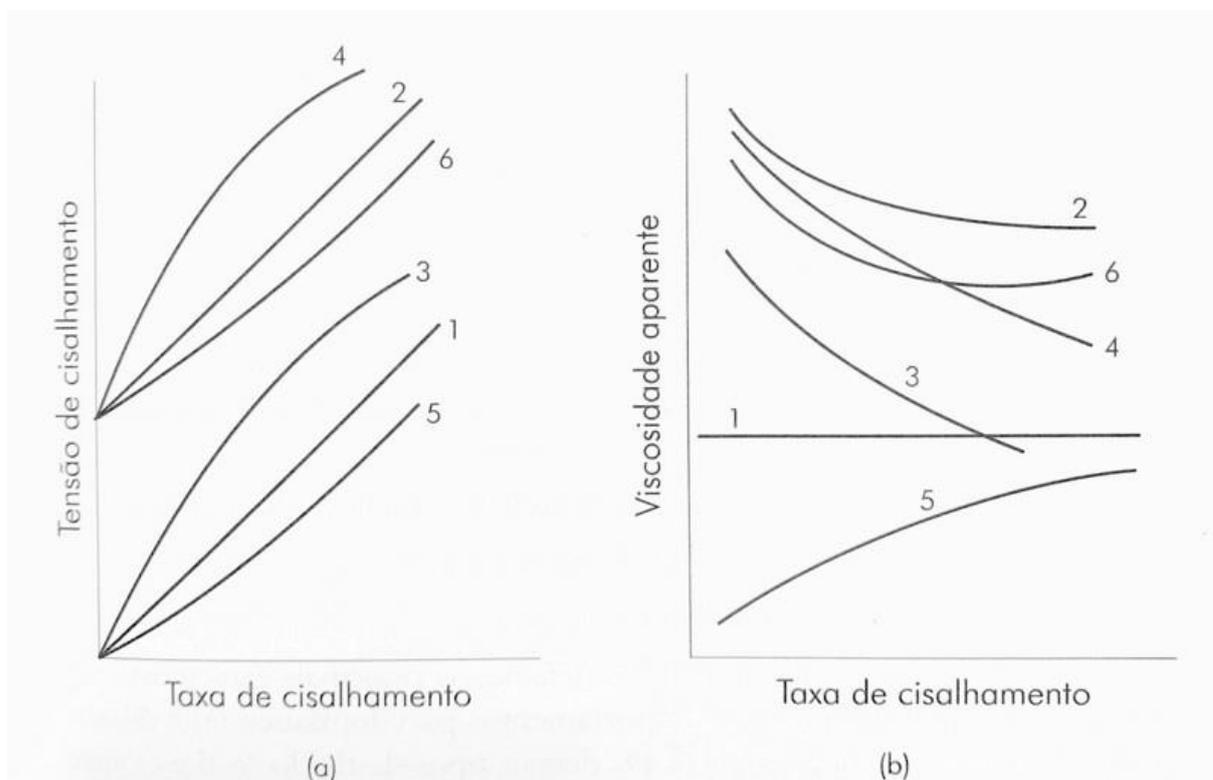
2.3.3 Dispersantes

Para o processamento de polímeros com pós cerâmicos, utiliza-se normalmente um aditivo de processamento (surfactante). Os surfactantes tem o papel de permitir o deslizamento das partículas, o que por consequência reduz bastante a viscosidade do sistema. Os aditivos mais utilizados para dispersar óxidos em polímeros e ceras são os ácidos graxos. Estes ácidos apresentam grupos funcionais que interagem com a superfície da partícula de pó, reduzindo a viscosidade e facilitando a moldagem. Um exemplo é o ácido esteárico (AE), molécula polar de baixo custo muito utilizado no processamento de pós (GERMAN; BOSE, 1997).

2.4 COMPORTAMENTO REOLÓGICO DOS MATERIAIS

Os diversos materiais utilizados em filamentos para a impressão apresentam um comportamento reológico diferente, conforme a temperatura empregada, composição, teor de cargas, etc. O controle destes parâmetros é essencial para a obtenção de peças sem defeitos, ou com defeitos mínimos. A impressão exige controle do comportamento reológico das misturas, que é determinante na confecção de peças por MA por fusão do filamento, por exemplo. A mistura deve ser fundida e extrudada através de um bico estreito, sem entupimento, formar peças com os requisitos necessários para se manterem íntegras e, além disso, evitar o colapso da estrutura impressa após a deposição (BALTAZAR et al. 2021). Na Figura 7 podemos ver os principais comportamentos reológicos.

Figura 7 - Comportamento básico de fluidos: (1) newtoniano; (2) de Bingham; (3) pseudoplástico; (4) pseudoplástico com tensão de escoamento; (5) dilatante; (6) dilatante com tensão de escoamento



Fonte: Oliveira (2000).

O comportamento reológico de suspensões concentradas é classificado como: (a) dependem da taxa (ou tensão) de cisalhamento e (b) dependem do tempo de cisalhamento ou de repouso (OLIVEIRA, 2000). O comportamento pseudoplástico da mistura para MA é essencial para garantir a estrutura das peças.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os polímeros utilizados para a confecção dos filamentos foram:

- a. Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS) da marca INEOS Styrolution (Terluran GP35 natural), *pellets* com densidade de $1,04 \text{ g.cm}^{-3}$.
- b. Poliláctico (PLA) da marca Ingeo Biopolymer 3D850, natural (transparente), com temperatura de operação de $190 \text{ }^\circ\text{C}$ a $220 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura de fusão de $210 \text{ }^\circ\text{C}$ e densidade de $1,24 \text{ g.cm}^{-3}$.

Para carga cerâmica, foram utilizados os seguintes materiais:

- a. Alumina A-1000SG da marca Almatix (EUA), com composição de 99,8 % Al_2O_3 , área superficial de $8,4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e tamanho médio de partícula de $0,4 \text{ }\mu\text{m}$.
- b. Hidroxiapatita natural (HA_n), obtida a partir da calcinação de pós de ossos bovinos a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Este pó foi obtido do fabricante de produtos à base de ossos, Sander (São Leopoldo-RS)².

Como dispersante, utilizou-se ácido esteárico (AE - $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$), adquirido da empresa Synth, em forma de pó, com densidade entre $0,85$ e $0,9 \text{ g.cm}^{-3}$.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Preparação dos compósitos

Para a base dos filamentos foram utilizados os polímeros ABS e PLA, junto com diferentes cargas cerâmicas, sendo elas hidroxiapatita natural (HA_n) e Al_2O_3 , além de um dispersante, neste caso o ácido esteárico. As composições de cada mistura são apresentadas na Tabela 2.

² Website: <http://sander.com.br/>

Tabela 2 - Composição em massa das misturas para a produção de filamentos de impressão 3D

Filamento	ABS	PLA	HA _n	Al ₂ O ₃	Ácido esteárico
Mistura 1	93 %	-	7 %	-	15 % da carga cerâmica
Mistura 2	78 %	-	-	22 %	15 % da carga cerâmica
Mistura 3	-	95 %	5 %	-	15 % da carga cerâmica
Mistura 4	-	85 %	-	15 %	15 % da carga cerâmica

Fonte: A Autora (2022).

Os compósitos foram extrudados em uma extrusora de rosca dupla, presente no Laboratório de Polímeros (LPOL), da Universidade de Caxias do Sul.

3.2.2 Produção dos filamentos

Para a obtenção dos filamentos, a mistura dos pós cerâmicos com os polímeros foi preparada diretamente em uma extrusora dupla-rosca (modelo MH-COR-20-32LAB, da empresa MH Equipamentos Ltda.), presente no Laboratório de Polímeros (LPOL), da Universidade de Caxias do Sul. A mistura foi extrudada entre 200 e 210 °C para o polímero ABS, e entre 190 e 200 °C, para o polímero PLA.

3.2.3 Caracterização dos filamentos

As amostras foram submetidas a uma análise termogravimétrica em um equipamento TGA-50, da marca Shimadzu, no LPOL. O ensaio teve por objetivo avaliar o comportamento dos materiais quanto à temperatura. As amostras foram analisadas sob atmosfera de O₂, sendo aquecidas de 25 °C a 600 °C com taxa de aquecimento de 5 °C/min.

Para a identificação dos principais grupos funcionais presentes na estrutura do material, as amostras serão submetidas à espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), em um espectrômetro Spectrum 400 (Figura 8), da

marca PerkinElmer, do Laboratório de Caracterização de Materiais 2 da Universidade de Caxias do Sul. Os espectros foram obtidos em uma faixa espectral compreendida entre 4000 e 450 cm^{-1} e com número de varreduras igual a 64.

Figura 8 – Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), com acessório de ATR



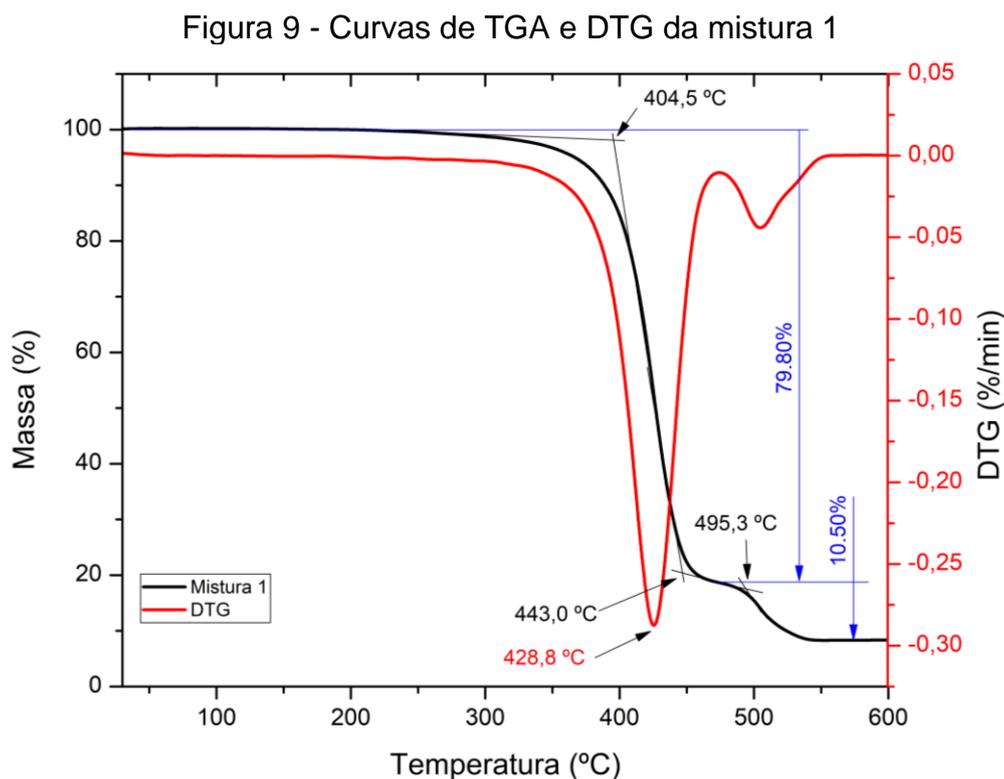
Fonte: A Autora (2022).

O comportamento reológico das amostras foi avaliado por meio de um reômetro capilar, da marca Instron®, modelo SR20, do Laboratório de Caracterização de Materiais Poliméricos do Instituto Federal do Rio Grande do Sul, campus Caxias do Sul. Foi usada uma matriz com orifício (D) de $\text{Ø}1$ mm e uma relação L/D de 10 mm. As amostras foram analisadas nas seguintes temperaturas: o polímero base ABS a 220°C e o polímero base PLA a 180°C .

Para a determinação da temperatura vítrea, temperatura de cristalização e ponto de fusão, as amostras foram analisadas em um calorímetro exploratório diferencial (DSC), da marca PerkinElmer, do Laboratório de Caracterização de Materiais Poliméricos do Instituto Federal do Rio Grande do Sul, campus Caxias do Sul, sob atmosfera de O_2 , sendo aquecidas de 30°C a 300°C com taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

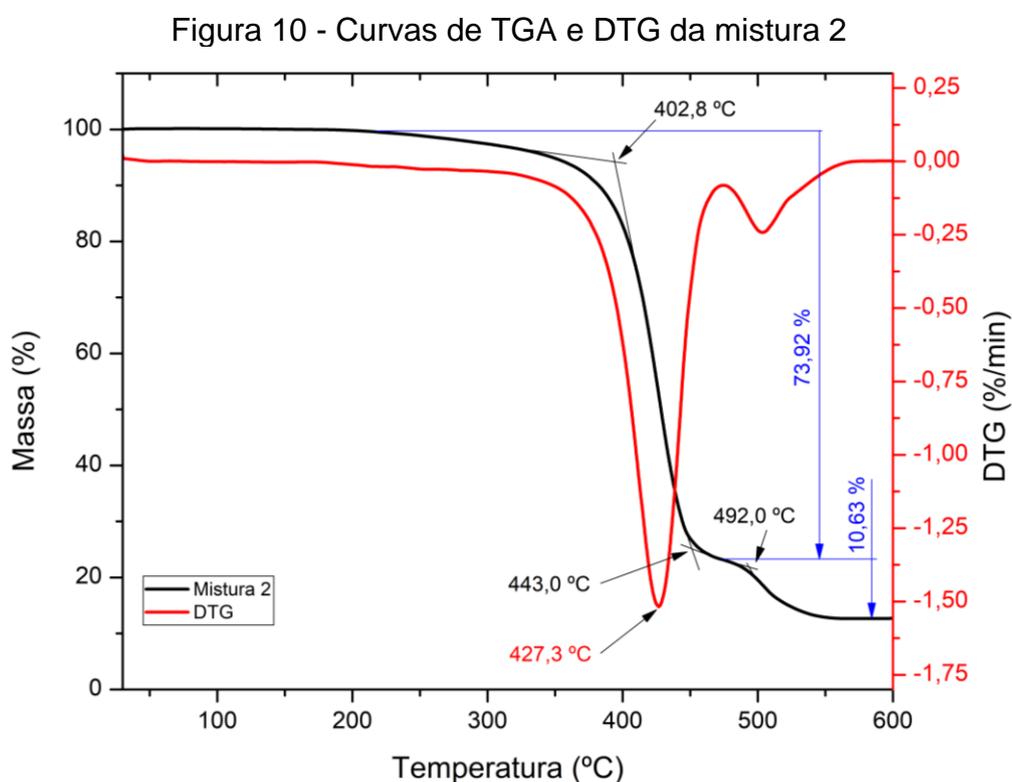
A análise termogravimétrica da mistura 1 é apresentada na Figura 9. Pode-se notar que o material apresenta estabilidade na faixa de temperatura entre 25 e 300 °C. A temperatura de *onset* corresponde ao início extrapolado do evento térmico, que nesse caso seria a decomposição (CANEVAROLO JUNIOR, 2003). A primeira decomposição pode ser observada por volta de 404 °C, com perda de massa de 79,80 %. Por volta de 495 °C há uma segunda decomposição e a perda de massa de 10,50 %. Percebe-se que houve um composto residual na análise, que é termicamente estável nessa faixa de temperatura (cerca de 9,70 %). Levando-se em conta que materiais cerâmicos tendem a ter resistência a temperaturas elevadas, chega-se à conclusão de que esse resíduo é devido à presença da carga cerâmica, neste caso a HA_n, que corresponde a 7 % da massa total da mistura.



Fonte: A Autora (2022).

No termograma referente à mistura 2 (Figura 10), observa-se a ocorrência de duas decomposições. A primeira e mais significativa ocorre por volta de 402 °C, com perda de massa de 73,92 %. Já a segunda decomposição ocorre em aproximadamente 492 °C, com perda de massa de 10,63 %. Percebe-se que ao final da análise há a permanência de um composto residual, que representa cerca de

15 % da massa do compósito. Conclui-se que este resíduo é Al_2O_3 , visto que a temperatura para sua decomposição é maior do que o intervalo utilizado para a análise e, também, sua composição na mistura foi de 22 % da massa total.

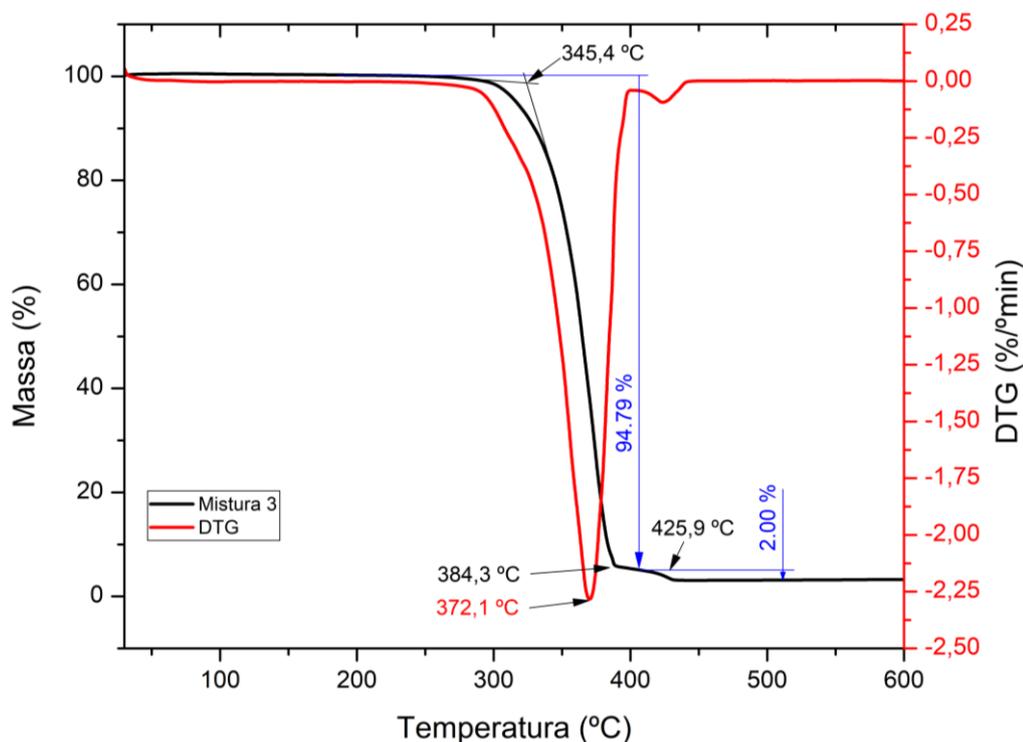


Fonte: A Autora (2022).

Resultados semelhantes foram reportados por Hanemann, Syperek e Nötzel (2020), ao avaliarem a perda de massa dependente da temperatura de compósitos de ABS, com adição de diferentes porcentagens de ferrita. Em todos os casos, a principal decomposição do polímero ocorreu entre 350 e 450 °C.

Para a mistura 3, a primeira decomposição ocorre em cerca de 345 °C, como pode ser observado na Figura 11. Esta decomposição representa uma perda de massa de 94,79 %. Há uma segunda decomposição menos expressiva, por volta de 426 °C, onde há perda de massa de 2 %. Após as decomposições, resta uma massa que não foi decomposta neste intervalo de temperatura. Pode-se deduzir que esta massa residual caracteriza a carga cerâmica do compósito, que neste caso foi HA_n .

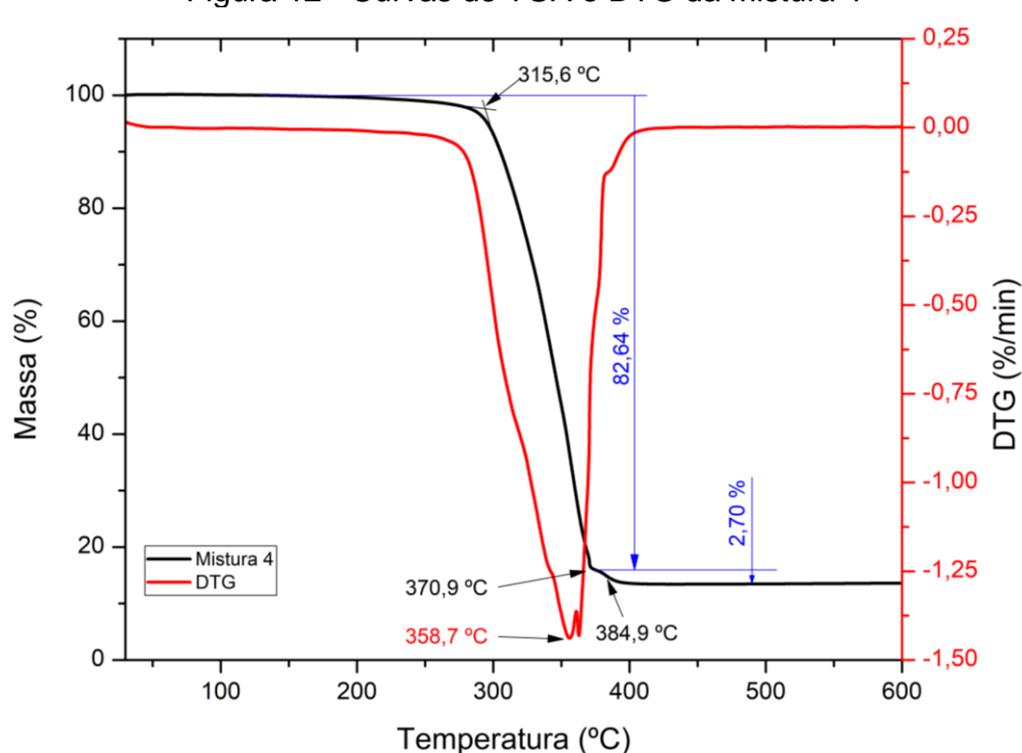
Figura 11 - Curvas de TGA e DTG da mistura 3



Fonte: A Autora (2022).

Analisando as curvas de TGA e DTG da mistura 4 (Figura 12), observa-se que a maior parte do material se decompõe em cerca de 315 °C, com perda de massa de 82,64 %. Ocorrem mais duas decomposições em torno de 371 e 385 °C, que representam perda de massa de 2,7 %. Restam aproximadamente 15 % da massa da amostra, que não sofreu decomposição nesta faixa de temperatura. Conclui-se que este resíduo seja a carga cerâmica - nesse caso a alumina - pois não é afetada pelas baixas temperaturas. Outra questão que favorece esta hipótese é o fato de que o compósito foi preparado com 15 % de alumina na massa total, que é um valor próximo ao que restou de massa.

Figura 12 - Curvas de TGA e DTG da mistura 4

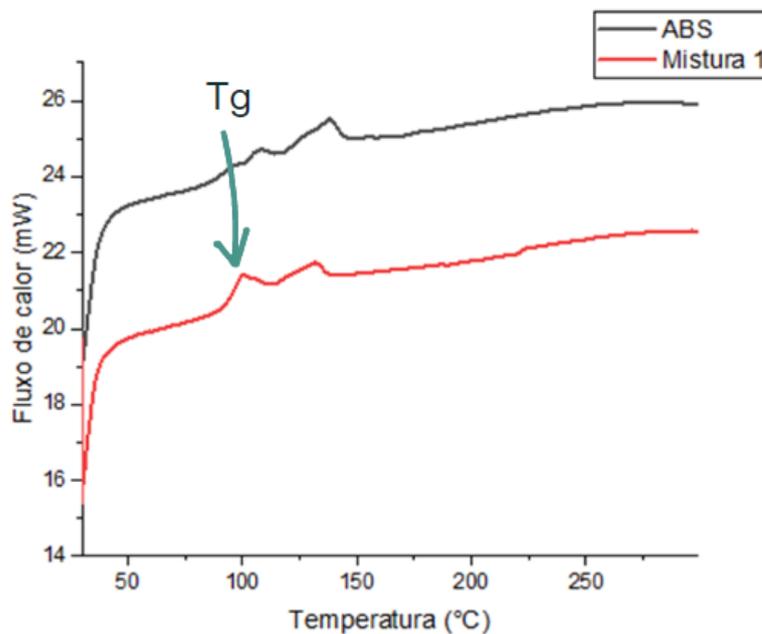


Fonte: A Autora (2022).

Resultados semelhantes foram reportados por Wu et al. (2020) ao analisarem as curvas de TGA de PLA com diferentes concentrações de HA; em que todos os casos tiveram a maior decomposição entre 300 e 350 °C.

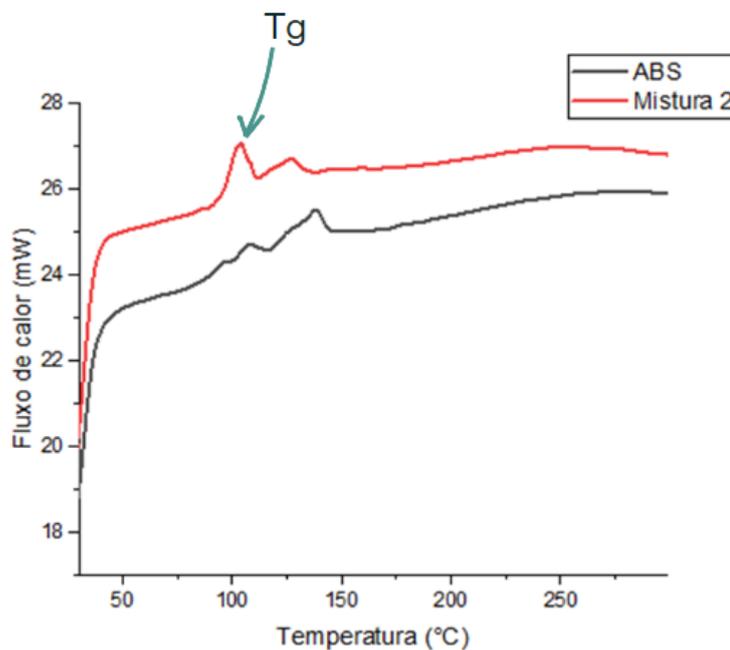
As Figuras 13 e 14 trazem comparações entre a curva DSC do polímero ABS puro e das misturas 1 e 2, respectivamente. Em todos os casos observa-se a presença de uma transição de segunda ordem, que é a temperatura de transição vítrea (T_g), na faixa de 100 a 115 °C (CANEVAROLO JUNIOR, 2003). Resultados parecidos foram obtidos por Sohel et al. (2017) ao realizarem a análise térmica de DSC de misturas de ABS/PA6, com diferentes porcentagens em massa, além dos polímeros puros, em que os valores de T_g para o ABS foram todos em torno de 107 °C.

Figura 13 - Curva de DSC da mistura 1



Fonte: A Autora (2022).

Figura 14 - Curva de DSC da mistura 2

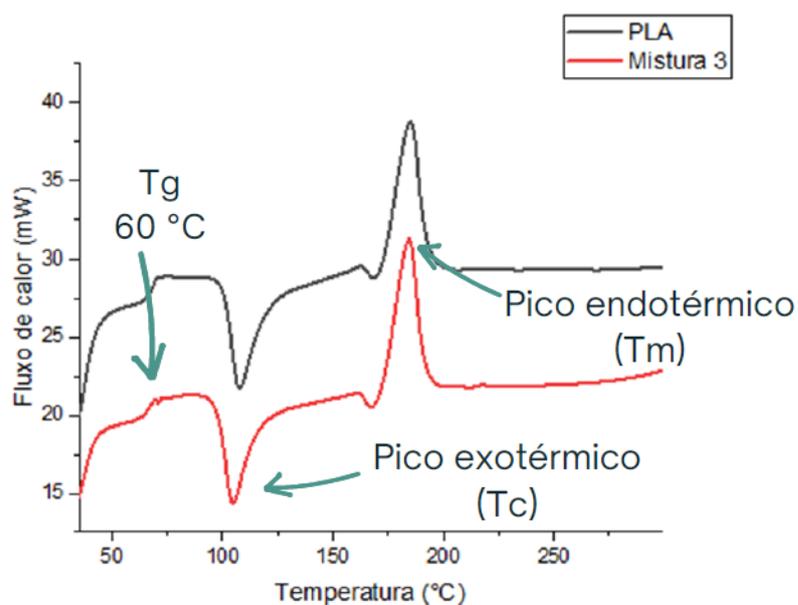


Fonte: A Autora (2022).

A Figura 15 traz uma comparação entre a curva DSC do polímero PLA puro e do compósito PLA/HA_n. Observa-se a presença de dois picos, que representam duas transições de primeira ordem, ou seja, variação de entalpia (CANEVAROLO JUNIOR, 2003). O pico exotérmico da mistura 3 encontra-se por volta de 100 °C, caracterizando sua temperatura de cristalização (T_c), e o pico endotérmico por volta

de 180 °C, caracterizando o ponto de fusão (T_m). Também há a presença de uma transição de segunda ordem em cerca de 60 °C, que nesse caso refere-se a temperatura de transição vítrea (T_g).

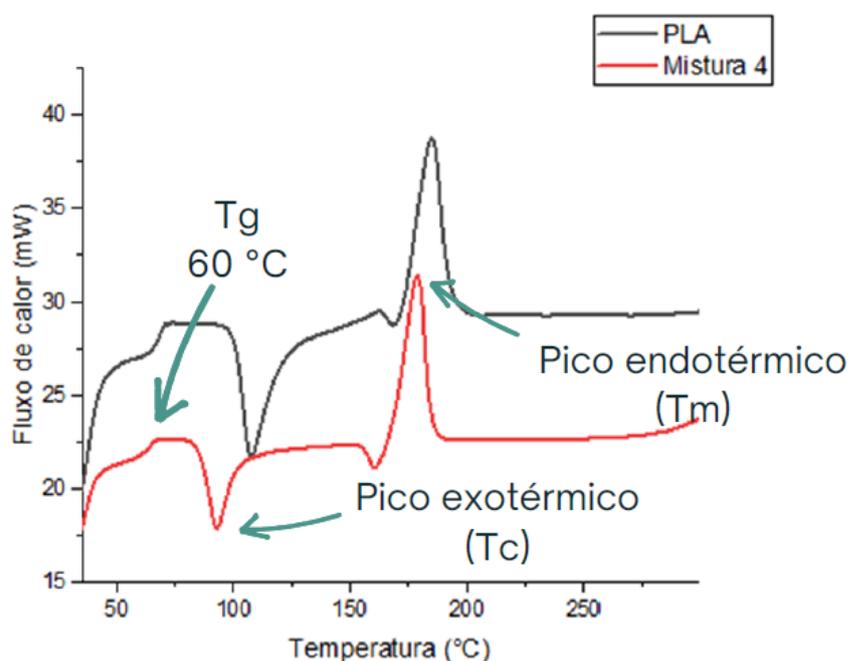
Figura 15 - Curva de DSC da mistura 3



Fonte: A Autora (2022).

Observa-se na Figura 16 que houve diminuição nas T_m e T_c com a adição de alumina ao filamento, em comparação com o polímero puro. O pico exotérmico da mistura 4 encontra-se em torno de 80 °C, enquanto o pico endotérmico deslocou-se para aproximadamente 170 °C. Houve também uma leve diminuição na T_g .

Figura 16 - Curva de DSC da mistura 4

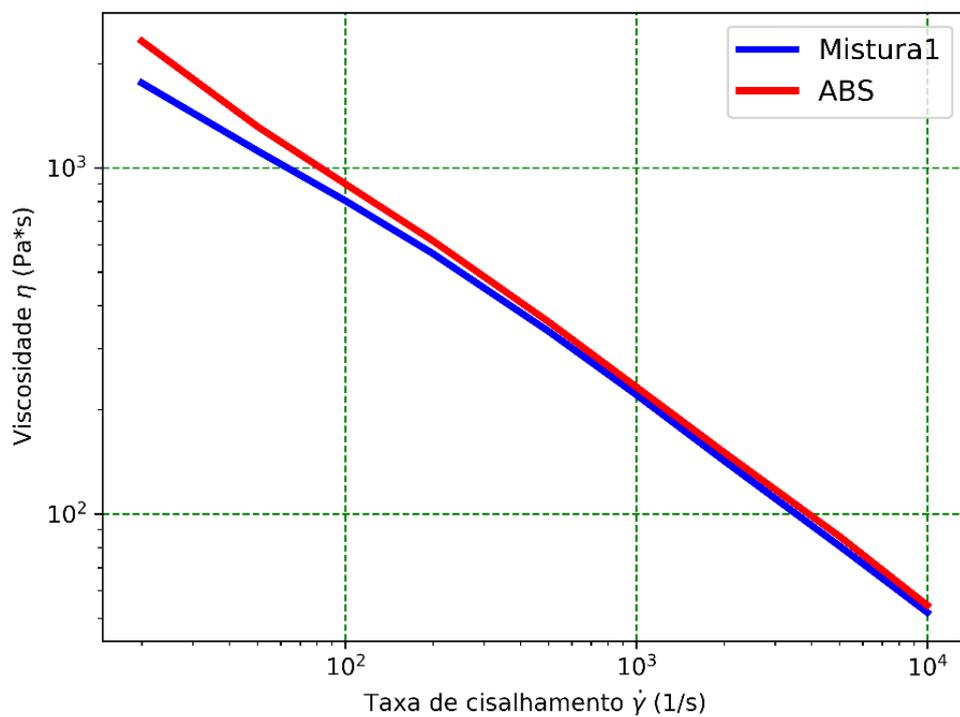


Fonte: A Autora (2022).

Wu et al. (2020) encontraram temperaturas de transição vítrea em torno de 58 °C, temperatura similar aos resultados obtidos neste trabalho.

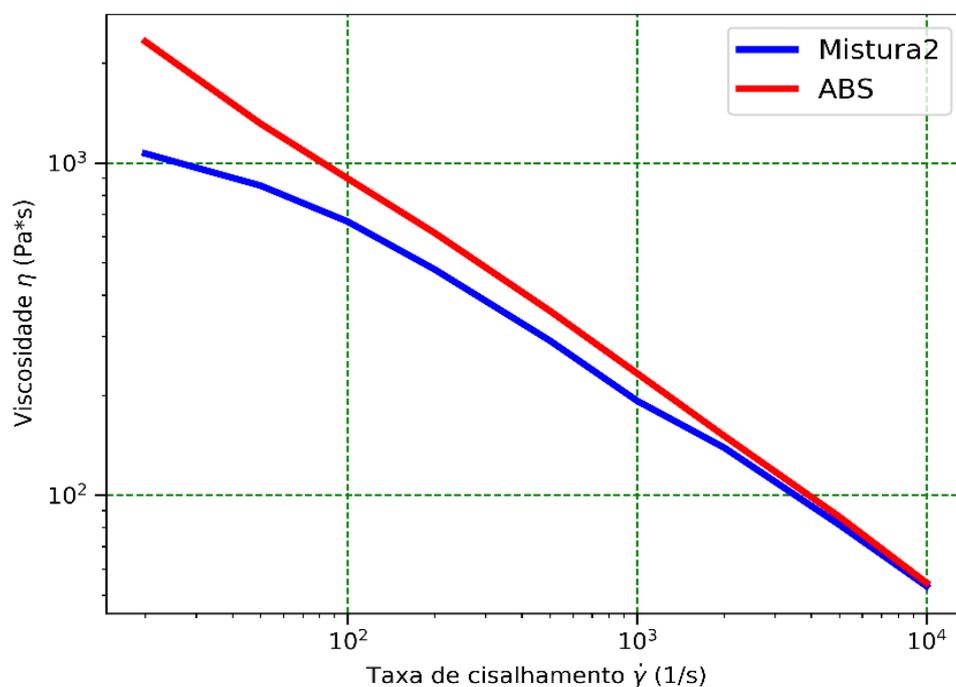
Como pode-se observar nas Figuras 17 e 18, as viscosidades do ABS puro e dos dois compósitos diminuem em função da taxa de cisalhamento. Isso é explicado devido a sensibilidade da viscosidade a este fator. O ABS puro e todos os compósitos apresentam comportamento pseudoplástico pronunciado, e por consequência a viscosidade sofre uma queda significativa com a taxa de cisalhamento aplicada a temperatura constante (GERMAN; BOSE, 1997; HANEMANN; SYPEREK; NÖTZEL, 2020). Resultados semelhantes foram reportados por Hanemann, Syperek e Nötzel (2020) ao avaliarem a reologia de compósitos de ABS com adição de diferentes porcentagens de ferrita.

Figura 17 - Taxa de cisalhamento *versus* viscosidade (a 220 °C) da mistura 1



Fonte: A Autora (2022).

Figura 18 - Taxa de cisalhamento *versus* viscosidade (a 220 °C) da mistura 2

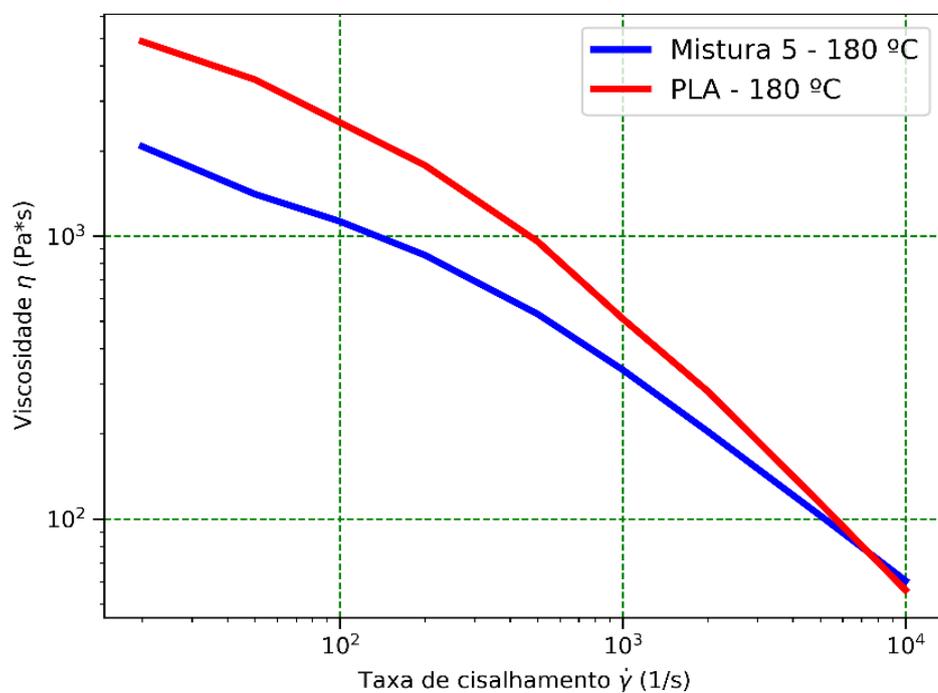


Fonte: A Autora (2022).

As Figuras 19 e 20 apresentam o comportamento reológico das amostras. Percebe-se que assim como o ABS puro e seus compósitos, o PLA puro e as

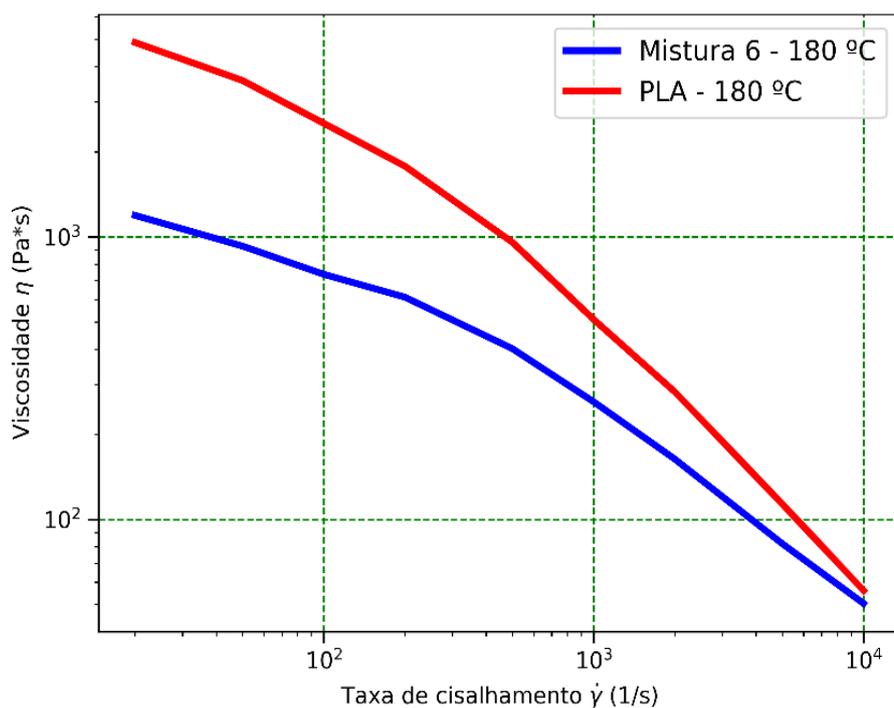
misturas 3 e 4 também tem comportamento pseudoplástico, visto que a viscosidade diminuiu com a taxa de cisalhamento.

Figura 19 - Taxa de cisalhamento *versus* viscosidade (a 180 °C) da mistura 3



Fonte: A Autora (2022).

Figura 20 - Taxa de cisalhamento *versus* viscosidade (a 180 °C) da mistura 4



Fonte: A Autora (2022).

De acordo com German e Bose (1997), a viscosidade da matéria-prima aumenta com a adição de carga, entretanto, os surfactantes permitem um melhor deslizamento das partículas e, conseqüentemente, reduzem bastante a viscosidade do sistema. Em todos os casos, pode-se perceber que a adição do ácido esteárico aos materiais compósitos causou a diminuição da viscosidade em relação ao polímero puro.

Faccio (2021) apresenta resultados semelhantes, ao comparar a reologia de materiais compósitos de alumina/polietileno de baixa densidade (PEBD), alumina/ABS e alumina/PLA, com e sem AE. Todos os filamentos compósitos com dispersante apresentaram viscosidade menor aos filamentos sem dispersante.

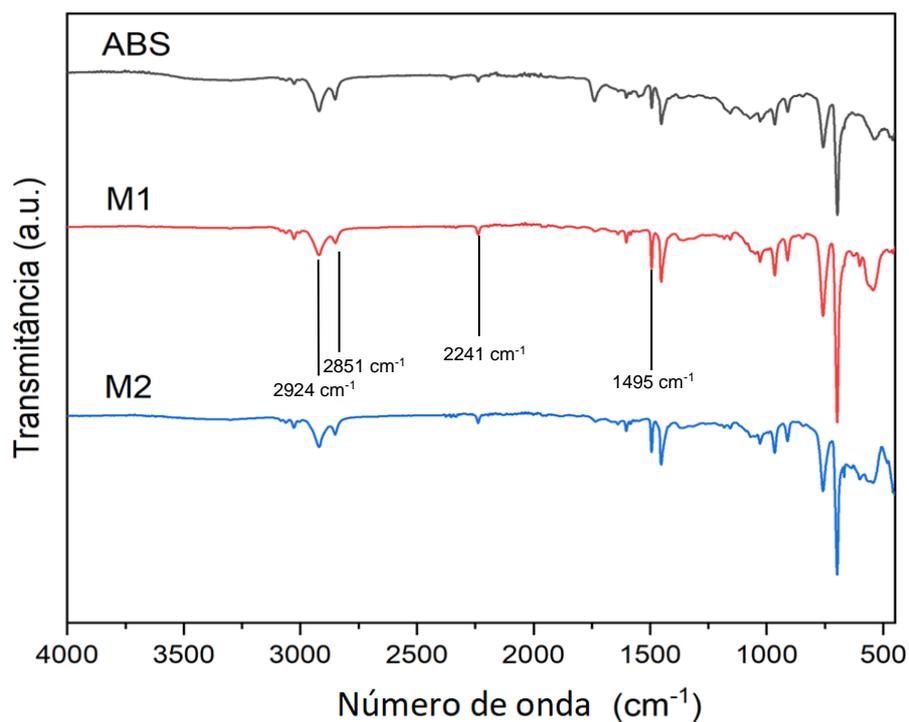
Por serem materiais orgânicos e, em sua grande maioria, formulações pseudoplásticas, é muito importante conhecer o comportamento térmico e reológico dos polímeros processados com cargas cerâmicas, pois eles irão afetar diretamente as peças obtidas por manufatura aditiva. Isto fica evidente na comparação das curvas de viscosidade com e sem a carga cerâmica.

A análise de FTIR também traz informações importantes, principalmente para validar a matéria-prima utilizada na produção das amostras.

A Figura 21 apresenta a análise de FTIR das amostras com base de ABS. Analisando o espectro do ABS puro identifica-se estiramento $C = H$ aromático e alifático em 2924 e 2851 cm^{-1} , respectivamente. Também se percebe ligação $C \equiv N$ em 2241 cm^{-1} e estiramento do anel aromático em 1495 cm^{-1} (LI et al., 2017; PAVIA, 2015).

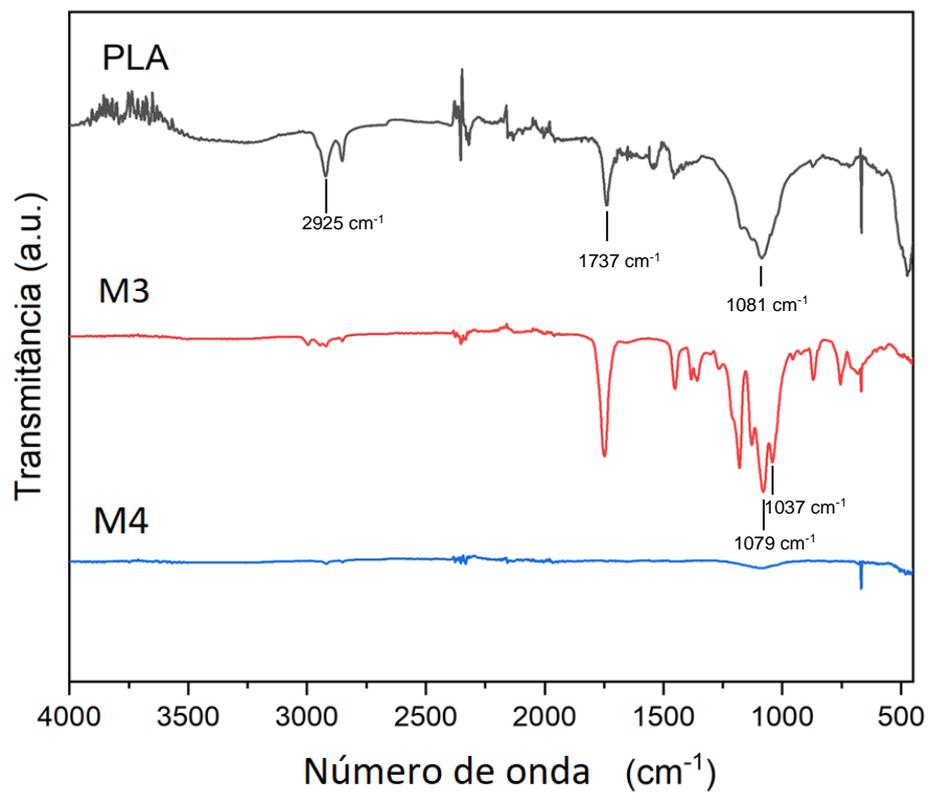
A Figura 22 apresenta a análise de FTIR das amostras com base de PLA. Analisando o espectro do PLA puro identifica-se deformação axial de $C - H$, $C = O$ e $C - O$ em 2925, 1737 e 1081 cm^{-1} , respectivamente. Para a mistura 3 identifica-se também grupos de fosfato nas bandas de 1037 e 1079 cm^{-1} , referentes a HA_n (PAVIA, 2015; WU et al., 2020).

Figura 21 - Espectro infravermelho das amostras com base de ABS



Fonte: A Autora (2022).

Figura 22 - Espectro infravermelho das amostras com base de PLA



Fonte: A Autora (2022).

5 CONCLUSÕES

A preparação e caracterização de misturas de compósitos, de materiais poliméricos com cerâmicas, foi descrita neste trabalho.

Primeiramente, foram produzidos os filamentos a partir das misturas compósitas. Posteriormente, as amostras foram caracterizadas por meio de diversas técnicas instrumentais (TGA, FTIR, DSC e reologia capilar), com o objetivo de conhecer melhor as propriedades físicas e químicas dos materiais. A partir das informações obtidas, foi possível constatar que a adição de diferentes cargas cerâmicas ao polímero ABS não teve interferência significativa no comportamento do material compósito, em relação à temperatura; em ambos os casos a principal degradação ocorreu por volta de 400 °C, conforme demonstrado nas curvas de TGA. Já no caso do polímero PLA, a diferença nas temperaturas de decomposição foi de 30 °C.

No estudo da reologia das amostras, comprovou-se o comportamento pseudoplástico dos polímeros ABS e PLA, devido à diminuição da viscosidade em relação à taxa de cisalhamento. Além disso, pode-se observar que a adição do dispersante reduziu a viscosidade dos materiais compósitos em relação aos polímeros puros.

Foi possível identificar diferentes grupos funcionais dos polímeros que foram utilizados como base na produção dos filamentos. O ABS possui diferentes grupos funcionais, principalmente hidrocarbonetos e nitrilas, assim como o PLA apresenta principalmente hidrocarbonetos, carbonilas e grupos de fosfatos, conforme ficou evidenciado nas análises de FTIR.

Ficou evidenciado que o comportamento térmico do polímero PLA muda com a adição de alumina, enquanto que o comportamento do polímero ABS não é afetado pela adição de cargas cerâmicas. Em relação à reologia, a adição do dispersante alterou a viscosidade dos compósitos.

Como sugestão de continuidade do trabalho, pode-se fazer a análise dos filamentos por microscopia eletrônica de varredura (MEV), para avaliar a distribuição do pó cerâmico no polímero, assim como o tamanho das partículas.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D618**: Standard test method for tensile properties of plastics. West Conshohocken, PA, 2014.

AROCKIAM, A. Joseph *et al.* A review on PLA with different fillers used as a filament in 3D printing. **Materials Today: Proceedings**, [S.l.], v. 50, p. 2057-2064, 2022. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.413>.

ASKELAND, Donald R; WRIGHT, Wendelin J. **Ciência e engenharia dos materiais**. São Paulo: Cengage Learning, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO/ASTM 52900**: Manufatura Aditiva – Princípios Gerais – Terminologia. 1. ed. Rio de Janeiro, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO/ASTM 52900**: Manufatura aditiva – Princípios gerais – Requisitos para peças compradas, fabricadas por manufatura aditiva. 1. ed. Rio de Janeiro, 2019.

BACKES, Eduardo Henrique. **Desenvolvimento de biocompósitos de poli (ácido láctico)/biocargas para impressão 3D de scaffolds para engenharia de tecidos ósseos**. 2020. 144 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2020.

BALTAZAR, Joana *et al.* Influence of filament patterning in structural properties of dense alumina ceramics printed by robocasting. **Journal of Manufacturing Processes**, [S. l.], v. 68, n. PA, p. 569–582, Ago. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.05.043>

BOURELL, D. *et al.* Materials for additive manufacturing. **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, [S. l.], v. 66, n. 2, p. 659–681, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2017.05.009>

BOURELL, D. L. Perspectives on Additive Manufacturing. **Annual Review of Materials Research**, [S. l.], v. 46, n. 1, p. 1–18, 2016. DOI: <https://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev-matsci-070115-031606>

CALLISTER JUNIOR, William D.; RETHWISCH, David G. **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2021.

CANEVAROLO JUNIOR, Sebastião V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003.

FACCIO, Maíra; CATAFESTA, Jadna; ZORZI, Janete E. Aditivos para fabricação por manufatura aditiva de pós-cerâmicos pela técnica de filamento fundido: uma breve revisão. **Revista Tecnologia**, [S.l.], v. 42, n. 1, p. 1-12, 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.5020/23180730.2021.11960>.

FACCIO, Maíra. **Scaffold de alumina obtido por Fabricação por Filamento Fundido**. 2021. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, 2021.

FACCIO, Maíra *et al.* Efeito do ácido esteárico em *scaffolds* de alumina obtidos por manufatura aditiva usando o método de fabricação por filamento fundido. **Cerâmica**, [S. l.], v. 67, n. 384, p. 486-497, dez. 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132021673843182>.

GERMAN, Randall M.; BOSE, Animesh. **Injection molding of metals and ceramics**. Nova Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1997.

HANEMANN, Thomas; SYPEREK, Diana; NÖTZEL, Dorit. 3D printing of ABS barium ferrite composites. **Materials**, [S. l.] v. 13, n. 6, p. 1481, Mar. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/ma13061481>.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). **ISO/ASTM 52900:2015 (E)**: Additive manufacturing: General principles: Terminology. Geneve, Switzerland: ISO, 2015.

LI, Jiarong *et al.* FTIR analysis on aging characteristics of ABS/PC blend under UV-irradiation in air. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S. l.], v. 184, p. 361-367, set. 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2017.04.075>.

MADRID, Ana Paula Moreno *et al.* Advances in additive manufacturing for bone tissue engineering scaffolds. **Materials Science and Engineering: C**, [S. l.], v. 100, p. 631-644, July 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2019.03.037>.

MANISH, Dharmendra Gurjar *et al.* A Review on testing methods of recycled Acrylonitrile Butadiene-Styrene. **Materials Today: Proceedings**, [S. l.], v. 5, n. 14, p. 28296–28304, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.113>

MARQUES JUNIOR, Gastão Boccardi; COSTA, Carlos Alberto. Manufatura aditiva aplicada na fabricação de insertos para moldes de injeção termoplásticos. **Scientia Cum Industria**, [S. l.], v. 7, n. 2, p. 76-82, 25 abr. 2019. Universidade Caxias do Sul. DOI: <http://dx.doi.org/10.18226/23185279.v7iss2p76>.

NEWELL, James. **Fundamentos da moderna engenharia e ciência dos materiais**. Rio de Janeiro: Ltc, 2018.

NGO, Tuan D. *et al.* Additive manufacturing (3D printing): a review of materials, methods, applications and challenges. **Composites Part B: Engineering**, [S. l.], v. 143, p. 172-196, June 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012>.

NUNES, Bruna Louçana. **Desenvolvimento de filamento compósito para impressão 3D**. 2018. 64 f. TCC (Bacharelado em Química Industrial) - Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2018.

OENNING, Anne Caroline *et al.* DIMITRA paediatric skull phantoms: development of age-specific paediatric models for dentomaxillofacial radiology research. **Dentomaxillofacial Radiology**, [S.l.], v. 47, p. 20170285, Feb. 2018. DOI: 10.1259/dmfr.20170285.

OLIVEIRA, Gabriel de Almeida. **Influência das propriedades dos polímeros nas características finais das peças obtidas por impressão 3D**. 2017. 56 f. TCC (Graduação em Engenharia Mecânica) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2017.

OLIVEIRA, Ivone R. de *et al.* **Dispersão e empacotamento de partículas**. São Paulo, SP: Fazendo Arte Editorial, 2000.

OMS. Organização Mundial da Saúde - **Relatório Mundial sobre Envelhecimento e Saúde**, 30 p., Genebra: 2015. Disponível em: <https://sbgg.org.br/wp-content/uploads/2015/10/OMS-ENVELHECIMENTO-2015-port.pdf>. Acesso em: 18 maio 2022.

PAVIA, Donald L. *et al.* Espectroscopia no infravermelho. *In*: PAVIA, Donald L. *et al.* **Introdução à espectroscopia**. 2. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015. p. 15-102.

PENUMAKALA, Pavan Kumar; SANTO, Jose; THOMAS, Alen. A critical review on the fused deposition modeling of thermoplastic polymer composites. **Composites Part B: Engineering**, [S. l.], v. 201, p. 108336, Nov. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108336>.

PICONI, C. Alumina ceramics for biomedical applications (invited paper). *In*: HIGH-TECH ALUMINAS AND UNFOLDING THEIR BUSINESS PROSPECTS. 3., 2013 Kolkata. **Proceedings** [...] Kolkata, India: Indian Ceramic Society, 2013.

RAQUEZ, Jean-M. *et al.* Polylactide (PLA)-based nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, [S.l.], v. 38, n. 10–11, p. 1504–1542, Oct./Nov. 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.014>

RATNER, Buddy D. *et al.* (eds). **Biomaterials science** - An introduction to materials in medicine. 3. ed. Academic Press. 2013. 1600p.

SAMYKANO, M. *et al.* Mechanical property of FDM printed ABS: influence of printing parameters. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, [S.l.], v. 102, n. 9-12, p. 2779-2796, Feb. 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00170-019-03313-0>.

SHIRAZI, F. S. *et al.* Mechanical and physical properties of calcium silicate/alumina composite for biomedical engineering applications. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, [S.l.], v. 30, p. 168–175, Feb. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2013.10.024>

SINGH, Sunpreet; RAMAKRISHNA, Seeram; SINGH, Rupinder. Material issues in additive manufacturing: a review. **Journal of Manufacturing Processes**, [S. l.], v. 25, p. 185-200, Jan. 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmapro.2016.11.006>.

SOHEL, Md. Amir; MANDAL, Arunava; MONDAL, Abhijit; PAN, Sandip; SENGUPTA, Asmita. Thermal analysis of ABS/PA6 polymer blend using differential scanning calorimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S. l.], v. 129, n. 3, p. 1689-1695, Mar. 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-017-6312-6>.

TEJO-OTERO, Aitor; BUJ-CORRAL, Irene; FENOLLOSA-ARTÉS, F.. 3D Printing in medicine for preoperative surgical planning: a review. **Annals of Biomedical Engineering**, [S. l.], v. 48, n. 2, p. 536-555, Nov. 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10439-019-02411-0>.

VOLPATO, Neri. **Manufatura aditiva: tecnologias e aplicações da impressão 3D**. São Paulo, SP: Editora Blucher, 2017.

WOOD, Sossena *et al.* Design and fabrication of a realistic anthropomorphic heterogeneous head phantom for MR purposes. **Plos One**, [S. l.], v. 12, n. 8, p. 1-16, Ago. 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0183168>.

WU, Dan *et al.* 3D-printed PLA/HA composite structures as synthetic trabecular bone: a feasibility study using fused deposition modeling. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, [S. l.], v. 103, p. 103608, Mar. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2019.103608>.

ZHANG, Huan *et al.* Additivity of the mechanical properties for acrylonitrile-butadiene-styrene resins. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 139, n. 15, p. 51923, Nov. 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/app.51923>.