# UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

# COMPÓSITOS BASEADOS EM PLA E ABS PARA IMPRESSÃO 3D DE SIMULADORES ANTROPOMÓRFICOS

**EDUARDO THOMAZI** 

CAXIAS DO SUL 2023

### **EDUARDO THOMAZI**

# COMPÓSITOS BASEADOS EM PLA E ABS PARA IMPRESSÃO 3D DE SIMULADORES ANTROPOMÓRFICOS

Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais pela Universidade de Caxias do Sul.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Janete E. Zorzi Coorientador: Prof. Dr. Cláudio A. Perottoni

CAXIAS DO SUL 2023 Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) Universidade de Caxias do Sul Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

T465c Thomazi, Eduardo

Compósitos baseados em PLA e ABS para impressão 3D de simuladores antropomórficos [recurso eletrônico] / Eduardo Thomazi. – 2023. Dados eletrônicos.

Tese (Doutorado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2023. Orientação: Janete Eunice Zorzi. Coorientação: Cláudio Antônio Perottoni. Modo de acesso: World Wide Web Disponível em: https://repositorio.ucs.br

1. Compósitos cerâmicos. 2. Impressão em três dimensões. 3. Tomografia. 4. Materiais biomédicos. 5. Compósitos poliméricos. I. Zorzi, Janete Eunice, orient. II. Perottoni, Cláudio Antônio, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 666.3-1

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o) Márcia Servi Gonçalves - CRB 10/1500

# "Compósitos baseados em PLA e ABS para impressão 3D de simuladores antropomórficos"

### **Eduardo Thomazi**

Tese de doutorado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Caxias do Sul, 26 de julho de 2023

### **Banca Examinadora:**

Profa. Dra. Janete Eunice Zorzi (orientadora) Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Cláudio A. Perottoni (coorientador) Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Luciano Augusto Cano Martins Faculty of Medical Dentistry, Medical University of Lublin – Poland

Prof. Dr. Rudinei Fiorio Faculty of Science and Engineering, Maastricht University - Netherlands

Prof. Dr. Alexandre Fassini Michels Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Carlos Alberto Costa Universidade de Caxias do Sul

Dedico este trabalho à minha esposa Renata e minha filha Marília pelas horas de nosso tempo livre cedido para o desenvolvimento deste trabalho. *"Também amo vocês"!* 

#### **AGRADECIMENTOS**

Agradeço em primeiro lugar a Deus por ter me propiciado o Dom da vida.

A minha família, em especial, minha esposa Renata e minha filha Marília pela paciência desenvolvida ao longo desses anos. Aos meus pais, Modesto e Aleide, por terem se esforçado tanto para me propiciar uma ótima educação e acreditarem em minhas escolhas.

A minha orientadora, professora Janete E. Zorzi e meu coorientador, professor Cláudio A. Perottoni, pela dedicação em suas orientações e, pela incrível sabedoria transmitida ao longo desses anos de estudos, sempre incentivando e colaborando no desenvolvimento de minhas ideias.

Ao professor Thiago Oliveira Gamba pelas ideias e todo o auxílio nos testes radiológicos do trabalho.

Aos demais colegas e professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PPGMAT) pela parceria e convívio.

Aos colegas do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul pelas conversas e auxílios durante o desenvolvimento do trabalho, em especial, ao colega Celso Roman Junior pela ajuda na parte de reologia e caracterização.

Aos técnicos do LPOL, Maira, Aline e Cláudio pelo auxílio na confecção dos filamentos e testes de termogravimetria.

Ao setor de radiologia do Hospital Geral de Caxias do Sul, em especial, o técnico Fernando, a coordenadora Eracilda Angonese e ao diretor de ensino do HG, Dr. Darcy Ribeiro Filho.

A todas as demais pessoas que, de qualquer forma, auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho.

#### RESUMO

A manufatura aditiva vem se destacando há alguns anos tanto no meio científico, como no industrial. Dos métodos de impressão 3D por extrusão de materiais, destaca-se a técnica de fabricação por filamento fundido (FFF). Esta técnica faz a utilização de matérias-primas no formato de filamentos e, por este motivo, muitas pesquisas são voltadas para a obtenção de filamentos adequados para aplicações específicas. Na área da saúde, a customização é importante devido à especificidade de cada ser humano. Um exemplo são os simuladores antropomórficos, que são dispositivos médicos personalizados baseados em tomografias computadorizadas (TC), e que visam garantir uma representação fiel do modelo 3D do paciente. As aplicações destes dispositivos envolvem terapias e exames laboratoriais onde ocorre a exposição à radiação e, por isso, existe a necessidade de que reproduzam a intensidade e similaridade tecidos humanos (macios e ósseos) quando expostos aos raios X. Neste trabalho, foram desenvolvidos compósitos de materiais poliméricos com cerâmicas e foi determinada a atenuação de cada mistura, na escala Hounsfield Unit (HU), usada em exames de tomografia computadorizada. Foram testadas combinações dos polímeros ABS e PLA com diversas cargas cerâmicas (hidroxiapatita, óxido de alumínio, óxido de zircônio e carbonato básico de bismuto). Para imitação de tecido ósseo, as amostras de ABS com óxido de zircônio ou carbonato de bismuto mostraram resultados acima do limite de mínimo de tecido ósseo cortical, de 225 Hounsfield Unit (HU), chegando a alcançar valores próximos a 2000 HU com 12 % de carbonato de bismuto. Para tecidos macios, a hidroxiapatita e o óxido de alumínio não apresentaram melhorias consideráveis em relação aos polímeros puros devido à porosidade das amostras impressas. Para adequar a reologia dos filamentos ao processo de impressão, foram utilizados como surfactantes o ácido esteárico e a cera de carnaúba. Os dois aditivos mostraram-se adequados para melhorar a distribuição das partículas nos polímeros, e mantiveram a fluidez das misturas próximas às dos polímeros puros. Os testes de impressão 3D de um simulador de cabeça e pescoço, utilizando uma impressora de duplo cabeçote, com um dos bicos imitando tecido macio e o outro imitando tecido ósseo, exibiram resultados satisfatórios na geração de imagens com radiografia panorâmica, tomografia computadorizada de feixe cônico (odontológica) e tomografia computadorizada (médica).

**Palavras-chaves:** Compósitos cerâmicos, fabricação por filamento fundido, tomografia computadorizada, simulador antropomórfico.

#### ABSTRACT

Additive manufacturing has been standing out for some years in both scientific and industrial fields. One of the 3D printing methods by material extrusion that stands out is the fused filament fabrication technique (FFF). This method uses raw materials in the form of filaments and for this reason, much research is focused on obtaining suitable filaments for specific applications. In the health area, personalization is relevant due to the specificity of each human being. One example is the development of anthropomorphic simulators (personalized medical devices based on computed tomography (CT) scans that aim to ensure a faithful 3D model representation of a patient. The applications of these devices involve therapies and laboratory tests where exposure to radiation occurs and, due to this, there is a need for them to reproduce the intensity and similarity of human tissues (soft and bone) when exposed to X-rays. In this work, compounds of polymeric materials with ceramics were developed and the attenuation of each mixture was determined, in the Hounsfield Unit (HU) scale, used in computed tomography exams. ABS and PLA polymers were combined with various ceramic fillers (hydroxyapatite, aluminum oxide, zirconium oxide and bismuth carbonate). For mimick of bone tissue, the ABS sample with zirconium oxide or bismuth carbonate experienced results above the minimum limit of cortical bone tissue, of 225 Hounsfield Unit (HU), reaching values close to 2000 HU with 12% of bismuth carbonate. For soft tissues, hydroxyapatite and aluminum oxide did not show considerable improvements over pure polymers due to the porosity of the printed samples. To adapt the rheology of the filaments to the printing process, stearic acid and carnauba wax were used as surfactants. The two additives proved to be adequate to improve the distribution of the particles in the polymers, and maintained the fluidity of the mixtures close to those of the pure polymers. The 3D printing tests of a head and neck simulator, using a double-head printer, with one of the nozzles imitating soft tissue and the other imitating bone tissue, demonstrated satisfactory results in imaging with panoramic radiography, cone beam computed tomography (dental), and computed tomography (medical).

**Keywords:** Ceramic composites, fused filament fusion, computed tomography, anthropomorphic simulator.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Tecnologias de impressão 3D aplicadas a cerâmicas25
Figura 2.2 - Processo térmico de impressão 3D de filamento: a) partes da impressora 3D; b) sistema de avanço e aquecimento do filamento e; c) processo térmico de deposição do material
Figura 2.3 - Processo de engenharia reversa (RE) para modelos humanos
Figura 2.4 - Identificação dos eixos de leitura do tomógrafo e a reconstrução do modelo tridimensional
Figura 2.5 - Processo de leitura em tomógrafo computadorizado moderno32
Figura 2.6 - Atenuação de massa para tecidos humanos
Figura 2.7 - Intervalos de HU (Hounsfield Units) para tecidos humanos
Figura 2.8 - Atenuação de massa para tecidos humanos em comparação com os polímeros PLA e ABS
Figura 3.1 - Fluxograma da pesquisa e as etapas envolvidas
Figura 3.2 - Gráficos de atenuação de massa para cada mistura comparado aos tecidos macio e ósseo
Figura 3.3 - Amostras de alguns filamentos produzidos com diferentes pós cerâmicos47
Figura 3.4 - Impressoras 3D utilizadas neste trabalho. a) Anycubic i3 Mega e; b) GTMax Core A1 Dual
Figura 3.5 - Corpos de prova a) antes do ensaio e b) placas impressas
Figura 3.6 - Tomógrafo médico do Hospital Geral. a) Placas dos testes com os filamentos e b) <i>phantoms</i> . A seta indica o <i>phantom</i> de uma criança de 11 anos
Figura 3.7 - Esquema e imagem do tomógrafo odontológico de feixe cônico (CBCT)52
Figura 4.1 - Curvas TGA e DTG de PLA puro e compósitos à base de PLA54
Figura 4.2 - Curvas DSC dos compósitos em comparação com PLA puro55
Figura 4.3 - Reologia dos compósitos comparado com o PLA puro56
Figura 4.4 - Microscopia eletrônica de varredura da seção dos filamentos baseados em PLA: a) 5HAn-PLA; b) 15Al2O3-PLA; c) 5ZrO2-PLA e; d) 6ZrO2-PLA (ampliação de 300x)57
Figura 4.5 - Resistência mecânica de compósitos em relação ao PLA puro: a) curvas tensão- deformação e; b) Limite máximo de resistência e módulo de elasticidade60
Figura 4.6 - Intensidade dos compósitos em imagens de tomografia computadorizada61
Figura 5.1 - Curvas de TGA e DTG mostrando a perda de massa do ABS puro e dos compósitos baseados em ABS
Figura 5.2 - Curvas de DSC do ABS puro (2 aquecimentos)
Figura 5.3 - Curvas de DSC dos compósitos comparado com o ABS puro
Figura 5.4 – Viscosidade aparente ( $\eta$ ) versus taxa de cisalhamento aparente ( $\gamma$ ) dos compósitos comparado com o ABS puro

Figura 5.5 - Microscopia eletrônica de varredura da seção dos filamentos baseados em ABS. a) 7HAn-ABS; b) 22Al2O3-ABS; c) 6ZrO2-ABS; d) 10ZrO2-ABS; e) 4Bi2O2CO3-ABS e; f) 5Bi2O2CO3-ABS (ampliação de 300x)
Figura 5.6 - Resistência mecânica dos compósitos em relação ao ABS puro: a) curvas tensão- deformação e; b) Limite máximo de resistência e módulo de elasticidade
Figura 5.7 - Intensidade dos compósitos em imagens de tomografia computadorizada71
Figura 6.1 - Modelo tridimensional do simulador antropomórfico. a) Modelo CAD e b) simulador impresso em 3D
Figura 6.2 - Modelos tridimensionais de um simulador antropomórfico. Superior: modelos CAD; inferior: escaneamento 3D reconstruído através de tomografia computadorizada; a) e d) mostrando apenas tecido macio; b) e e) mesclado; e c) e f) apenas tecido ósseo
Figura 6.3 - Radiografia panorâmica do <i>phantom</i> de uma criança de 11 anos74
Figura 6.4 - Tomografia CBCT. Reconstrução dos arquivos DICOM75

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Principais métodos de impressão 3D e suas características   24
Tabela 2.2 - Tabela de equivalência de tecidos versus tensão da fonte de raios X
Tabela 2.3 - Materiais versus aplicação em tecidos humanos41
Tabela 3.1 - Misturas utilizadas na confecção dos filamentos45
Tabela 4.1 - Resumo das temperaturas de transição dos compósitos, da análise de DSC: transição vítrea ( $T_g$ ), de cristalização ( $T_c$ ), de fusão ( $T_m$ ) e da análise de TGA: <i>onset</i> ( $T_{ons}$ ) e pico de degradação ( $T_d$ )
Tabela 4.2 - Densidade por picnometria a gás dos filamentos, densidade aparente e porosidade das peças impressas com compósito baseado em PLA
Tabela 5.1 - Resumo das temperaturas de transição dos compósitos, da análise de DSC: transição vítrea (Tg), e da análise de TGA: <i>onset</i> (Tons) e pico de degradação (Td)65
Tabela 5.2 - Densidade por picnometria a gás dos filamentos, densidade aparente e porosidade das peças impressas com compósito baseado em ABS

## LISTA DE SIGLAS

2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
ABS	Acrilonitrila Butadieno Estireno (do inglês: Acrylonitrile-Butadiene-Styrene)
ASTM	American Society for Testing and Materials
BJ	Binder Jetting
CAD	Computer Aided Design
CAM	Computer Aided Manufacturing
CBCT	Cone Beam Computer Tomography
CNC	Controle Numérico Computadorizado
DICOM	Digital Imaging Communications in Medicine
DLP	Digital Light Processing
DSC	Differential Scanning Calorimetry
FDC	Fusion Deposition Ceramic
FDM	Fused Deposition Modelling
FFF	Fabricação por Filamento Fundido (do inglês: Fused Filament Fabrication)
HU	Hounsfield Unit
ICRU	International Commission on Radiation Units & Measurements
ISO	International Organization for Standardization
LCMic	Laboratório Central de Microscopia
LPol	Laboratório de Polímeros
LMCer	Laboratório de Materiais Cerâmicos
MA	Manufatura Aditiva (do inglês: AM - Additive Manufacturing)
MJ	Material Jetting
NIST	National Institute of Standards and Technology
PDM	Paste Deposition Modeling
PET	Positron Emission Tomography
PGMAT	Pós-graduação em Materiais
PLA	Ácido Polilático (do inglês: Polylactic Acid)
PMMA	Polimetilmetacrilato (do inglês: Poly(Methyl Methacrylate))
RE	Reverse Engineering
RM	Ressonância Magnética
SLA	Stereolithograph

SLM	Selective Laser Melting	
SLS	Selective Laser Sintering	
SPECT	Single Photon Emission Computed Tomography	
STL	Standard Tessellation Language ou Standard Triangle Language	
TC	Tomografia Computadorizada (do inglês: CT - Computed Tomography)	
T <sub>cc</sub>	Temperatura de cristalização a frio (do inglês: Cold Cristallization	
Temperature)		
$T_g$	Temperatura de transição vítrea (do inglês: Transition Glass)	
TGA	Thermogravimetric Analysis	
TLD	Thermoluminescent Dosimeter	
TPU	Thermoplastic Polyurethane	
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusão (do inglês: Melting Temperature)	
UCS	Universidade de Caxias do Sul	
Ζ	Número atômico	

# SUMÁRIO

1 IN	TRODUÇÃO	. 16
1.1	Contextualização do trabalho	. 16
1.2	Objetivo geral	.21
1.3	Objetivos específicos	21
2 FU	JNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	. 23
2.1	Manufatura aditiva (impressão 3D)	. 23
2.1.1 2.1.2	Manufatura aditiva aplicada às cerâmicas/compósitos Reologia na impressão 3D	24 26
2.2	Processo de obtenção do modelo 3D	. 29
2.2.1 2.2.2	Processo de tomografia computadorizada Os materiais e a atenuação de massa em raios X	31 33
2.3	Simuladores antropomórficos (phantoms)	.36
3 M	ATERIAIS E MÉTODOS	.43
3.1	Materiais	.44
3.2	Material de impressão / Impressora / Preparação de amostras	.44
3.2.1 3.2.2	Material de impressão (filamentos) Impressão 3D	44
3.2.3	Caractorização dos filamentos	.40
<b>J.J</b>	Caracterização dos mamentos	.49
3.3.2	Reometria Capilar	. 49 . 49
3.3.3	Densidade	50
3.3.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	50
3.4	Caracterização mecânica	.50
3.5	Caracterização radiológica	. 50
3.5.1	Phantom pediátrico	51
4 Re	esultados e discussão - compósitos com PLA	. 53
4.1	Filamentos compósitos	. 53
4.1.1 4.1.2 4.1.3	Análise térmica Reologia capilar Análise morfológica	53 55 57
4.2	Análise dos componentes impressos	. 57

4.2.1 4.2.2	Resistência mecânica Análise dos resultados da tomografía computadorizada	
5 Resi	ultados e discussão - compósitos com ABS	
5.1 F	ilamentos compósitos	
5.1.1 5.1.2 5.1.3	Análise térmica Reologia capilar Análise morfológica	
5.2 N	Iodelos impressos com os compósitos	67
5.2.1 5.2.2	Resistência mecânica Análise dos resultados da tomografía computadorizada	
6 Sim	ulador Antropomórfico pediátrico	72
7 CO	NCLUSÕES	76
REFEI	RÊNCIAS	80
ANEX	O A – Fase de preparação	90
ANEX	O B – Tomografia computadorizada das amostras	
ANEX	O C – Tomografia computadorizada (Hospital Geral)	
ANEX	O D – Tomografia computadorizada de feixe cônico	

#### 1 INTRODUÇÃO

#### 1.1 Contextualização do trabalho

Os processos de manufatura aditiva (MA), também conhecida como impressão 3D, estão presentes em diversas áreas, que vão de pequenos implantes a grandes peças veiculares, construção civil, passando por ramos da indústria e chegando a ramos da saúde, como: medicina e odontologia (Osswald; Puentes; Kattinger, 2018; Shaikh *et al.*, 2021).

As tecnologias de fabricação por manufatura aditiva (MA) são competitivas e originaram novas possibilidades para a fabricação de estruturas complexas, de formato quase final, com geometrias bem controladas e peças personalizadas (Čelko *et al.*, 2021; Del-mazobarbara, Ginebra, 2021). Elas podem ser utilizadas para criar peças complexas sem os problemas enfrentados pelos processos de manufatura tradicionais, como fundição e usinagem. Devido à complexidade possível com a MA, tornou-se necessário reprojetar dispositivos, uma vez que, eram limitados pelos métodos tradicionais de manufatura, e agora existem novos caminhos a serem explorados (Arshad; Nazir; Jeng, 2021).

O desenvolvimento das várias técnicas de MA, fornecem ferramentas potenciais para utilização na fabricação de dispositivos biomédicos com funcionalidades sem precedentes (Zhu *et al.*, 2021). Mesmo estes processos apresentando soluções viáveis para produção de itens personalizados (quando não existe necessidade de alta quantidade) e com custo relativamente baixo (Gibson; Rosen; Stucker, 2015), ainda são necessários desenvolvimentos para oferecer uma maior gama de materiais para impressão com funcionalidades específicas e que permitam conceber dispositivos médicos personalizados. Além disso, métodos mais específicos para melhorar a impressão 3D também são uma necessidade.

Em dispositivos médicos, a customização dos produtos é assunto muito importante, devido à complexidade e singularidade anatômica dos seres humanos. Isto fica claro, se pensarmos que no reparo de tecidos (osso, pele, cartilagem, entre outros), onde um indivíduo é fisiologicamente diferente do outro (Guastaldi *et al.*, 2021). Com acesso facilitado às impressoras 3D, as impressões dos modelos são relativamente baratas e de boa qualidade (Naftulin; Kimchi; Cash, 2015). Estima-se, inclusive que, no futuro hospitais tenham bioimpressoras para demandas de transplante específicas de cada paciente (Altiparmak *et al.*, 2022).

Para a geração do modelo 3D para MA, tecnologias como ressonância magnética (RM) e tomografia computadorizada (TC) coletam dados tridimensionais do paciente, que são processados para obter modelos 3D reais e que permitem melhor interação, melhorando

potencialmente, por exemplo, o planejamento cirúrgico, além de possibilitar uma educação clínica personalizada. No processo de desenvolvimento de modelos médicos impressos em 3D, os dados coletados precisam ser tratados para evitar erros que podem causar falhas ou inexatidão no modelo final. Os dados captados (RM ou TC) são processados e convertidos em arquivo 3D. Na sequência, o modelo digital deve ser simplificado, corrigido, customizado e preparado para impressão 3D através de um ou mais *softwares* de CAD (do inglês: *Computer Aided Design*). Posteriormente, uma impressora 3D com material em forma de filamento (também pode ser em pó ou pasta, dependendo da técnica de MA) é utilizada para imprimir o modelo, obtendo um modelo impresso econômico, realista (dependendo da precisão da obtenção dos dados originais da TC) e específica do paciente (Shen *et al.*, 2019).

O desenvolvimento de modelos médicos impressos em 3D pode gerar modelos para investigações e testes que não são viáveis em humanos devido à carga de radiação, tempo de exposição, riscos e custos, ou seja, imprimir em 3D estruturas para aplicações na educação, preparação cirúrgica ou testes de medicina nuclear torna-se viável (Mitsouras *et al.*, 2015).

Dentro deste contexto, observa-se que pesquisas sobre a utilização de simuladores antropomórficos (*phantoms*) tiveram um incremento considerável a partir de 2013 (Wood; Martins; Igrahim, 2019). Isso também aconteceu, devido à disseminação das tecnologias de MA e as novas possibilidades que estas tecnologias oferecem a produção de itens. Dentre os processos de MA utilizados para confecção desses simuladores destacam-se os processos: Modelagem de Deposição Fundida (FDM, também conhecido como Fabricação por Filamento Fundido - FFF) e Estereolitografia (SLA) (Irnstorfer *et al.*, 2019).

Um simulador antropomórfico (*phantom*) é um objeto que representa indivíduos e pode ser utilizado em educação médica/odontológica, planejamento e simulações cirúrgicas, estudo de tratamentos clínicos com radiação ionizante e compreensão da anatomia do paciente. Eles podem ser adquiridos de forma a representar diferentes gêneros, estaturas e idades, além de apresentar detalhes internos semelhantes aos tecidos e órgãos de um ser humano (CIRS, 2022; Higgins, Leung, Radacsi, 2022), mas os dispositivos comerciais não contemplam as especificidades individuais de pacientes reais.

Na área médica e odontológica, estes objetos (ou dispositivos) podem ser utilizados para estudar casos complexos, praticar procedimentos, no ensino de alunos e demonstração a pacientes (Tack *et al.*, 2016). O crescimento contínuo da manufatura aditiva se expandiu para estes campos, onde existe grande interesse no desenvolvimento de simuladores antropomórficos para aplicação em dosimetria clínica (Adliené *et al.*, 2019; Almeida, Villani, Campos, 2021; Higgins, Leung, Radacsi, 2022).

A utilização das técnicas de diagnóstico por imagem aliada as técnicas de manufatura aditiva permitem a confecção de simuladores antropomórficos com anatomia realista (Zhang *et al.*, 2017).

A radiação ionizante é muita utilizada no radiodiagnóstico médico e odontológico através de exames de radiografias e tomografias, onde os níveis de exposição à radiação mudam em torno de 300 vezes das radiografias para as tomografias. Na medicina nuclear (terapêutica, como radioterapia), a aplicação da radiação ionizante precisa ser analisada e controlada devido ao risco à saúde, além de ter um nível de exposição superior ao radiodiagnóstico. Nestas situações, as radiografias focam nas características anatômicas, enquanto a medicina nuclear se concentra no funcionamento dos órgãos.

Outro fator importante diz respeito a contaminação de trabalhadores e pacientes, especialmente em centro de radioterapia ou radiologia intervencionista, que sempre exigiu muita preocupação (Sookhaki *et al.*, 2022). Estes fatores de risco mostram porque a utilização de simuladores pode melhorar estudos que investigam a precisão na radioterapia, por exemplo, permitindo que células normais dos pacientes não sejam afetadas (Yea *et al.*, 2017). Apesar do principal campo de estudo ser a avaliação de dosimetria para estimativa da dose de radiação absorvida pelo paciente, que é fundamental antes de seu uso clínico em radioterapia (Van *et al.*, 2022), muitas outras aplicações podem ser contempladas com a utilização de simuladores, como por exemplo:

- O uso de um crânio impresso em 3D, confeccionado a partir de imagens de tomografia computadorizada (TC), tem permitido avaliar e testar opções de tratamento de pacientes, apesar da topografia (anatomia) dos tecidos serem irregulares (Mitsouras *et al.*, 2015).
- Estudos com irradiação cranioespinhal aumentaram as taxas de sobrevida para pacientes com diagnóstico de tumores cerebrais malignos, principalmente em crianças. No entanto, a escolha da melhor técnica de tratamento e diminuição de efeitos indesejados tem sido possível graças à um simulador antropomórfico, que imita uma criança de 10 anos (Majer *et al.*, 2022).
- No trabalho de pesquisa de Cruz *et al.* (2019) foi desenvolvido um simulador antropomórfico de próstata confeccionado em impressora 3D, associado à aplicação do dosímetro de gel *Fricke*, com a finalidade de realizar um teste de dosimetria para avaliação de dose.

- Segundo Sookhaki *et al.* (2022) foi possível estimar a contaminação interna para crianças e aplicá-la no campo da proteção radiológica, graças à construção de um simulador de pescoço e tireoide. Neste estudo, o simulador fabricado permitiu posicionar dosímetros termoluminescentes (TLD) próximos à glândula tireoide e outras partes do pescoço. Os resultados mostram a aplicação do simulador projetado em campos, como dosimetria e estimativa de captação de radiação na tireoide (onde tamanho, forma e posição precisam ser considerados).
- Testes através de um simulador antropomórfico de uma criança de 10 anos em tomografia computadorizada de feixe cônico (CBCT) permitiram a Vogiatzi *et al.* (2022) a aplicação de dispositivos de proteção para a tireoide em combinação com um posicionamento diferenciado, e que levou às menores doses locais absorvidas.

Imagens de CBCT estão associadas a uma dose de radiação mais alta do que a radiografia odontológica convencional. Os riscos de radiação são inversamente proporcionais à idade para as mesmas doses de radiação, *i.e.*, para crianças com menos de 10 anos de idade o risco é cerca de três vezes maior do que um adulto de 30 anos. Na prática, isso pode resultar em radiação excessiva para crianças escaneadas com configurações padrões para adultos (Al Najjar *et al.*, 2013; Vogiatzi *et al.*, 2022). As crianças são mais sensíveis aos efeitos da radiação ionizante devido à sua alta radiossensibilidade (Mihaela *et al.*, 2018), e que se deve também ao estado de formação dos órgãos e tecidos.

O planejamento ideal da radioterapia e outras aplicações devem considerar a distorção da anatomia humana (diferenças morfológicas entre os pacientes). A impressão tridimensional pode resolver, pelo menos em parte, esses desafios através da customização baseada no próprio paciente. Este trabalho tem interesse na confecção/aplicação dos simuladores pediátricos para estudos em tomografia computadorizada de feixe cônico, utilizada em radiodiagnóstico odontológico, mais especificamente na quantidade de radiação que incide sobre a glândula tireoide.

Segundo Filippou e Tsoumpas (2018), há potencial para simuladores gerados a partir de algoritmos de reconstrução que partem de imagens geradas em tomografia computadorizada. Todavia, existe a necessidade de resolver algumas limitações em relação a precisão da impressão e em relação aos materiais disponíveis para impressão (não existem materiais suficientes para imitar as propriedades de todos os tecidos).

O material para impressão deve imitar as propriedades dos diferentes tipos de tecidos humanos para que as características anatômicas sejam bem representadas (Arnold, Sarkar, Smith, 2021). Além disso, os simuladores confeccionados por essas tecnologias são uma abordagem menos dispendiosa e oferecem a capacidade de realização de testes clínicos e terapêuticos com segurança, já que são mais fiéis à anatomia do paciente (Wood; Martins; Ibrahim, 2019).

Homolka *et al.* (2017) citam a necessidade de confeccionar simuladores com materiais diferentes que imitem tecido macio e tecido ósseo. Para isso, os simuladores antropomórficos devem conter materiais que espalhem e absorvam radiação ionizante (Oenning *et al.*, 2018). Os polímeros convencionais puros apresentam desvantagens para imitação de tecido ósseo, já que não apresentam *Hounsfield Unit* (HU) compatível a estes tecidos, ficando muito mais próximos de tecidos macios (Hong *et al.*, 2020).

Um dos principais desafios deste trabalho está em desenvolver materiais com diferentes composições e densidades, que imitem tecidos humanos e possam ser utilizados na confecção, por manufatura aditiva, de simuladores customizados para cada ser humano.

Os materiais aplicados nestes componentes devem ter boas propriedades, resistência e durabilidade, além de viscosidade adequada para ser utilizado na impressão 3D (Cloonan *et al.*, 2014).

Para preencher estas lacunas, este trabalho desenvolveu filamentos para impressão tridimensional pela técnica de fabricação por filamento fundido (FFF) que é baseada na extrusão de material e que garante uma adequada capacidade de deposição do filamento fundido e boa fidelidade de forma do modelo impresso. Estes materiais foram projetados para obter propriedades radiopacas e radiolúcidas nas radiografías, e hipodensa e hiperdensa na tomografia computadorizada, possibilitando que o material impresso imite tecido ósseo e tecido macio em exames e terapias que utilizam radiação ionizante. Estes filamentos foram utilizados para imprimir um simulador antropomórfico infantil (11 anos), da região de cabeça e pescoço, que permitam estudos médico-odontológicos de radiologia diagnóstica, ou até estudos comparativos mais assertivos das doses de radiação em aplicações terapêuticas. Existem poucas pesquisas sobre a capacidade de impressão, pois muitas técnicas que avaliam a capacidade de impressão examinam apenas uma única camada impressa, que é desproporcional e impactada pelas interações com a mesa de impressão. Outro fator ainda pouco explorado na literatura é a grande influência da porosidade real do componente impresso em relação a intensidade obtida em tomografias. Este trabalho apresenta considerações importantes na determinação de novos materiais para aplicação de impressão 3D de simuladores antropomórficos pediátricos, analisa os resultados em um simulador impresso e conclui com pontos positivos e negativos das misturas de materiais produzidas e testadas.

#### 1.2 Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho é desenvolver filamentos para impressão tridimensional, com propriedades radiopacas semelhantes a tecido ósseo e tecido macio que permitam a impressão 3D, pelo processo de extrusão de filamento, de um simulador antropomórfico pediátrico.

### **1.3** Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo principal, foram elencados os seguintes objetivos específicos:

- Analisar a utilização de materiais poliméricos puros já utilizados na impressão 3D de dispositivos biomédicos. Fazer um levantamento de dados da literatura que proporcionaram um ponto de partida para definir os materiais a aplicar nas misturas. Utilizar a experiência de pesquisas similares para definir misturas. Confeccionar de filamentos com misturas de materiais termoplásticos já utilizados em MA, como acrilonitrila butadieno estireno (ABS) e poliácido lático (PLA), misturados com cargas inorgânicas, como hidroxiapatita, alumina, zircônia e carbonato básico de bismuto, para atenuação de massa e, por consequência, radiopacidade similar aos tecidos humanos (macio e ósseo);

- Analisar de imagens de tomografia computadorizada da base de dados do setor de radiologia do hospitalar. A seleção dos modelos depende das faixas etárias e de permitirem a reconstrução em 3D da região de cabeça e pescoço. Esta ação deve permitir o modelamento/confecção de simuladores antropomórficos customizados que possam ser customizados para dimensionamento e posicionamento de dosímetros na região da glândula tireóide;

- Confeccionar um simulador antropomórfico pediátrico através da técnica de MA de extrusão de filamento em uma impressora de duplo extrusor, com cada extrusor depositando o material de um tecido específico (macio e ósseo).

Para atender os objetivos do trabalho foi realizada uma revisão bibliográfica (Capítulo 2) que é composta pelos seguintes temas: processos de manufatura aditiva (MA) e suas aplicações com materiais poliméricos e cerâmicos, aspectos de reologia em processos de MA, processo de obtenção do modelo 3D a partir de tomografias computadorizas, propriedades das

misturas com polímeros na atenuação de raios X e os estudos recentes sobre aplicações e desenvolvimentos de simuladores antropomórficos (*phantoms*). O Capítulo 3 aborda os procedimentos utilizados na preparação das misturas cerâmica/polímero e suas proporções, como foi realizada a caracterização térmica/reológica/morfológica dos filamentos e os procedimentos de caracterização dos corpos de prova impressos (mecânica e radiológica). Nos Capítulos 4 e 5, são discutidos os resultados obtidos, com PLA e ABS respectivamente, relacionando com as variáveis analisadas. Além disso, no Capítulo 6, são apresentadas as etapas de concepção e os resultados obtidos através de um simulador antropomórfico impresso. Por fim, no Capítulo 7 são apresentadas as conclusões deste trabalho, além da previsão de continuidade e possíveis melhorias nos processos.

### 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 2.1 Manufatura aditiva (impressão 3D)

Em 2018, a ABNT atualizou a norma NBR ISO/ASTM 52900 (2018), elaborada com base nos comitês *Technical Committee Additive Manufacturing* (ISO/TC 261) e o *Committee Additive Manufacturing Technologies* (F42 da ASTM), que classificou a manufatura aditiva (MA, do inglês: *AM - Additive Manufacturing*) como o processo de união de materiais para construir objetos a partir de um modelo 3D, geralmente camada sobre camada, em oposição aos métodos de manufatura subtrativos (onde o material é removido a partir de um bloco) e formativos (onde o material tem a sua forma transformada por um processo mecânico/térmico (ABNT NBR ISO/ASTM 52900, 2018).

A manufatura aditiva (MA) tornou-se parte integrante dos processos de fabricação da sociedade moderna, devido à crescente demanda por estruturas geometricamente complexas e a grande rapidez do projeto à fabricação, em diversas aplicações em engenharia avançada (Peng, Zhang, Ding, 2018). Este desenvolvimento transformou as ferramentas dos pesquisadores, que podem exercer controle sobre várias escalas de comprimento em processos de uma única etapa, explorar liberdades de projeto de materiais e geometrias inteiramente novas (Askari *et al.*, 2020).

De acordo com a NBR ISO/ASTM 52900:2018, os processos de manufatura aditiva podem ser classificados em sete categorias:

• Extrusão de material (*material extrusion*) - um processo de manufatura aditiva no qual o material é distribuído seletivamente através de um bico ou orifício;

• Jateamento de material (*material Jetting*) - um processo de manufatura aditiva em que gotículas de material de construção são depositadas seletivamente;

• Jateamento de ligante (*binder jetting*) - um processo de manufatura aditiva no qual um agente de ligação líquido é seletivamente depositado para unir materiais em pó;

• Laminação de folhas (*sheet lamination*) - um processo de manufatura aditiva em que folhas de material são coladas para formar um objeto;

• Fotopolimerização em cuba (*vat photopolymerization*) - um processo de fabricação aditivo no qual o fotopolímero líquido em uma cuba é curado seletivamente por polimerização ativada por luz;

• Fusão de leito de pó (*powder bed fusion*) - um processo de manufatura aditiva no qual a energia térmica funde seletivamente regiões de um leito de pó;

• Deposição de energia direcionada (*directed energy deposition*) - um processo de manufatura aditiva em que a energia térmica focalizada é usada para fundir materiais por fusão conforme o material é depositado (ABNT NBR ISO/ASTM 52900, 2018).

Em relação à aplicação para impressão 3D, de componentes de materiais compósitos de cerâmicas com polímeros, existem alguns processos que são mais adequados. Alguns destes processos partem da matéria-prima na forma de pó, outros partem do pó misturado com algum aditivo ligante (ceras, polímeros, entre outros), na forma de um filamento ou pasta. A Tabela 2.1 apresenta um resumo de diversas técnicas aplicadas para impressão de diferentes materiais.

Tecnologia	Categoria	Forma da matéria-prima	Material Impresso	Benefícios
Stereolithography - SLA	Fotopolimerização		Polímero / Cerâmica	Resolução fina, alta qualidade
Digital light processing - DLP	Fotopolimerização		Polímero / Cerâmica	Resolução fina, alta qualidade
Robocasting	Extrusão de material	Sturry-Duseu	Cerâmica / Concreto	Baixo custo, alta velocidade
Paste deposition modeling - PDM	Extrusão de material		Cerâmica / Concreto	Baixo custo, alta velocidade
Fused deposition modeling - FDM				
Fused filament fabrication - FFF	Extrusão de material	Filamento	Polímero / Cerâmica / Vidro	Baixo custo, alta velocidade, simplicidade
Fusion deposition ceramic - FDC				
Selective laser sintering - SLS	Fusão em leito de pó		Polímero	Resolução fina, alta qualidade
Selective laser melting - SLM	Fusão em leito de pó	Ро́	Metal	Menor tempo de manufatura, resolução fina, alta qualidade e excelentes propriedades mecânicas
Binder jetting - BJ	Jateamento de ligante		Metal / Cerâmica	Resolução fina, alta qualidade
Material jetting - MJ	Jateamento de material	Slurry-based	Polímero / Cerâmica	Boa para imprimir grandes estruturas, alta velocidade

Tabela 2.1 - Principais métodos de impressão 3D e suas características

Fonte: Adaptado de Chen et al. (2019); Ngo et al. (2018); Peng, Zhang e Ding (2018); Ruscitti, Tapia e Rendtorff (2020).

#### 2.1.1 Manufatura aditiva aplicada às cerâmicas/compósitos

Materiais cerâmicos são materiais difíceis de serem processados por MA no formato de pó, devido ao alto ponto de fusão e à necessidade de tratamento térmico para consolidação após os processos de fabricação. Devido às excelentes propriedades desses materiais, a manufatura aditiva de cerâmicos tem atraído interesse acadêmico e industrial, para buscar soluções adequadas para diferentes tipos de combinações (Peng; Zhang; Ding, 2018).

A Figura 2.1 apresenta um resumo das tecnologias de manufatura aditiva utilizadas em cerâmicas, evidenciando as diferentes formas de matéria-prima utilizadas e com a ilustração esquemática da respectiva tecnologia.



Figura 2.1 - Tecnologias de impressão 3D aplicadas a cerâmicas

Fonte: Adaptado de Peng, Zhang e Ding (2018).

Embora várias tecnologias de MA sejam empregadas para aplicações biomédicas, a fabricação por filamentos fundidos (FFF) é o processo mais popular devido à ampla disponibilidade de sistemas de impressão baratos e confiáveis (Arnold, Sarkar, Smith, 2021).

As aplicações de impressão 3D para avaliação clínica, planejamento pré-operatório, educação em anatomia e simulação, aumentaram na última década. A maioria das aplicações são encontradas em casos cirúrgicos cardiovasculares, de cabeça e pescoço, ortopédicos, neurológicos, urológicos e oncológicos (Parthasarathy *et al.*, 2020).

Existem poucas pesquisas sobre a capacidade de impressão, pois muitas técnicas que avaliam a capacidade de impressão examinam apenas uma única camada impressa, que é desproporcional e impactada pelas interações com a mesa de impressão (Gillispie *et al.*, 2020).

#### 2.1.2 Reologia na impressão 3D

Embora o conceito de qualidade de impressão ("boa ou ruim") pareça bastante intuitivo, ele tem sido amplamente utilizado na literatura de impressão 3D, e há uma falta de consenso sobre a metodologia apropriada para avaliar a capacidade de impressão (Gillispie *et al.*, 2020). Em processos de MA, o termo capacidade de impressão (*printability*) engloba o conhecimento de dois conceitos diferentes: *i*) capacidade de extrusão adequada e *ii*) boa fidelidade de forma (tanto dos filamentos, quanto da estrutura impressa) (Del-Mazo-Barbara, Ginebra, 2021).

Uma propriedade chave dos materiais é o comportamento reológico quando a fase polimérica está em estado fundido. Este fator determina sua processabilidade e a escolha da técnica de MA mais adequada (Sinha *et al.*, 2021).

As principais características reológicas são: *i*) comportamento viscoso: as moléculas no fluido, quando submetidas a uma tensão de cisalhamento, fluem em formato de mola. No entanto, um material viscoso oferece resistência ao fluxo, que decorre do atrito interno entre camadas adjacentes de fluido que estão em movimento relativo; *ii*) comportamento viscoelástico: apresenta uma combinação do comportamento elástico (semelhante ao sólido) e viscoso (semelhante ao fluido). Quando uma tensão constante é aplicada, sofre uma deformação instantânea como resultado do alongamento das ligações interatômicas ou intermoleculares, mas também uma deformação dependente do tempo, como resultado do fluxo de átomos ou moléculas (Del-Mazo-Barbara, Ginebra, 2021).

No processo de impressão 3D por extrusão de material ocorre a adição de material fundido, camada por camada, do filamento que é extrudado por um cabeçote e depositado sobre a mesa (ou camada anterior) em um estado fundido (Lira, 2021).

Nos processos de MA por extrusão, as operações são semelhantes ao processo clássico de extrusão (material sólido é fundido, pressurizado e extrudado por uma matriz). No entanto, o processo de FFF tem significativa redução da taxa de transferência de calor (Phan, Swain, Mackay, 2018). Neste processo o material termoplástico é direcionado para uma zona de fusão, onde fica maleável antes de ser pressionado através de um bico para deposição sobre uma mesa de construção (Phan, Swain, Mackay, 2018).

As etapas de deposição envolvem extrusão, deposição do filamento, resfriamento e adesão entre filamentos, ou seja, pode-se dividir o problema em processo mecânico de extrusão e

no processo termodinâmico de resfriamento e adesão entre camadas (Lira, 2021). A Figura 2.2 apresenta uma ilustração do processo térmico envolvido na impressão 3D.





Uma das vantagens da FFF é seu potencial para induzir a orientação molecular das cadeias poliméricas, fornecendo maior resistência ao produto final. A orientação é possível devido ao projeto cônico do bico, que faz com que o material fundido tenha seu fluxo longitudinal acelerado, ou seja, alinhado com a deposição (Phan; Swain; Mackay, 2018).

A resistência também pode ser conferida ao permitir que as camadas extrudadas se unam bem umas às outras. Uma boa ligação entre camada é desejável e para isso, cada camada depositada deve estar suficientemente acima da temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) para permitir a difusão molecular para as camadas adjacentes. Enquanto altas temperaturas são necessárias para uma soldagem forte das camadas, essas mesmas temperaturas reduzem a orientação obtida a partir do fluxo do bico ou durante a deposição em camadas. Assim, é necessário encontrar um equilíbrio escolhendo adequadamente as condições de processamento (temperaturas do extrusor e da mesa de construção). Um bom equilíbrio pode evitar defeitos como empenamento e destacamento intercamadas (Francis; Jain, 2016; Phan; Swain; Mackay, 2018; Sinha *et al.*, 2021).

O resfriamento possui um papel importante na qualidade da impressão. Se for lento, as elevadas temperaturas diminuem a viscosidade, podendo gerar instabilidade dimensional. Se for rápido, ocorre deficiência na aderência entre as camadas, obtendo-se uma peça frágil ou deformada (Lira, 2021).

Fonte: o Autor (2023).

Existe um potencial de adesão entre os filamentos. O processo de extrusão do filamento é similar ao que acontece no tubo de alimentação do reômetro capilar, onde o material (que está aquecido próximo à temperatura de fusão) é pressionado através de um orifício.

O comportamento reológico de novos materiais (compósitos), cria desafios mais complexos com a adição de carga de reforço, adicionado ao polímero alterações nas interações interpartículas e interfaciais, bem como uma resposta reológica que influencia a capacidade de impressão, além de outras propriedades. A região de altas taxas de cisalhamento ( $\gamma > 100 \text{ s}^{-1}$ ) é de interesse para impressão 3D por FFF, onde a deposição camada a camada é realizada por fluxo de polímero fundido através de um bico (Ivanova; Kotsilkova, 2018).

Smirnov *et al.* (2021) identificaram que a reologia de um composto de 50 % alumina e 50 % polímero (PLA) mudou a partir de uma taxa de cisalhamento de 60 s<sup>-1</sup>, transformando em comportamento apenas elástico e permitindo que o polímero com carga tivesse maior fluidez do que o puro.

Além de manter a taxa de cisalhamento, é necessário que o filamento utilizado no processo FFF seja suficientemente rígido para suportar a força aplicada pelos roletes contrarotativos (Figura 2.2), que atuam como pistão no processo de extrusão, e não deve permitir falha por flambagem. Atualmente, os materiais utilizados têm uma temperatura de transição vítrea (Tg) acima da temperatura ambiente, ou grau de cristalinidade suficiente para conferir resistência substancial ao filamento e evitar flambagem (Calafel *et al.*, 2020).

Assim, um material de alimentação adequado deve fornecer um equilíbrio preciso entre as propriedades físicas no estado sólido e as propriedades reológicas no estado fundido (Calafel *et al.*, 2020). A compreensão das propriedades reológicas deve auxiliar na formulação e processamento de tais materiais poliméricos (Rueda *et al.*, 2017).

O processo de impressão exige requisitos rigorosos no comportamento reológico das misturas e pode ser um fator chave nos processos de MA por extrusão. A mistura deve ser extrudada suavemente através de um bico estreito sem entupir, para depositar filamentos contínuos (Baltazar *et al.*, 2021; Del-Mazo-Barbara; Ginebra, 2021; Finke *et al.*, 2020). Após a deposição, as camadas empilhadas devem ficar estruturadas para evitar o colapso da estrutura impressa em 3D, ou seja, um fluxo fácil através de um bico estreito (pequena abertura) e a retenção da forma imediatamente após a impressão.

O uso de dispersantes orgânicos é geralmente necessário para melhorar e controlar o grau de dispersão da carga e as propriedades de fluxo. A coesão do material é reduzida quando o conteúdo de alta carga é adicionado à matriz. No entanto, a rigidez do material aumenta com o

aumento do teor de sólidos, resultando em maiores módulos de tração e flexão (Rueda *et al.*, 2017).

Em quantidade adequada, a adição de dispersantes/surfactantes, como por exemplo, o ácido esteárico, permite adequar a fluidez de cargas inorgânicas criando uma forma de revestimento monocamada na superfície do pó. Porém, após atingir a saturação aparente, o ácido esteárico livre começa a formar regiões dentro da matriz de polímero. Além disso, o excesso de dispersante pode reduzir a flexibilidade do filamento (Gorjan *et al.*, 2020).

Conforme Beran *et al.* (2018) e Ni *et al.* (2021), os principais fatores que levam ao entupimento ao imprimir materiais compósitos e que afetam a impressão são: a) viscosidade variável do polímero, b) queda de pressão na ponta do bico (*nozzle*), c) composição do material e d) geometria do bocal.

A viscosidade e o comportamento do fluxo do filamento fundido são afetados pela temperatura. A escolha da temperatura adequada influencia o desempenho mecânico, além do processo de produção do componente impresso (Ni *et al.*, 2021).

#### 2.2 Processo de obtenção do modelo 3D

O processo de fabricação de produtos customizados para área da saúde com o auxílio da MA envolve, normalmente, três etapas: pré-processamento (dados são coletados através de tomografia computadorizada ou ressonância magnética), processamento (tratamento das superfícies, fatiamento do modelo, geração do código CNC e impressão) e pós-processamento (acabamento final) (Guastaldi *et al.*, 2021; Shen *et al.*, 2019). A Figura 2.3 apresenta o fluxo do processo seguido neste trabalho e baseado na sequência de pesquisas já citadas anteriormente. Cabe salientar que o escaneamento pode ser realizado por um tomógrafo computadorizado de feixe cônico (CBCT), como apresentado nesta figura.

<u>Pré-processamento:</u> obtenção de dados da anatomia de pacientes com informações internas e externas (através de equipamentos de imagem médicas, como: ressonância magnética, tomografia computadorizada ou ultrassom) ou apenas externas (com equipamentos de escaneamento 3D). A tecnologia de imagem é utilizada como ferramenta não invasiva para mapear a anatomia do corpo humano, bem como detectar e localizar uma doença (Filippou, Tsoumpas, 2018). Normalmente, os arquivos gerados nos equipamentos médicos são do tipo DICOM (*Digital Imaging and Communication in Medicine*), padronizados pela norma ISO 12052 (ISO, 2017).

A partir disso, um arquivo 3D volumétrico com a região de interesse é extraído das imagens (Guastaldi *et al.*, 2021). Uma boa opção para a conversão das regiões de interesse em

modelo 3D são os *softwares* InVesalius (*freeware* para pesquisas) (Amorim *et al.*, 2015; Invesalius, 2022) e 3D Slicer (3D Slicer, 2023). O resultado final depende da qualidade do método de aquisição da imagem, que por sua vez depende da espessura e dos intervalos dos cortes de TC e da quantidade de radiação utilizada (Bartikian *et al.*, 2019).

<u>Processamento:</u> com a disponibilidade dos arquivos 3D existe a necessidade de uma etapa de simplificação, correção e ajustes no modelo a ser impresso através de um *software* de CAD. A partir do modelo 3D finalizado, ele é convertido para um *software* de CAM (em MA é geralmente chamado de fatiador). Nesta fase são definidos todos os parâmetros de impressão (temperaturas, velocidades, espessuras de deposição, entre outros) para que seja gerado o código CNC executado pela impressora no momento final do processamento (Guastaldi *et al.*, 2021).

<u>Pós-processamento:</u> Envolve etapas pós-impressão 3D, como: remoção de material de suporte (se utilizado), controle de qualidade através de instrumentos de medição direta ou *scanners* tridimensionais e outros processos de acabamento superficial (polimento, pintura, entre outros).





Em muitas escolas médicas, o estudo da anatomia está se tornando cada vez mais teórico devido à dificuldade de se obter partes do corpo humano disponíveis. Devido a isso, utilizar uma impressora 3D para produzir modelos de ossos humanos, por exemplo, com alta qualidade e quantidade para satisfazer as necessidades das aulas pertencem a um processo de produção econômico e tecnicamente acessível (Bartikian *et al.*, 2019).

O método de reconstrução apresentado na Figura 2.3 foi aplicado e validado em trabalhos como de Wu *et al.* (2021), que utilizaram o método de engenharia reversa a partir de TC para desenvolver um gabarito 3D para cirurgia em um tumor de cérebro, de Shen *et al.* (2019) que utilizaram método semelhante para confeccionar modelos físicos utilizados em educação de

Fonte: o Autor (2023).

anatomia e de Jreije *et al.* (2021), que utilizaram este método para gerar uma capa sobre o rosto do paciente para melhorar a distribuição de dose de radiação em tumores superficiais.

#### 2.2.1 Processo de tomografia computadorizada

O advento da tomografia computadorizada (TC) é considerado uma das grandes inovações no campo da radiologia. É uma técnica de imagens por secção que permite melhor percepção da área a ser avaliada, e por consequência, melhor diagnóstico e controle de tratamento. O desenvolvimento desta tecnologia é atribuído a Godfrey Hounsfield, que na década de 1970, juntamente com Allan Cormack, desenvolveu o primeiro tomógrafo. Em sua homenagem a escala de medição dos materiais em relação à detecção leva seu nome: *Hounsfield unit* (HU) (Freitas, 2014).

A TC é um procedimento de diagnóstico não invasivo que utiliza varredura com feixe de raios X para formação da imagem dos tecidos do corpo humano. Nos equipamentos modernos, o procedimento é realizado com a emissão de raios X rotacionada ao redor do paciente; a captura é realizada por uma unidade de escaneamento composta por 4 até mais de 64 sensores (conforme o equipamento). Os sensores coletam estas projeções radiográficas em diferentes ângulos e enviam os dados ao sistema computacional que converte em imagens (fatias bidimensionais) (Manual MSD, 2021; STAR, 2022).

No decorrer dos anos houve diversas evoluções no equipamento, chegando à geração atual (múltiplos detectores) com sistema de captura das imagens através da movimentação em espiral (obtida da união dos movimentos da mesa e da unidade de escaneamento), associado a técnicas de escaneamento (simples, dupla ou múltiplas fatias), de acordo com a resolução e modelo do equipamento (Freitas, 2014; Siemens, 2021).

A TC é uma técnica volumétrica, ou seja, que permite observar uma estrutura tridimensionalmente. As imagens são geradas por raios X que, por sua vez, atravessam os tecidos e são captados por receptores que codificam as informações recebidas pelo TC e enviam para um computador interligado, transformando essas informações em imagens. A TC pode fornecer cortes axiais, coronais e sagitais referentes a uma região de interesse. A partir desses cortes se obtêm reconstruções multiplanares sem a necessidade de novo exame (Fenyo-Pereira, 2013). A Figura 2.4 pode-se observar os planos de uma tomografia e dois exemplos de reconstrução que podem ser realizados com este tipo de processo. Já a Figura 2.5 apresenta de forma ilustrativa os componentes e o sistema de leitura dos tomógrafos atuais (quarta geração com escaneamento múltiplo).



Figura 2.4 - Identificação dos eixos de leitura do tomógrafo e a reconstrução do modelo tridimensional

Fonte: Adaptado de Freitas (2014).

Figura 2.5 - Processo de leitura em tomógrafo computadorizado moderno



Fonte: Adaptado de Freitas (2014) e Siemens (2021, 2022).

A TC é um dos mais importantes métodos de diagnóstico por imagens, utilizando cortes sem sobreposições e com melhor contraste dos tecidos do que as radiografías convencionais. Permite a observação da topografía na área de interesse e melhor visualização de regiões de tecido mole (Freitas, 2014).

#### 2.2.2 Os materiais e a atenuação de massa em raios X

As propriedades radiológicas de um material são dependentes da energia da radiação que incide sobre ele. Assim, o material pode simular um tecido em determinada faixa de energia, mas diferenciar das demais. Para avaliar a equivalência de tecido, utiliza-se o coeficiente de atenuação de massa, que fornece a quantidade de energia depositada no tecido de interesse (Darling *et al.*, 2022; Villani, 2021). Essa atenuação (mostrada na Equação (1)) é descrita como um feixe de fótons com intensidade incidente ( $I_0$ ) que penetra em um material de espessura (x) e densidade ( $\rho$ ), com intensidade (I), onde  $\mu$  é o coeficiente de atenuação linear do material.

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\frac{\mu}{\rho}x} \tag{1}$$

Para um material composto, o coeficiente de atenuação de massa total,  $\mu/\rho$ , mostrado na Equação (2), pode ser calculado como a soma dos coeficientes de atenuação de massa dos constituintes atômicos, onde  $w_i$  é a fração de peso do i-ésimo constituinte.

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_{i} w_{i} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{i} \tag{2}$$

Os coeficientes de atenuação de massa total dos filamentos compostos são simulados na energia média do fóton do sistema de tomografia computadorizada (TC). Uma energia média de fótons de 66 keV foi usada com base no potencial do tubo de raios X de 120 kV aplicado para geração de imagens neste estudo (Huda, Scalzetti, Levin, 2000).

Usando cálculos de densidade, baseados na fração dos constituintes dos filamentos, o contraste na TC é calculado, em HU, pela Equação (3) (Darling *et al.*, 2022; Villani, 2021).

$$HU_f = 1000 \, \frac{\mu - \mu_w}{\mu_w - \mu_a} \tag{3}$$

onde  $\mu_w$  e  $\mu_a$  são os coeficientes de atenuação linear da água e do ar, respectivamente. A influência das porcentagens de preenchimento no contraste nas TC das amostras e modelos,  $HU_M$ , é calculada pela Equação (4).

$$HU_M = f_t HU_f + (1 - f_t) HU_a \tag{4}$$

onde  $HU_f$  é o contraste do filamento na CT,  $HU_a$  é o contraste da TC ou ar e  $f_t$  é a fração volumétrica média do filamento, em três camadas repetidas de preenchimento.

Baseados em estudos de Hubbell (1982) e que foi ampliado por Seltzer (1993), o *National Institute of Standards and Technology – NIST*, desenvolveu tabelas e gráficos do coeficiente de atenuação da massa do fóton e do coeficiente de absorção de energia da massa para todos os elementos de Z = 1 a 92 e para 48 compostos e misturas de interesse radiológico (Hubell; Seltzer, 2004). As tabelas cobrem varreduras de energia de 1 keV a 20 MeV. A detecção realizada em cada sensor do TC dependerá de cada tecido humano, já que os tecidos atenuam a passagem do feixe com diferentes intensidades.

Através do relatório número 44 do ICRU (*International Commission on Radiation Units* & *Measurements*) (ICRU, 1989) é possível determinar os coeficientes de atenuação de diversos tecidos humanos e compará-los com substitutos para dosimetria e medições de radiação (ICRU, 1989). A Figura 2.6 apresenta a atenuação de massa para tecidos humanos na região de utilização de tomógrafos médicos e odontológicos.



Figura 2.6 - Atenuação de massa para tecidos humanos

O trabalho de Hounsfield, que decodificou o coeficiente de absorção de cada estrutura para feixes de raios X de 120 kV, resultou na elaboração de uma escala de cores, utilizada até os dias de hoje (Escala Hounsfield). A unidade Hounsfield (HU) é uma unidade adimensional usada em tomografia computadorizada (TC) para expressar números de TC de forma padronizada. Esta escala varia da cor preta (-1000 HU), que corresponde ao ar, passando por diversas tonalidades de cinza. A água corresponde a 0 HU até finalizar em branco com +1000 HU, correspondente aos ossos ou tecidos calcificados (Bell; Greenway, 2015; Fenyo-Pereira, 2013). A Figura 2.7 apresenta os índices de HU baseado na classificação utilizada pelo programa de reconstrução InVesalius, que foi desenvolvido pelo CTI Renato Archer e é amplamente utilizado em pesquisas, por permitir a reconstrução de tomografias e ressonâncias, gerando modelos tridimensionais.

Fonte: Adaptado de NIST (2022).

O contraste da imagem é uma função do número atômico efetivo (Z) do objeto sendo visualizado em um tomógrafo, com materiais de alto Z (por exemplo, iodo) sendo afetados em maior extensão do que materiais de baixo Z (por exemplo, músculo) (Huda, Scalzetti, Levin, 2000).





Fonte: Adaptado de Invesalius (2022).

A pesquisa de Huda *et al.* (2000) mostra que as energias representativas dos fótons variam de acordo com o potencial utilizado no tubo de raios X. Para potenciais de 80 kVp, 100 kVp, 120 kVp e 140 kVp foram observadas energias representativas de 52 keV, 60 keV, 66 keV e 72 keV, respectivamente. Os dados também mostram que a atenuação de massa para ossos diminui com o aumento do potencial do tubo de raios X (1570, 1250, 1080 e 950 HU, respectivamente). Outro dado interessante é a diferença de atenuação entre diferentes pesos dos pacientes estudados. Os dados acima são relativos a um paciente de 70 kg.

Shin *et al.* (2017) mediram a HU de 16 filamentos utilizados em simuladores nas faixas de 80, 100, 120 e 140 kV, resultando em variações de HU entre -61,4 (100 kV) e 345 (80 kV). Esses dados indicam que a seleção de materiais poliméricos puros utilizados em filamentos são adequados para atenuação de gordura e tecido mole. Além disso, demonstram ineficiência na reprodução de imagem de componentes que imitem tecido ósseo em tomografia computadorizada e radiografias convencionais (necessitam que os materiais tenham maior radiopacidade). A Figura 2.8 compara os tecidos moles e duros perante os dois polímeros mais utilizados em impressão 3D, PLA e ABS.



Figura 2.8 - Atenuação de massa para tecidos humanos em comparação com os polímeros PLA e ABS

A introdução de vazios na impressão 3D também contribui para alteração do contraste nas imagens, como mostrado no trabalho de Darling *et al.* (2022), que variou o preenchimento (*infill*) das amostras entre 30 e 90 % encontrando valores de 400 e 1200 HU, respectivamente, em amostras de ABS com adição de óxido de bismuto.

#### 2.3 Simuladores antropomórficos (phantoms)

A MA evoluiu nos últimos anos e tem apresentado um potencial para o desenvolvimento de simuladores antropomórficos personalizados (dispositivos médicos que representam os tecidos do corpo humano em diversos estudos e procedimentos). As tecnologias de impressão 3D podem auxiliar no desenvolvimento rápido, com custo relativamente baixo de simuladores que são úteis na geração de imagens ou ensaios de dosimetria. A necessidade de simuladores mais realistas já é uma necessidade (Filippou; Tsoumpas, 2018). O surgimento de imagens multimodais aumenta a necessidade de *phantoms* que podem ser escaneados usando diferentes modalidades de imagem (TC, RM, PET, SPECT e Ultrasom) (Filippou; Tsoumpas, 2018).

Na área médica, simuladores antropomórficos (*phantoms*) são modelos utilizados na geração de imagens médicas, preparação cirúrgica, entre outras atividades. A possibilidade de imprimir simuladores customizados levou alguns autores a explorar aplicações dos simuladores a fim de imitar tecidos humanos específicos (Parthasarathy *et al.*, 2020). No entanto, muitos dos materiais para impressão 3D disponíveis hoje não produzem sinais satisfatórios em análises realizadas em TC. *Phantoms* que imitam as propriedades do tecido biológico e, portanto, podem fornecer um ambiente de imagem clinicamente mais realista são de interesse médico

Fonte: Adaptado de NIST (2022).
(Shrinithiish; Srinath; Andrews, 2018). O desenvolvimento de simuladores antropomórficos, que podem imitar o osso cortical humano, é interessante na avaliação qualitativa e quantitativa da imagem (Rai *et al.*, 2018).

Os simuladores comerciais são utilizados por diversos pesquisadores e radiologistas para validar sistemas de imagem. No entanto, esses simuladores têm limitações: a geometria complexa e a estrutura do corpo humano não podem ser completamente replicadas e são relativamente caros. Alguns simuladores comerciais não têm estruturas realistas e, portanto, a avaliação de métodos e sistemas de imagem é frequentemente limitada no seu uso (Filippou; Tsoumpas, 2018).

Na oncologia, o objetivo do tratamento por radioterapia é fornecer uma dose letal de radiação a um alvo, evitando o tecido saudável no entorno, porém a radiação ionizante também danifica os tecidos vivos. A dosimetria de radiação é o ramo da física médica que trata de garantir que a dose de radiação designada seja de fato administrada com precisão. Os testes de dosimetria têm como objetivo: 1) garantir a dose de radiação correta; 2) garantir a precisão geométrica. A ICRU define que o objetivo da dosimetria clínica é "planejar e fornecer um padrão de dosagem com a maior precisão possível e com uma incerteza inferior a 5 %" (Leary *et al.*, 2015).

Para compatibilizar a radiação necessária com as propriedades geométricas, vários tipos de simuladores estão disponíveis comercialmente, que variam de simples recipientes de materiais homogêneos até modelos multimateriais complexos que replicam os parâmetros geométricos e as propriedades de atenuação de radiação. Na radioterapia, é importante que os simuladores ofereçam contraste radiológico para avaliação das capacidades de detecção de imagem e detalhes geométricos distintos (personalizados) de um paciente humano, sendo ideais para verificação de procedimentos que, normalmente, são bastante caros (Leary *et al.*, 2015).

O uso de fontes de radioisótopos são métodos não invasivos e mais comuns para destruir as células cancerígenas de um paciente. No entanto, uma dose de radiação mal calculada pode afetar o processo de cicatrização. Doses ideais podem ser calculadas durante o planejamento do tratamento por meio de objetos de teste chamados *phantoms*. Atualmente, os *phantoms* antropomórficos disponíveis comercialmente são fabricados, principalmente, com polimetilmetacrilato (PMMA), ou materiais cerâmicos, utilizando métodos convencionais. No entanto, apesar de ser bastante caro, sua construção genérica pode se desviar muito da anatomia real de cada paciente específico, resultando em distorções, se usado para verificação de doses (Okkalidis; Marinakis, 2020). Recentemente, essa desvantagem tem sido tratada com o uso da tecnologia de MA, que avança rapidamente em muitos campos da medicina aplicada, como: a construção de próteses, o desenvolvimento de *scaffolds* para cultura de tecidos e a preparação de procedimentos cirúrgicos (Okkalidis; Marinakis, 2020).

Existem oportunidades significativas para a melhoria dos procedimentos de radioterapia pelo desenvolvimento de simuladores antropomórficos personalizados para treinamento, dosimetria e pesquisa clínica. A MA permite a fabricação de simuladores personalizados, no entanto, existem desafios técnicos, como a falta de materiais adequados para imitar as propriedades de interação de radiação com os tecidos humanos (Leary *et al.*, 2015).

Nesta aplicação, as tecnologias de impressão 3D são melhores do que os processos de fabricação tradicionais (não necessitam ferramentas específicas de corte), sendo métodos mais eficazes, rápidos, de alta fidelidade ao paciente e de baixo custo para a produção de simuladores. Modelos médicos impressos em 3D e fabricados a partir de dados de TC, RM ou ecocardiografia oferecem manipulação tátil e direta, além de uma compreensão abrangente da anatomia de um paciente e suas patologias subjacentes (Shrinithiish; Srinath; Andrews, 2018).

Almeida *et al.* (2021) utilizaram filamentos de ABS aditivados com BaSO<sub>4</sub> (sulfato de bário), desenvolvidos no IPEN (Instituto de Pesquisa em Energéticas e Nucleares) que possuem propriedades de atenuação aumentadas significativamente em relação ao ABS, PLA e PMMA puros e são equivalentes aos tecidos ósseos nos feixes estudados.

Diferentes tecidos ósseos podem ser simulados com uso de diferentes percentuais de preenchimento (*infill*) no modelo impresso. O simulador desenvolvido por Villani (2021) apresenta todas as características desejáveis para aplicações em proteção radiológica e dosimetria, utilizando detectores termoluminescentes opticamente estimulada (TL/OSL), medições de radioisótopos incorporados na tireoide (tanto contadores de contaminação, quanto detectores de medicina nuclear) e treinamento de técnicas de aquisição de imagens por raios X.

Savi *et al.* (2022) relataram que o ácido polilático (PLA) com adição de cobre atingiu o valor máximo em torno de 330 HU, que corresponde apenas aos limites baixos da cortical óssea, sendo insuficiente para representar a dentina (1600 HU – 2400 HU) e o esmalte dos dentes (acima de 2500 HU).

A literatura e a prática constatam que um valor ósseo cortical de aproximadamente 350 HU é encontrado apenas em alguns ossos, como as vértebras. Os ossos longos, como fêmur, úmero ou ossos da calota craniana, apresentam valores acima de 800 HU, chegando até a 1600 HU (Savi *et al.*, 2022).

A Tabela 2.2 apresenta um resumo dos principais tipos de tecidos e sua equivalência em leituras com diferentes intensidades nos tubos de raios X (expressa em HU).

Tecido (ICRU)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	80 kV	100 kV	120 kV	140 kV
Água	1,00	0	0	0	0
Tecido adiposo	0,95	-95	-82	-75	-70
Músculo	1,05	45	44	43	42
Pele	1,09	71	73	74	75
Cérebro	1,04	40	39	38	37
Seios	1,02	-9	-3	1	3
Lente ocular	1,07	45	48	49	50
Sangue	1,06	60	58	56	55
Gl Tract (intestino)	1,03	22	23	23	23
Coração (preenchido)	1,06	60	58	56	55
Rim	1,05	45	44	44	43
Fígado	1,06	56	54	53	53
Baço	1,06	57	56	54	54
Testículo	1,04	37	36	36	35
Tireoide	1,05	112	93	80	73
Pulmão (vazio)	1,05	48	46	45	44
Pulmão (inflado)	0,26	-740	-741	-741	-742
Lymph	1,03	31	29	29	28
Ovário	1,05	48	47	46	45
Pâncreas	1,04	31	32	32	32
Esqueleto (cartilagem)	1,10	116	107	101	98
Esqueleto (amarelo estreito)	0,98	-70	-55	-47	-42
Esqueleto (vermelho estreito)	1,03	4	10	12	14
Esqueleto (esponjoso)	1,18	392	325	283	258
Esqueleto (fêmur)	1,33	762	627	544	495
Esqueleto (osso cortical e mandíbula)	1,68	1516	1253	1092	998
Ar	0,0	-1000	-1000	-1000	-1000

Tabela 2.2 - Tabela de equivalência de tecidos versus tensão da fonte de raios X

Fonte: QRM [S. d.].

A Tabela 2.3 apresenta um resumo de trabalhos que tentam reproduzir tecidos humanos para diferentes aplicações e com diferentes processos de MA. Também uma breve explicação do processo de MA, dos métodos de geração e da aplicação em cada trabalho.

Diante das informações apresentadas nesta revisão de literatura, pode-se observar que muitos estudos são realizados com polímeros puros e, que não oferecem propriedades similares aos tecidos humanos. Outro fator interessante é que para imitação de vários tipos de tecidos são necessários vários materiais para possibilitar o cobrimento de todas as variações de intensidades de tecidos humanos diferentes. Em outras palavras, o objetivo do trabalho está alinhado em completar essa lacuna por materiais com diferentes intensidades (HU), gerando mais possibilidades de aplicações.

Tecido	Material utilizado	Descricão do Método / Impressora		Referência
aplicado			10143	NGIGI GIICIA
Tecido mole	Mix-D (parafina, polietileno, óxido de magnésio e dióxido de titânio)	Ossos reais mergulhados na mistura a 105 °C para recobrir o material ósseo.	Parafina 42-44, Polictileno (cera) da Sigma- Aldrich cód. 42772 e mais os óxidos.	(Oenning <i>et al.</i> , 2018)
Tecido vascular	Polímeros foto polimerizáveis diferentes formulados para impressão 3D: TangoPlus FLX930 e HeartPrint Flex.	Os modelos TangoPlus foram impressos com uma impressora 3D Objet500 Connex. Os outros modelos foram impressos usando o serviço de impressão 3D HeartPrint da Materialise.	Os modelos foram comparados com um modelo confeccionado através do processo de fundição.	(Cloonan <i>et al.</i> , 2014)
Crânio	O ABSplus (Stratasys, Eden Prairie, MN).	O simulador de cabeça foi construído usando o método de modelagem de deposição fundida (FDM) com uma impressora Dimension 1200 Series SST (Stratasys, Eden Prairie, MN).	O <i>phantom</i> foi construído de maneira bipartida, maciça e apenas com as cavidades oral e nasal abertas.	(Yea <i>et al.</i> , 2017)
Osso compacto	Acrilonitrila butadieno estireno (ABS)/negro de fumo (CB) com frações volumétricas de 10 % e 20 % CB (referidas como ABS/CB10% e ABS/CB 20%).	O modelo do crânio foi criado usando a impressora 3D de bico duplo (Makerbot Replicator 2X, Makerbot, EUA). Um bico imprimiu a casca (osso compacto) e o outro bico imprimiu simultaneamente o preenchimento. Amostras cúbicas (20 mm x 20 mm x 20 mm) foram impressas para medições de resistividade.	Foi investigada a resistividade da mistura de ABS/CB10% e ABS/CB20% com diferentes proporções na frequência de 1 kHz. Quatro modelos de tecido (couro cabeludo, crânio, LCR e parênquima cerebral) foram combinados para formar um <i>phantom</i> de cabeça completo.	(Zhang <i>et al.</i> , 2017)
Cabeça <i>phantom</i>	Resina para estereolitografia (SLA) (DSM Somos WaterShed XC 11122, IL, EUA).	O <i>phantom</i> foi impresso com a impressora 3D Stratasys (Stratasys, MN, EUA). Uma combinação de adesivo epóxi (DP100 Plus Clear, 3 M Scotch-Weld, MN, EUA), travas, espuma de borracha de silicone e parafusos e porcas de nylon.	Artigo cita que outros estudos usaram vários materiais diferentes, como: policarbonato, acrilonitrila butadieno estireno, poliácido lático e material de sinterização seletiva a laser (SLS).	(Wood; Martins; Ibrahim, 2019)

# **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste Capítulo, será descrito como o procedimento experimental foi definido, planejado e realizado, os equipamentos e materiais que foram utilizados na obtenção das amostras de estudo, e quais os métodos e técnicas adotadas para a caracterização destas amostras. A Figura 3.1 apresenta um fluxograma da parte experimental da pesquisa.





Fonte: O Autor (2022).

#### 3.1 Materiais

Na confecção dos filamentos desenvolvidos neste trabalho foram utilizados os materiais listados abaixo:

a) Acrilonitrila butadieno estireno (ABS, Terluran GP35 natural, Ineos Styrolution), *pellets* com densidade de 1,04 g/cm<sup>3</sup> e fluidez de 34 g/10 min (220 °C/10 kg). Este material é um copolímero formado por 39 % de monômeros de acrilonitrila, 16 % de monômeros de butadieno e 45 % de monômero de estireno. Este polímero foi escolhido por ter fluidez similar a cinco fornecedores de filamentos de ABS puro.

b) Poliácido lático (PLA, Biopolymer 3D850 natural, Ingeo), com temperatura de impressão de 190 °C à 230 °C, temperatura de fusão de 210 °C e densidade de 1,24 g/cm<sup>3</sup> e fluidez entre 7 e 9 g/10 min (210 °C/2,16 kg)

c) Pó de osso bovino (Sander Ltda.), calcinado a 1000 °C para eliminação de resíduos e gorduras, gerando o composto hidroxiapatita natural (HAn). Tamanho médio da partícula de 48  $\mu$ m. A hidroxiapatita é a cerâmica mais estável e menos solúvel entre os fosfatos de cálcio (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>).

d) Alumina (A-1000SG (99,8 %), Almatis), com tamanho médio de partícula (d50) de 0,55  $\mu$ m, área superficial do pó de 7,2 m<sup>2</sup>/g e densidade de 3,93 g/cm<sup>3</sup> (dados do fabricante).

e) Zircônia aditivada com 3 %mol de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (TZ-3YS, Tosoh, Japão), com tamanho médio de partícula 0,59  $\mu$ m (monomodal), área superficial do pó de 7,2 m<sup>2</sup>/g e densidade sinterizada de 6,05 g/cm<sup>3</sup>.

f) Carbonato básico de bismuto (III) (produto 278947, Sigma-Aldrich), com peso molar de 509,97 g/mol e densidade de 6.86 g/cm<sup>3</sup>, com tamanho médio de partícula 14 μm.

g) Ácido esteárico (AE, Synth), pó com densidade entre 0,85 e 0,9 g/cm<sup>3</sup>.

 h) Cera de carnaúba (CC, Simoquímica - Caxias do Sul), pó com densidade entre 0,990 e 0,999 g/cm<sup>3</sup>.

# 3.2 Material de impressão / Impressora / Preparação de amostras

3.2.1 Material de impressão (filamentos)

O material utilizado para confecção dos filamentos foi processado em uma extrusora dupla-rosca, modelo MH-COR-20-32LAB da empresa MH Equipamentos Ltda., localizada no Laboratório de Polímeros (LPOL-UCS)<sup>1</sup>. Para o ABS, as temperaturas de extrusão do

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Designação atual do laboratório: Laboratório de Materiais (LAMAT)

filamento variaram de 200 a 210 °C, enquanto que para o PLA as temperaturas ficaram entre 190 e 200 °C. Os componentes adicionais foram misturados previamente nas proporções citadas na Tabela 3.1.

As proporções de polímero e carga inorgânica utilizados na fabricação dos filamentos são apresentadas na Tabela 3.1. A base de dados do NIST *Standard Reference Database* (Hubbell; Seltzer, 2004) e o aplicativo XCOM (Berger *et al.*, 2010) foram usados para determinar os percentuais de hidroxiapatita natural (HAn) e alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) necessários para imitar a resposta radiológica dos tecidos moles, enquanto os percentuais de zircônia (ZrO<sub>2</sub>) e carbonato básico de bismuto ((BiO)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) foram usados para representar tecido ósseo cortical.

Compósitos (siglas)	Polímero base (% peso)	Carga (% peso)	Surfactante* (% peso sobre a carga)
7HAn-ABS	93 % ABS	7 % HA	15 % (AE)
22Al2O3-ABS	78 % ABS	22 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15 % (AE)
6ZrO2-ABS	94 % ABS	6 % ZrO <sub>2</sub>	15 % (AE)
10ZrO2-ABS	90 % ABS	10 % ZrO <sub>2</sub>	15 % (AE)
4Bi2O2CO3-ABS	96 % ABS	4 % (BiO) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	25 % (AE)
5Bi2O2CO3-ABS	95 % ABS	5 % (BiO) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	25 % (CC)
5HAn-PLA	95 % PLA	5 % HA	15 % (AE)
15Al2O3-PLA	85 % PLA	15 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15 % (AE)
5ZrO2-PLA	95 % PLA	5 % ZrO <sub>2</sub>	15 % (AE)
6ZrO2-PLA	94 % PLA	6 % ZrO <sub>2</sub>	15 % (AE)

Tabela 3.1 - Misturas utilizadas na confecção dos filamentos

\*AE= ácido esteárico, CC= cera de carnaúba

Cabe citar que as amostras de PLA com carbonato básico de bismuto, foram descartadas, pois não foi possível obter um filamento cilíndrico, e em condições de utilização para impressão 3D das amostras. Os gráficos da Figura 3.2 demonstram os percentuais em relação aos limites de tecido macio e tecido ósseo cortical.

Os filamentos, mostrados na Figura 3.3, foram confeccionados mantendo um diâmetro médio de 1,75±0,2 mm e utilizados para as impressões 3D dos corpos de prova, e também, para as demais análises citadas a seguir.

A descrição da fase de preparação das amostras, com breve descrição de fatores que deram errado no trabalho pode ser verificado no Anexo A. Algumas das escolhas de materiais e etapas do processo foram delimitadas por erros que aconteceram na fase inicial do trabalho.



# Figura 3.2 - Gráficos de atenuação de massa para cada mistura comparado aos tecidos macio e ósseo

Fonte: O Autor (2022).



Figura 3.3 - Amostras de alguns filamentos produzidos com diferentes pós cerâmicos

Fonte: O Autor (2022).

## 3.2.2 Impressão 3D

A impressora 3D utilizada para os corpos de prova e placas para testes radiológicos foi uma Anycubic, modelo i3 Mega S com extrusor único (Figura 3.4a), mesa com aquecimento e capacidade de impressão de 210 x 210 x 205 mm. Foi utilizado um bico com furo de Ø 0,4 mm.

Todas as amostras foram impressas com preenchimento interno (*infill*) de 100 %. Para as amostras em que o polímero base é ABS a temperatura do bico foi de 240 °C e a mesa com 100 °C. Para as amostras em que o polímero base é PLA a temperatura do bico foi de 200 °C e a mesa com 50 °C.

Para impressão 3D dos *phantoms*, foi utilizada uma impressora Gtmax, modelo Core A1 dual, com extrusor duplo (Figura 3.4b), mesa com aquecimento e capacidade de impressão de 300 (C) x 200 (L) x 300 (A) mm. Foram utilizados dois bicos com furo de Ø 0,4 mm. Um bico para imprimir material imitando tecido macio e outro para imitar tecido ósseo

Nas configurações de impressão foi utilizada a temperatura de 240 °C no bico e 105 °C na mesa, altura de camada de 0,3 mm, três camadas nas laterais, preenchimento de 50 % para tecido macio e 100 % para tecido ósseo. As temperaturas escolhidas seguiram padrões estabelecidos para material ABS puro, uma vez que, os dados reológicos ficaram parecidos.

Figura 3.4 - Impressoras 3D utilizadas neste trabalho. a) Anycubic i3 Mega e; b) GTMax Core A1 Dual



Fonte: O Autor (2022).

# 3.2.3 Preparação dos corpos de prova para impressão por FFF

Para os ensaios de resistência mecânica foram impressos corpos de prova seguindo a norma ASTM D638-22, tipo V (ASTM, 2022). Foram impressos cinco corpos de prova de cada mistura e ensaiados a uma velocidade de 10 mm/min, conforme consta na norma. Os ensaios foram realizados sem o uso de extensômetros. A Figura 3.5a apresenta os corpos de prova antes do ensaio.



Figura 3.5 - Corpos de prova a) antes do ensaio e b) placas impressas

Fonte: O Autor (2022).

Para a caracterização radiológica das misturas foram confeccionadas placas de 30 mm (largura) x 30 mm (comprimento) x 10 mm (altura) para cada uma das misturas. A Figura 3.5b mostra os corpos de prova impressos.

#### 3.3 Caracterização dos filamentos

As medidas de reologia e de análise térmica dos filamentos foram realizadas para determinar a necessidade de alterar as configurações de temperatura utilizadas para impressão em relação aos materiais poliméricos puros.

#### 3.3.1 Análise térmica

As medidas de termogravimetria (TGA) foram realizadas em um equipamento Shimadzu TGA-50, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de oxigênio, de 20 °C até 600 °C (fluxo de gás 63 mL/min), no Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul – (LPOL-UCS).

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada em um equipamento da marca Perkin Elmer, modelo DSC6000, do Laboratório de Caracterização de Materiais Poliméricos do Instituto Federal do Rio Grande do Sul, campus Caxias do Sul. Para as amostras baseadas em PLA foi realizado apenas um aquecimento de 30 a 300 °C, com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, em atmosfera de nitrogênio (tipo 5, 99,9 % de pureza) a um fluxo de 20 ml/min. Já para as amostras baseadas em ABS foram realizadas duas rampas (corridas) de aquecimento de 30 a 200 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de nitrogênio (tipo 5, 99,9 % de pureza) a um fluxo de 20 ml/min. Já para as amostras baseadas em ABS foram realizadas duas rampas (corridas) de aquecimento de 30 a 200 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de nitrogênio (tipo 5, 99,9 % de pureza) a um fluxo de 20 ml/min, conforme recomendado pelo *Handbook DSC on Polymers* (Kaiser *et al.*, 2015).

## 3.3.2 Reometria Capilar

A reometria capilar foi escolhida por ser uma ferramenta adequada para determinar o comportamento no processamento por FFF devido à semelhança com o bocal das impressoras (Venkataraman *et al.*, 1999, 2000 *apud* Cano *et al.*, 2019).

Os ensaios de reologia das misturas foram realizados em um reômetro capilar, da marca Instron<sup>®</sup> da Série CEAST SmartRHEO SR20 (20 kN), do Laboratório de Caracterização de Materiais Poliméricos do Instituto Federal do Rio Grande do Sul, campus Caxias do Sul. Para esta análise foi utilizada uma matriz com orifício (D) de Ø 1 mm e uma relação L/D de 10. O tubo de alimentação do equipamento tem Ø 16 mm.

As amostras com polímero base de ABS foram analisadas em 220 °C e as com polímero base de PLA em 180 °C. Após o carregamento do material de cada amostra no tubo

do reômetro, foram aguardados 300 segundos para permitir uma equalização térmica antes de iniciar o ensaio. Todas as amostras foram testadas nas taxas de cisalhamento aparente de 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1.000, 2.000, 5.000 e  $10.000 \text{ s}^{-1}$ .

#### 3.3.3 Densidade

As amostras de filamentos foram caracterizadas pelo método de picnometria a gás e, para isso, foram utilizadas pequenas amostras. Para os ensaios foi utilizada atmosfera de nitrogênio. O equipamento utilizado foi picnômetro, marca Quantachrome, modelo Ultrapyc 1200e (LPOL) que realizou 9 medições e considerou para a média final os cinco últimos resultados.

A densidade (*bulk*) das amostras foi calculada através do volume das amostras radiológicas impressas e seu peso medido, por uma balança analítica de precisão Shimadzu de 220 g (precisão de 0,0001 g), do Laboratório de Caracterização de Materiais Poliméricos do Instituto Federal do Rio Grande do Sul, campus Caxias do Sul. A porosidade foi calculada através da comparação entre as duas densidades.

## 3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos filamentos, incluindo defeitos, distribuição de partículas e aglomerados de carga foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), marca Tescan, modelo MIRA3. A análise foi realizada no Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol (LCMIC) da Universidade de Caxias do Sul. A seção transversal das amostras foi obtida através de fratura criogênica (em nitrogênio líquido) dos filamentos, que foram revestidos com ouro através de *sputtering* e, após, as imagens foram obtidas no modo BSE (*backscattering electrons*).

## 3.4 Caracterização mecânica

Os corpos de prova confeccionados conforme citado no item 3.2.3, foram ensaiados em uma máquina de ensaios universal, marca Emic, com célula de carga de 500 kgf do Laboratório de Caracterização de Materiais Poliméricos do Instituto Federal do Rio Grande do Sul, campus Caxias do Sul.

## 3.5 Caracterização radiológica

As medições de intensidade em *Hounsfield Unit* (HU) das placas impressas com cada uma das misturas, foram realizadas no setor de radiologia do Hospital Geral de Caxias do Sul em um tomógrafo da marca GE, modelo Optima CT660 (GE Healthcare), mostrado na Figura 3.6.

Figura 3.6 - Tomógrafo médico do Hospital Geral. a) Placas dos testes com os filamentos e b) *phantoms*. A seta indica o *phantom* de uma criança de 11 anos



Fonte: O Autor (2022).

Para geração das imagens foi utilizado um potencial de 120 kV, com escaneamento helicoidal e fatias de 5 mm. Foi utilizado o protocolo para escaneamento de crânio. As medições de intensidade (HU) foram medidas no *software* do próprio equipamento. Foram realizadas 3 medições em cada amostra em uma área de 50,6  $\pm$  0,1 mm<sup>2</sup>.

### 3.5.1 Phantom pediátrico

Para obtenção do modelo tridimensional do *phantom* foi utilizada uma tomografia computadorizada de uma criança de 11 anos do banco de dados do setor de radiologia do Hospital Geral de Caxias do Sul com aprovação do comitê de ética sob o número CAAE 61704922.0.0000.5341, comprovante 0900386/2022, com o título "Construção de simuladores antropomórficos pediátricos para análise da dose de radiação na glândula tireoide: um estudo com exames de imagem odontológicos".

A caracterização do *phantom* foi realizada por dois equipamentos de tomografia diferente: tomografia computadorizada de feixe cônico (CBCT, utilizada em odontologia) e tomografia computadorizada (utilizada na área médica).

A CBCT foi realizada por um tomógrafo odontológico da marca Instrumentarium, modelo Orthopantomograph OP 300, mostrado na Figura 3.7. O equipamento possui um tubo de raios X com tensão entre 57 e 90 kV e corrente de 4 a 16 mA. Para o escaneamento foi utilizado um potencial de 89 kV.



Figura 3.7 - Esquema e imagem do tomógrafo odontológico de feixe cônico (CBCT)

Fonte: Adaptado do Manual do Fabricante (Instrumentarium, 2022).

A tomografia computadorizada do *phantom* foi realizada no setor de radiologia do Hospital Geral de Caxias do Sul em um tomógrafo da marca GE, modelo Optima CT660 (GE Healthcare) (Figura 3.6b).

Nos próximos capítulos são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir do projeto experimental citado neste capítulo. Os resultados foram subdivididos, pois os compósitos a base de PLA obtiveram resultados distintos em relação aos compósitos com ABS. As análises consideram a produção e caracterização dos filamentos (térmica, reológica e morfológica), e das peças impressas (mecânica e radiológica). Por fim, será demonstrada a confecção e testes do *phantom* pediátrico de uma criança de 11 anos.

# 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO - COMPÓSITOS COM PLA

Neste Capítulo serão apresentadas e discutidas as análises dos filamentos compósitos à base de poliácido lático (PLA) e os resultados encontrados nas peças impressas em 3D.

# 4.1 Filamentos compósitos

#### 4.1.1 Análise térmica

A Figura 4.1 apresenta os resultados da análise termogravimétrica (TGA) realizada nos filamentos compósitos. O início da degradação e as temperaturas de pico estão resumidos na Tabela 4.1. As curvas TGA são caracterizadas por um processo de perda de peso iniciando acima de 300 °C. A decomposição térmica prossegue até cerca de 450 °C, quando todo o material polimérico já foi decomposto, restando um resíduo em torno de 1 % em peso do aditivo cerâmico, evidenciando assim uma razoável homogeneidade na mistura do compósito polímero/cerâmica.

A comparação das temperaturas DSC, mostradas na Figura 4.2, permite concluir que a inclusão da carga não alterou significativamente as temperaturas de transição de fase. Isso permite utilizar as temperaturas do bico de extrusão e na plataforma de construção indicadas pelo fabricante do PLA. A Tabela 4.1 resume as temperaturas obtidas na análise TGA e DSC.

A análise DSC revelou picos bem definidos para a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em torno de 65 °C, o pico exotérmico da temperatura de cristalização a frio ( $T_{cc}$ ) em torno de 102 °C, e o pico de temperatura de fusão ( $T_m$ ) em torno de 179 °C, indicando comportamento semicristalino do PLA conforme estudado por Pereira *et al.* (2019). Esses valores para PLA puro são consistentes com os resultados de caracterização relatados por Santana *et al.* (2018) estudou as temperaturas para variantes naturais e pigmentadas.

No geral, a análise térmica dos compósitos à base de PLA explorados neste estudo indica que a adição de cargas cerâmicas não afetou significativamente as propriedades térmicas do polímero. De fato, as principais características dos resultados de TGA e DSC para os compósitos à base de PLA permaneceram praticamente inalteradas, em comparação com o PLA puro, permitindo assim o uso de temperaturas indicadas pelo fabricante do PLA para impressão 3D usando esses filamentos compósitos. O evento mais significativo aparece no compósito com alumina, onde a presença de um ombro na primeira derivada (DTG) mostra uma característica catalisadora da alumina que antecipa a pico da temperatura de degradação em relação aos demais compósitos. O mesmo efeito catalisador é visto nos dados do ensaio de DSC.



Figura 4.1 - Curvas TGA e DTG de PLA puro e compósitos à base de PLA

Nota: Os gráficos foram plotados verticalmente para facilitar a comparação. A escala no canto inferior direito refere-se à DTG.



Figura 4.2 - Curvas DSC dos compósitos em comparação com PLA puro

Nota: A régua no canto superior esquerdo refere-se à escala de fluxo de calor.

Tabela 4.1 - Resumo das temperaturas de transição dos compósitos, da análise de DSC: transição vítrea ( $T_g$ ), de cristalização ( $T_c$ ), de fusão ( $T_m$ ) e da análise de TGA: *onset* ( $T_{ons}$ ) e pico de degradação ( $T_d$ )

Material/Compósito	Tg	Tc	Tm	Tons	Td
	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
PLA	65,1	102,5	179,2	348,2	372,8
5HAn-PLA	63,7	99,7	178,7	345,4	372,1
15Al2O3-PLA	61,8	87,8	173,1	315,6	358,1
5ZrO2-PLA	64,6	93,0	175,5	338,9	361,3
6ZrO2-PLA	65,5	97,3	176,9	351,2	372,5

# 4.1.2 Reologia capilar

Este trabalho tem a particularidade de não utilizar uma quantidade elevada de carga inorgânica, pois o objetivo final não era a obtenção de uma peça cerâmica, o que dispensou os processos de *debinding* e sinterização. Além disso, no aspecto reológico, se fosse utilizada uma alta carga de sólidos, aumentaria significativamente a viscosidade, dificultando a impressão.

Todos os compósitos apresentaram redução na viscosidade quando comparados com o polímero-base puro (Figura 4.3). Isso ocorre devido à presença do ácido esteárico, conforme já demonstrado no trabalho de Faccio *et al.* (2021), onde a presença deste componente diminuiu a viscosidade, aumentando a fluidez de compósitos de ABS e PLA com alumina.

Aumentar a porcentagem de ácido esteárico, cera de carnaúba ou parafina ajuda a reduzir a viscosidade, conforme demonstrado por Hnatkova *et al.* (2019) e Gorjan *et al.* (2020). A concentração de tensoativo/dispersante, no caso ácido esteárico, afetou significativamente as propriedades reológicas dos compósitos e manteve o comportamento reológico próximo ao do filamento de polímero puro. O compósito com alumina ficou com fluidez mais alta que os demais, isto explica o gotejamento observado na impressão 3D desse material.

A adição de surfactante resolveu o problema relatado por Kim *et al.* (2020), que observou que a viscosidade dos materiais compósitos, no bocal de impressão, era maior do que nos materiais puros, o que poderia aumentar o tamanho dos poros nas camadas intermediárias impressas. Uma alta viscosidade implica em maior risco de bloqueio e maior rigidez do material para evitar a flambagem dos filamentos durante a alimentação (Cano *et al.*, 2019b).



Figura 4.3 - Reologia dos compósitos comparado com o PLA puro

# 4.1.3 Análise morfológica

A adequada homogeneidade da dispersão das partículas nos compósitos é atribuída ao cisalhamento de mistura que ocorre dentro da extrusora dupla rosca, conforme demonstrado no estudo de Hasib *et al.* (2021). Na Figura 4.4 é possível observar que as partículas ficaram bem distribuídas e dispersas, com apenas alguns aglomerados perceptíveis.

Os poros internos existentes nos filamentos são atribuídos ao processo de extrusão. Este defeito não necessariamente irá gerar um defeito na impressão, pois o material será novamente fundido e extrudado na impressora 3D. O ácido esteárico permitiu a interação das partículas inorgânicas com o polímero.

Figura 4.4 - Microscopia eletrônica de varredura da seção dos filamentos baseados em PLA: a) 5HAn-PLA; b) 15Al2O3-PLA; c) 5ZrO2-PLA e; d) 6ZrO2-PLA (ampliação de 300x)



#### 4.2 Análise dos componentes impressos

Após as análises dos filamentos compósitos, foram impressas em 3D peças para testes mecânicos e para a tomografia computadorizada. Baseado nos dados obtidos pela análise de

DSC, a temperatura da plataforma de construção permaneceu abaixo do  $T_g$  do material para evitar o deslizamento das camadas superiores. A temperatura de extrusão do bocal manteve-se acima de  $T_m$  para garantir melhor acabamento e precisão, conforme relatado nos resultados do trabalho de Vanaei *et al.* (2020). A temperatura do bocal de impressão deve estar acima do ponto de fusão para que a ligação entre as camadas seja forte e não comprometa a resistência mecânica das peças, devido à má adesão e posterior quebra, como observado por Cojocaru *et al.* (2022).

Apesar de apresentarem boa fluidez nos testes reológicos, os compósitos não permitiram impressão adequada devido a problemas de entupimento dos bicos e falha das peças impressas, principalmente, com hidroxiapatita e alumina. Os defeitos e dificuldades tornaram necessária a análise de densidade dos componentes impressos em 3D.

Os resultados da porosidade aparente das placas revelaram defeitos de deposição, principalmente na parte interna das peças impressas. A Tabela 4.2 apresenta os resultados da densidade por picnometria gasosa dos filamentos compósitos, e a densidade aparente (*bulk*) das placas impressas. A porosidade na impressão 3D foi obtida ao comparar a densidade do filamento, e a densidade aparente.

Os dados de porosidade são importantes, pois estão relacionados a diversas propriedades/comportamento dos compósitos (Brackett *et al.*, 2022). Como todas as amostras foram programadas para 100 % de preenchimento e a placa impressa com PLA puro apresentou porosidade de apenas 2,61 %, ocorreu excesso de porosidade nas placas impressas com os compósitos, causada por falhas internas durante a deposição dos filamentos. Os valores de porosidade estão entre três e quatro vezes maiores que os encontrados por Brackett *et al.* (2022) que, com 100 % de preenchimento, encontrou porosidade igual a 9 %. Este fator pode estar relacionado ao aumento da velocidade de impressão para preenchimento interno (Geng *et al.* (2019) *apud* Yadav *et al.* (2022)).

Misturas	Cerâmica (% peso)	Filamentos <sup>1</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	Placas impressas <sup>1</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidade <sup>1</sup> (%)
5HAn-PLA	5 % HA	1,173 (9)	0,754 (1)	36,06 (1)
15Al2O3-PLA	15 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,304 (2)	0,861 (1)	33,98 (1)
5ZrO2-PLA	5 % ZrO <sub>2</sub>	1, 267 (6)	0,854 (1)	32,61 (1)
6ZrO2-PLA	6 % ZrO <sub>2</sub>	1, 281 (12)	0,881 (1)	31,22 (1)

Tabela 4.2 - Densidade por picnometria a gás dos filamentos, densidade aparente e porosidade das peças impressas com compósito baseado em PLA

<sup>1</sup>Os valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão nos últimos algarismos significativos.

# 4.2.1 Resistência mecânica

As pesquisas na área de manufatura aditiva, baseadas na impressão em camadas, focam principalmente para melhorar a resistência das peças impressas, que é limitada. Embora os compósitos poliméricos (produzidos por outros processos) exibam propriedades mecânicas superiores aos polímeros puros, as propriedades das peças impressas com material compósito ainda são inferiores (Penumakala; Santo; Thomas, 2020). Isso se deve à baixa tensão de interface das partículas com o polímero e à baixa adesão entre as camadas de impressão.

Como esperado, a presença da carga inorgânica afetou o comportamento mecânico dos compósitos. A tensão de tração máxima e o módulo de elasticidade ficaram abaixo do PLA puro. Este resultado é esperado porque a carga cerâmica é particulada e não interage com as moléculas do polímero. A pesquisa de Akindoyo *et al.* (2018) mostra que a hidroxiapatita aumentou a resistência, mas apenas com o acréscimo de um modificador de impacto, mas a resistência e o módulo de elasticidade diminuíram proporcionalmente à adição. Essa redução está relacionada à inclusão do ácido esteárico. Os resultados da redução da resistência e do módulo de elasticidade (Figura 4.5) também ocorreram na pesquisa de Yi *et al.* (2020), onde havia apenas 2 % de carga com ácido esteárico, e uma redução na tenacidade foi observada com o aumento desta carga. Isso explica porque o compósito com alumina (maior percentual de carga em peso) teve desempenho inferior. As curvas de tensão de ruptura mostram um mecanismo de fratura frágil em todos os compósitos (sem ductilidade) (Figura 4.5). Essas propriedades mecânicas são semelhantes às observadas por Murariu *et al.* (2016) na revisão do PLA com diferentes cargas (com e sem adição de ácido esteárico).

Outro fator que tem grande influência na resistência mecânica são os poros na estrutura impressa (Brackett *et al.*, 2022; Murali; Vakkattil; Parameswaran, 2023). A porosidade se deve aos espaços de ar entre as trilhas elípticas deixadas pelo fluxo de deposição e na acomodação das entre camadas, além de falhas de deposição que foram perceptíveis.





#### 4.2.2 Análise dos resultados da tomografia computadorizada

Na obtenção dos compósitos com PLA estudados neste trabalho foram adicionadas a hidroxiapatita e alumina para imitar tecido macio e zircônia para imitar tecido ósseo. As misturas foram calculadas através do site do NIST (Berger *et al.*, 2010; Hubell; Seltzer, 2004). Através desta análise foi possível verificar se as adições foram eficientes e proporcionaram alguma melhoria. Os resultados das placas testadas, obtidos na tomografia computadorizada, de todas as amostras podem ser consultados no Anexo B.

A hidroxiapatita natural apresentou intensidade média de -399 HU. A alumina apresentou valor médio de -70 HU. Enquanto o valor médio da zircônia foi de 184 HU para 6 %, em peso. Com base nos resultados obtidos em TC, e também dos experimentos com outros percentuais em peso, foi possível determinar que para cada p.p. de zircônia adicionada ao compósito PLA, houve um aumento de cerca de 200 HU. Os resultados para todos os compósitos são mostrados na Figura 4.6, bem como, uma comparação em relação a porosidade.

Em relação ao polímero puro, Solc *et al.* (2018) apresentam resultados significativamente diferentes para diferentes marcas de PLA, variando de -59 a 109 HU. No trabalho de Oh *et al.* (2017), o PLA com preenchimento de 100 % apresentou intensidade média de 36,7 HU. Os resultados encontrados nas literaturas não citam a porosidade real das peças impressas, tornando difícil a comparação. Cabe citar que, configurando 100 % de preenchimento (*infill*), não representa imprimir uma peça sem porosidade. Esta informação é falha em várias das pesquisas consultadas.

De maneira geral, os resultados foram afetados pela introdução de vazios na impressão 3D. Esses vazios contribuíram para uma mudança no contraste das imagens, como mostra o trabalho de Darling *et al.* (2022), que variaram o preenchimento das amostras entre 30 e 90 %, encontrando valores de 400 e 1200 HU, respectivamente, em amostras de ABS com adição de óxido de bismuto.

Na pesquisa de Hong *et al.* (2023), um simulador antropomórfico parcial de tórax foi desenvolvido usando espuma de silicone fundido para simular doenças pulmonares e pulmões. Os ossos e o molde externo foram impressos em 3D, em PLA e ABS, respectivamente. Os valores encontrados nas medições das espumas porosas variaram de -544 a -807 HU. Isso reflete a ação dos espaços com ar nos resultados de intensidade. Essa mesma influência da porosidade foi encontrada por Ricotti *et al.* (2017) para polímeros puros de PLA e ABS. Neste caso, os valores de PLA, escaneados em TC com energia potencial de 50 kV, foram -743 e 88 HU com porosidade de 66 e 19 %, respectivamente.

Para aplicação dos materiais deste trabalho em impressão 3D de *phantoms*, o compósito de hidroxiapatita poderia ser utilizado para impressão de pulmão (-400 a -600 HU), e o composto de alumina para impressão de tecidos gordurosos (-50 a -100 HU). Para a impressão 3D de tecidos duros, como ossos e dentes, é necessário aumentar o percentual em peso da zircônia. Com 6 % em peso, a zircônia chegou muito perto do osso mole (250 a 600 HU, dados de Bazalova *et al.* (2008)).



Figura 4.6 - Intensidade dos compósitos em imagens de tomografia computadorizada

# 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO - COMPÓSITOS COM ABS

Neste Capítulo serão apresentadas e discutidas as análises dos filamentos compósitos à base de acrilonitrila butadieno estireno (ABS), e os resultados encontrados nas peças de teste impressas em 3D.

# 5.1 Filamentos compósitos

## 5.1.1 Análise térmica

As análises termogravimétricas (TGA) apresentam semelhança de comportamento para o ABS puro. Na Figura 5.1, as curvas TGA dos compósitos são comparadas com o ABS puro e mostram estabilidade até temperaturas de *onset* próximo dos 400 °C.

Figura 5.1 - Curvas de TGA e DTG mostrando a perda de massa do ABS puro e dos compósitos baseados em ABS.



Nota: Os gráficos foram plotados verticalmente para facilitar a comparação. A escala no canto inferior direito refere-se a TGA e DTG.

O resíduo resultante do processo de degradação fica razoavelmente dentro de 1 % em peso da carga adicionada nas misturas. Este comportamento é justificado pelas cargas cerâmicas adicionadas ao polímero resistirem às temperaturas ensaiadas (até 600 °C) sem alteração.

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) da amostra com ABS puro mostrada na Figura 5.2 apresenta duas temperaturas de transição vítrea (Tg), na faixa entre 100 e 110 °C é caracterizada a temperatura de transição vítrea dos monômeros de estireno (seta em preto para primeiro aquecimento e seta em vermelho para segundo aquecimento na Figura 5.2) e, na faixa entre 125 e 140 °C, é mostrada temperatura de transição vítrea da acrilonitrila. Já temperatura de transição vítrea do butadieno não aparece, pois, a análise não cobria as temperaturas negativas onde se encontra esta temperatura de transição. Segundo o *"Handbook DSC on Polymers"* (Netzsch) (Kaiser *et al.*, 2015) as transições vítreas não são igualmente visíveis para todos os tipos de ABS. Outro fenômeno é a ocorrência de um evento térmico durante o primeiro aquecimento (seta em verde na Figura 5.2), que não se repete no segundo aquecimento.



Figura 5.2 - Curvas de DSC do ABS puro (2 aquecimentos)

Nas curvas de DSC das misturas com ABS (Figura 5.3) existe um comportamento específico dos polímeros amorfos, que é não exibir pico para a temperatura de fusão (T<sub>m</sub> - *melting temperature*), assim o material fica apenas amolecido (Canevarolo Jr, 2006).

Nas análises das temperaturas, houve pequena alteração das  $T_g$  do primeiro aquecimento para o segundo. Com exceção do compósito com alumina, os demais não apresentaram diferenças térmicas maiores que 2 °C apresentando uma proximidade térmica. O comportamento das curvas de DSC é similar ao trabalho de Weng *et al.* (2016), que demonstrou que o acréscimo de carga alterou a temperatura de transição vítrea devido a alteração da flexibilidade molecular da mistura. Outros trabalhos como Oral *et al.* (2018) e Waheed *et al.* (2019), apresentam dados de DSC com o perfil das temperaturas de transição vítrea semelhantes e, que confirmam os resultados encontrados neste trabalho.



Figura 5.3 - Curvas de DSC dos compósitos comparado com o ABS puro

Nota: A escala no canto superior esquerdo refere-se ao fluxo de calor.

Na Tabela 5.1 é apresentado um resumo das temperaturas de transição dos compósitos com ABS: transição vítrea ( $T_g$ ) do estireno e da acrilonitrila no segundo aquecimento, *onset* ( $T_{ons}$ ) e degradação ( $T_d$ ).

Material/Mistura	Tg	Tg	Tons	$T_d$
	Estireno (°C)	Acrilonitrila (°C)	(°C)	(°C)
ABS	109,2	139,9	405,7	427,9
7HAn-ABS	108,4	138,6	404,5	425,8
22Al2O3-ABS	106,1	131,7	402,8	427,3
6ZrO2-ABS	109,2	138,9	401,6	425,1
10ZrO2-ABS	108,3	137,6	401,7	425,4
4Bi2O2CO3-ABS	108,5	138,7	408,2	432,4
5Bi2O2CO3-ABS	108,5	139,2	404,9	424,1

Tabela 5.1 - Resumo das temperaturas de transição dos compósitos, da análise de DSC: transição vítrea ( $T_g$ ), e da análise de TGA: *onset* ( $T_{ons}$ ) e pico de degradação ( $T_d$ )

#### 5.1.2 Reologia capilar

Como no caso do compósito com PLA, este trabalho também apresenta a particularidade de não utilizar uma alta fração de carga sólida, pois como foi dito anteriormente, o objetivo final não é obter uma peça exclusivamente cerâmica. Isto dispensa os processos de eliminação do veículo orgânico e sinterização, além de facilitar o aspecto reológico, pois alta carga de sólido provoca um grande aumento da viscosidade.

Todas as misturas apresentaram redução na viscosidade em relação ao ABS puro, sendo similar aos resultados encontrados por Calafel *et al.* (2020) e Smirnov *et al.* (2021), que são mostrados na Figura 5.3. Isso ocorreu devido a adição de ácido esteárico e da cera de carnaúba (atuam como surfactante/dispersante), como citado por (Hnatkova *et al.* (2019) e Gorjan *et al.* (2020), e demonstrado no trabalho de Faccio *et al.* (2021), em que a presença de ácido esteárico diminuiu a viscosidade, aumentando a fluidez de misturas de ABS com alumina. O aumento percentual de surfactante/dispersante de 15 para 25 % nos compósitos com carbonato básico de bismuto foi necessário para facilitar a produção de um filamento com geometria cilíndrica adequada, pois aumento do percentual auxilia na redução da viscosidade. A cera de carnaúba (um produto nacional de origem natural) agiu da mesma forma que o ácido esteárico, permitindo boa facilidade de extrusão e confecção de um filamento adequado para o processo de FFF.

A viscosidade do compósito diminui com taxas de cisalhamento mais elevadas, permitindo o processamento e mantendo a forma após o processo. O controle da viscosidade mostrou-se importante, pois uma alta viscosidade implica em maior risco de entupimento e maior rigidez do filamento, que pode causar quebra ou escorregamento nos rolos de alimentação, além disso, a viscosidade diminuiu com o aumento da taxa de cisalhamento, conforme relatado nos trabalhos de Cano *et al.* (2019a) e Weingarten *et al.* (2019).





### 5.1.3 Análise morfológica

A mistura das partículas no filamento se deve ao cisalhamento que ocorre dentro da extrusora dupla rosca, como demonstrado no trabalho de Hasib *et al.* (2021). A Figura 5.5, mostra que os filamentos com hidroxiapatita e alumina apresentaram bolhas internas, enquanto os filamentos com zircônia e carbonato básico de bismuto não apresentaram vazios. Estes vazios não necessariamente gerarão defeitos, pois os filamentos são novamente fundidos e extrusados na impressora 3D.

Figura 5.5 - Microscopia eletrônica de varredura da seção dos filamentos baseados em ABS. a) 7HAn-ABS; b) 22Al2O3-ABS; c) 6ZrO2-ABS; d) 10ZrO2-ABS; e) 4Bi2O2CO3-ABS e; f) 5Bi2O2CO3-ABS (ampliação de 300x)



# 5.2 Modelos impressos com os compósitos

As análises térmicas dos filamentos compósitos determinaram a escolha das temperaturas de impressão. A temperatura da plataforma de construção permaneceu abaixo do  $T_g$  dos compósitos para evitar o deslizamento das camadas superiores. A temperatura de extrusão do bocal manteve-se na faixa recomendada pelo fabricante do ABS puro para garantir melhor acabamento e precisão, conforme recomendado nos resultados do trabalho de Vanaei *et al.* (2020).

As dificuldades de impressão de alguns compósitos, aliados a defeitos de preenchimento e baixo rendimento na tomografia, tornaram necessária a análise de densidade dos componentes impressos. As densidades encontradas nos testes de picnometria a gás dos filamentos são apresentadas na Tabela 5.2, e estes dados são comparados com a densidade aparente das placas impressas e a porosidade calculada a partir das densidades.

Polímero/compósito (siglas)	Densidade dos filamentos (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade das placas impressas (g/cm³)	Porosidade (%)
ABS	1,05 (1)	0,89 (1)	14,86 (1)
7HAn	1,019 (5)	0,73 (1)	28,09 (1)
22A12O3	1,075 (6)	0,58 (1)	46,23 (1)
6ZrO2	1,043 (5)	0,94 (1)	9,52 (1)
10ZrO2	1,100 (2)	0,80 (1)	26,80 (1)
4Bi2O2CO3	1,042 (2)	0,95 (1)	9,15 (1)
5Bi2O2CO3	1,055 (2)	0,98 (1)	7,26 (1)

Tabela 5.2 - Densidade por picnometria a gás dos filamentos, densidade aparente e porosidade das peças impressas com compósito baseado em ABS

Nota: Os valores entre parênteses referem-se ao desvio padrão no último algarismo significativo.

Os valores de porosidade, para uma programação de preenchimento (*infill*) de 100 % no *software* fatiador, devem estar em torno de 9 %, conforme demonstrado nas simulações e experimentos de Brackett *et al.* (2022). A alta porosidade em algumas misturas pode estar relacionada ao aumento da velocidade de impressão para preenchimento interno (Geng *et al.*, 2019 *apud* Yadav *et al.*, 2022). Todas as peças foram impressas com velocidade fixa de 50 mm/s e pode ser uma variável importante para ajuste no futuro. Apesar de apresentar boa fluidez no teste reológico, o compósito de alumina não permitiu impressão adequada, isto explica a alta porosidade da peça impressa, causada por falhas na deposição do filamento fundido (interno e externo). Junto com estas falhas na deposição, foram observados entupimentos durante a impressão 3D com este filamento compósito.

# 5.2.1 Resistência mecânica

Embora os compósitos poliméricos exibam melhores propriedades mecânicas do que os polímeros puros, as propriedades das peças impressas com material compósito ainda são inferiores (Penumakala; Santo; Thomas, 2020).

Foi observado que a presença de carga afetou o comportamento mecânico dos compósitos (Figura 5.6). A tensão máxima de ruptura e módulo de elasticidade dos compósitos foram inferiores ao ABS puro. Este resultado era esperado devido à carga cerâmica ser particulada e não apresentar interação molecular com o polímero, conforme descrito por Canevarolo Jr. (2006).

Os resultados de tensão de ruptura para o ABS apresentam tenacidade e um mecanismo de fratura dúctil, como também foi demonstrado por Vidakis *et al.* (2020) que testou diversos polímeros impressos em 3D. O alongamento de ruptura para compósitos de ABS é condizente com o observado no trabalho de Kumar, Sigh e Farina (2018). Os compósitos com adição de zircônia apresentaram maior resistência que os demais, mesmo apresentando porosidade maior. Já nos compósitos que tem a adição de carbonato de bismuto, houve um escoamento bem superior aos demais compósitos, o que indica maior ductilidade. Os resultados dos compósitos com hidroxiapatita e alumina foram claramente influenciados pela alta porosidade obtida nas impressões.







# 5.2.2 Análise dos resultados da tomografia computadorizada

Na obtenção dos compósitos com ABS estudados neste trabalho, hidroxiapatita e alumina foram adicionadas para imitar tecido macio, enquanto a zircônia e o carbonato básico de bismuto foram adicionados para imitar tecido ósseo. Como dito anteriormente, as composições da mistura foram calculadas usando dados do site do NIST (Berger *et al.*, 2010; Hubbell e Seltzer, 2004). Os resultados das placas testadas, obtidos na tomografia computadorizada de todas as amostras, podem ser consultados no Anexo B.

As placas impressas com o composto de hidroxiapatita natural à base de ABS apresentaram intensidade média de  $-290 \pm 21$  HU, com alumina apresentou intensidade de  $-454 \pm 51$  HU, com 6 % de zircônia apresentaram intensidade média de  $398 \pm 57$  HU e com 5 % de carbonato básico de bismuto apresentou  $848 \pm 19$  HU.

A porosidade verificada em decorrência de vazios na impressão 3D contribuiu para alterar a intensidade (HU) das placas. Esta relação pode ser verificada no trabalho de (Darling *et al.*, 2022), que variaram o preenchimento das amostras entre 30 e 90 %, encontrando valores de 400 e 1200 HU, respectivamente, para amostras de ABS com adição de óxido de bismuto.

As placas de ABS puro com porosidade em 14,86 % obtiveram uma intensidade de  $-109 \pm 30$  HU. A Figura 5.7 ilustra os resultados para o polímero puro e todos os compósitos, incluindo os dados de porosidade que permitem melhor comparação. O efeito da carga de maior número atômico é evidente (Zr e Bi), visto que a porosidade foi semelhante para os compósitos com zircônia e carbonato básico de bismuto.



Figura 5.7 - Intensidade dos compósitos em imagens de tomografia computadorizada

# 6 SIMULADOR ANTROPOMÓRFICO PEDIÁTRICO

Para fabricação de um *phantom* de teste foram seguidos os passos listados na Figura 2.3. Iniciamos com a reconstrução a partir de uma tomografia computadorizada de uma criança de 11 anos.

Os arquivos DICOM gerados pelo tomógrafo seguiram o seguinte fluxo:

- Invesalius (*freeware* para pesquisas): geração da malha dos tecidos utilizados no modelamento 3D (Amorim *et al.*, 2015). Foram utilizados os protocolos de: a) tecido gorduroso (-251 a -51 HU) para gerar a geometria externa do *phantom*, e b) osso (226 a 3071 HU) para gerar a geometria dos ossos. Para obter o posicionamento correto da glândula tireoide foi utilizado um protocolo personalizado de 75 a 140 HU. Uma outra alternativa para este processo pode ser a utilização do programa Slicer 3D que possui diversas outras funcionalidades.

- Meshmixer (*freeware* da empresa Autodesk, muito utilizado na área de odontologia): nesta etapa os modelos convertidos em arquivo do tipo STL foram simplificados apagando as superfícies e dispositivos médicos que foram escaneados junto com o paciente. A malha de triângulos foi suavizada para permitir manipulação do modelo sem grandes recursos computacionais. As superfícies dos modelos externo, tireoide e ósseo foram exportados.

FreeCAD (*freeware*): foi utilizado na conversão das superfícies em modelos sólidos.
Os arquivos foram exportados em formato STEP para permitir ser utilizados em um programa modelador de sólidos.

- Topsolid (licença própria): Os modelamentos 3D foram montados gerando o modelo final do *phantom*. Foram realizados recortes para inserção dos sensores na região da tireoide. A parte externa do modelo foi utilizada para gerar a parte relacionada ao tecido macio (pele, músculos, glândulas, etc...), subtraída pela parte óssea. O modelo 3D também passou por uma divisão em fatias para facilitar a produção e minimizar as perdas com erros de impressão. Por fim, os arquivos 3D das partes referentes a tecido macio e tecido ósseo foram exportados em formato STL para serem processados na próxima etapa.

- Simplify 3D<sup>®</sup> (licença do IFRS): houve a preparação para impressão 3D em um equipamento de duplo cabeçote (um bico para imitar tecido macio e outro para imitar tecido ósseo).

Após a impressão 3D das fatias, o modelo foi montado, colado e preparado para os testes em tomografia. A Figura 6.1 apresenta o modelo tridimensional desenvolvido neste trabalho e uma visão do modelo físico impresso em 3D.


Figura 6.1 - Modelo tridimensional do simulador antropomórfico. a) Modelo CAD e b) simulador impresso em 3D

Os compósitos que pretendiam imitar tecido macio (hidroxiapatita e alumina), não apresentaram resultados satisfatórios ou vantajosos. Para impressão 3D da parte referente ao tecido macio, foi utilizado um filamento de ABS comercial da marca 3Dlab, uma vez que, os compósitos testados não apresentaram grandes melhorias e ficaram semelhantes ao polímero puro em termos de intensidade HU. Para impressão 3D da parte referente ao tecido ósseo, foi preparado um filamento de ABS (Terluran GP35) preenchido com 12 % de carbonato básico de bismuto (alterado para alcançar maior HU). Nas medições realizadas no tomógrafo, este novo filamento apresentou  $1.910 \pm 29$  HU, com porosidade na impressão de aproximadamente 4 %.

A Figura 6.2 mostra uma comparação dos testes de escaneamento em CT e o modelo 3D gerado a partir de uma tomografia, com objetivo de avaliar a resolução do *phantom* impresso. As imagens geradas a partir da tomografia visam mostrar as diferentes intensidades dos dois materiais utilizados na impressão do *phantom*.

Percebe-se o efeito funcional da escolha dos materiais na aplicação no *phantom*, bem como, o diferente efeito do contraste do compósito com adição de carbonato básico de bismuto.

Figura 6.2 - Modelos tridimensionais de um simulador antropomórfico. Superior: modelos CAD; inferior: escaneamento 3D reconstruído através de tomografia computadorizada; a) e d) mostrando apenas tecido macio; b) e e) mesclado; e c) e f) apenas tecido ósseo



O mesmo *phantom* foi testado em um tomógrafo odontológico para obter imagens de radiografia panorâmica (Figura 6.3) e tomografia computadorizada de feixe cônico (CBCT) (Figura 6.4), onde foi reconstruída em evidência a parte óssea. Cabe citar que o escaneamento em CBCT tem menor potência da fonte para o escaneamento, mas que ainda assim demonstra o efeito positivo da adição do carbonato básico de bismuto, em ambos os tipos de tomografia computadorizada.

Mais imagens das tomografias (médica e odontológica) podem ser verificadas nos Anexos C e D. Os arquivos digitais encontram-se com o autor para consulta futura.

Figura 6.3 - Radiografia panorâmica do *phantom* de uma criança de 11 anos





Figura 6.4 - Tomografia CBCT. Reconstrução dos arquivos DICOM

#### 7 CONCLUSÕES

O desenvolvimento de novos materiais para processos de manufatura aditiva, baseados em matérias-primas termoplásticas aditivadas com cerâmicas, tem a capacidade de consolidar a técnica FFF para aplicação em diversas áreas, inclusive nas áreas médicas e odontológicas.

Este trabalho mostrou a possibilidade de combinar matérias-primas cerâmicas e poliméricas, obtendo filamentos para impressão 3D, para a fabricação de produtos com geometria complexa. A combinação da versatilidade da manufatura aditiva com a confecção de filamentos termoplásticos aditivados com cargas cerâmicas resultou em um simulador antropomórfico (*phantom*) de geometria complexa, com as propriedades adequadas para imitar tecidos humanos em exames e terapias baseadas em raios X.

As novas opções de materiais exploradas neste trabalho aumentam as possibilidades de utilização do método FFF para a impressão 3D de simuladores antropomórficos. Já com relação ao desenvolvimento dos materiais com PLA e ABS, foram obtidos resultados específicos para cada tipo de termoplástico.

Conclusões dos filamentos à base de PLA:

- Através das análises de TGA, DSC e reologia foi possível perceber o nível de impacto da adição de cargas cerâmicas no comportamento térmico dos compósitos e permitiu escolher a temperatura de impressão (*build platform and nozzle*) mais adequada. Verificou-se que as partículas cerâmicas interagem de diferentes formas com os polímeros e resultam em diferentes propriedades estruturais, térmicas, mas sem alterações morfológicas.
- A utilização de um aditivo surfactante (como o ácido esteárico) permitiu funcionalizar e melhorar o rendimento reológico das misturas. Também possibilitou manter semelhante fluidez das misturas em relação aos polímeros puros, proporcionando uma boa dispersão das partículas pela ação do ácido esteárico condizendo com os resultados encontrados por Faccio *et al.* (2021) e outros trabalhos já citados ao longo desta tese.
- O compósito de PLA e hidroxiapatita, apesar de barato e fácil de processar, apresentou resultados de intensidade inferior a tecido macio. Mesmo assim, eles poderiam ser aplicados na imitação de tecidos de baixa intensidade, como por exemplo, de pulmão. O compósito com alumina apresentou resultados de intensidade melhor, mas houve dificuldades de impressão. O compósito com 5 %

em peso de zircônia apresentou grande variação nos resultados de intensidade na tomografia. O compósito com 6% em peso de zircônia mostrou-se adequado para impressão de produtos similares a tecido ósseo cortical. Com ajuste no percentual em peso da zircônia, será possível alcançar valores acima de 1000 HU. Outro fator a favor da zircônia foi a facilidade em imprimir as placas de teste.

- O desempenho mecânico e a intensidade nas tomografias foram impactadas pela porosidade gerada pelos defeitos de impressão. A densidade aparente revelou dados interessantes e se mostrou pouco explorada na literatura.
- O PLA não mostrou ser uma boa escolha de impressão, pois revelou ter grande incompatibilidade nas misturas com as cargas inorgânicas. Os problemas de fluxo apresentados, principalmente, nas misturas com alumina tornaram os resultados ineficientes.

Conclusões dos filamentos à base de ABS:

- As análises de TGA, DSC e reologia permitiram identificar o impacto da adição de cargas inorgânicas no comportamento térmico dos compósitos, permitindo determinar as temperaturas adequadas para o processo de impressão 3D (*build platform and nozzle*). A adição das partículas interagiu de diferentes formas com o polímero e resultou em diferentes propriedades estruturais, térmicas e morfológicas.
- A utilização de aditivos, como o ácido esteárico e a cera de carnaúba, facilitou a dispersão e permitiu manter os parâmetros reológicos das misturas próximos do polímero puro.
- As simulações utilizadas para determinar as proporções dos compósitos mostraram-se inadequadas. Neste caso, a densidade aparente e a porosidade revelaram ser importantes, já que os defeitos de impressão afetaram significativamente o desempenho mecânico e a intensidade nas tomografias. A correlação destes parâmetros (intensidade e porosidade) é pouco explorada na literatura e tem relação direta com a capacidade de impressão (*printability*).
- Com relação à intensidade dos compósitos na tomografia, as cargas adicionadas para imitar tecido macio (hidroxiapatita e alumina) não mostraram melhorias significativas em relação ao polímero puro. Já as adições de zircônia e carbonato

básico de bismuto mostraram ser boas opções para imitar o tecido ósseo. A alteração para 12 % em peso do carbonato básico de bismuto permitiu chegar a valores próximos de 2000 HU (osso compacto).

Na aplicação prática dos resultados dos materiais compósitos, a sequência de confecção do *phantom* seguindo a descrição do Capítulo 6 foi satisfatória e o processo descrito pode ser replicado para outros modelos e outras partes do corpo humano. O método de impressão 3D com duplo extrusor mostrou ser eficiente, de custo relativamente baixo e acessível a muitos pesquisadores e usuários.

Para trabalhos futuros:

- Com relação a melhoria de resistência, pode-se utilizar alta frequência na mesa de impressão para aumentar a resistência mecânica à fratura e a compressão, como realizado por Sweeney *et al.* (2017) e Tofangchi *et al.* (2019).

- Com relação a mistura dos componentes, o processo de incorporação dos pós aos *pellets* do polímero também pode ser melhorado com a possibilidade de incorporação prévia. Outro aspecto facilitador seria utilizar uma extrusora dupla rosca para gerar os *pellets* e uma de rosca única para reprocessar e produzir os filamentos.

- A utilização de uma impressora com sistema de fusão dos *pellets* dos compósitos diretamente para a peça impressa em 3D também pode auxiliar na redução dos defeitos.

- Para melhorar as condições de impressão, poderia ser utilizada uma impressora de extrusor único com sistema de alimentação de múltiplos filamentos. Com isso, a velocidade de impressão do modelo seria mais alta, além da possibilidade de imprimir simuladores com mais tipos de filamentos imitando uma gama maior de tecidos.

Para o futuro próximo se espera maior crescimento nas técnicas de manufatura aditiva aplicada a materiais cerâmicos, principalmente, em áreas como odontologia e biomedicina. A combinação da versatilidade da MA com uma grande variedade de materiais, geram a expectativa de produzir componentes complexos com melhor rendimento.

#### Artigos produzidos a partir deste trabalho:

#### Aceito:

PLA-based ceramic composites for 3D printing of anthropomorphic simulators – The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, DOI: 10.1007/s00170-023-12206-2.

#### Submetido:

Acrylonitrile-butadiene-styrene-based composites for the manufacture of anthropomorphic simulators – Additive Manufacturing

Para maiores informações: Endereço eletrônico (E-mail) eduardo.thomazi@caxias.ifrs.edu.br

Currículo Lattes: http://lattes.cnpq.br/7236327658667266

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2268-7718

#### REFERÊNCIAS

3D SLICER. **3D Slicer image computing platform**. [S. l.], 2023. Disponível em: https://www.slicer.org/. Acesso em: 10 jun. 2023.

ABNT NBR ISO/ASTM 52900. NBR ISO/ASTM 52900 - Manufatura Aditiva — Princípios Gerais — Terminologia. [S. l.: s. n.], 2018. Disponível em: <u>www.abnt.org.br</u>.

ADLIENÉ, Diana *et al.* Development of 3D printed phantom for dose verification in radiotherapy for the patient with metal artefacts inside. In: **IFMBE Proceedings - World Congress on Medical Physics and Biomedical Engineering 2018**. [S. l.: s. n.], 2019. p. 643–647. DOI: <u>https://doi.org/10.1007/978-981-10-9023-3\_119</u>

AKINDOYO, John O. *et al.* Impact modified PLA-hydroxyapatite composites – Thermomechanical properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [S. l.], v. 107, p. 326–333, 2018. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.01.017</u>

AL NAJJAR, Anas *et al.* Comparison of adult and child radiation equivalent doses from 2 dental cone-beam computed tomography units. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, [S. l.], v. 143, n. 6, p. 784–792, 2013. DOI: <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.ajodo.2013.01.013</u>.

ALMEIDA, S B; VILLANI, D; CAMPOS, L L. Development of a 3D printed anthropomorphic skull phantom for clinical photons beam dosimetry. *In:* **INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, 2021**, *Online*. Proceedings [...]. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Energia Nuclear, 2021. Disponível em: <u>http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/32448</u>. Acesso em: 21 jun. 2023.

ALTIPARMAK, Sadettin Cem *et al.* Extrusion-based additive manufacturing technologies: State of the art and future perspectives. **Journal of Manufacturing Processes**, [S. l.], v. 83, p. 607–636, 2022. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2022.09.032</u>

AMORIM, Paulo *et al.* Invesalius: An interactive rendering framework for health care support. Lecture Notes in Computer Science (including subseries Lecture Notes in Artificial Intelligence and Lecture Notes in Bioinformatics), [S. l.], v. 9474, p. 45–54, 2015. Disponível em: <u>https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-27857-5</u>. Acesso em: 21 maio 2023.

ARNOLD, John; SARKAR, Korak; SMITH, Damon. 3D printed bismuth oxide-polylactic acid composites for radio-mimetic computed tomography spine phantoms. Journal of Biomedical Materials Research, [S. l.], v. 109, n. 6, p. 789–796, 2021. DOI: https://doi.org/10.1002/jbm.b.34744

ARSHAD, Ahmad bin; NAZIR, Aamer; JENG, Jeng Ywan. Design and performance evaluation of multi-helical springs fabricated by Multi Jet Fusion additive manufacturing technology. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, [S. l.], 2021. DOI: <u>https://doi.org/10.1007/s00170-021-07756-2</u>

ASKARI, Meisam *et al.* Additive manufacturing of metamaterials: A review. Additive Manufacturing, [S. l.], v. 36, n. July, p. 101562, 2020. DOI: https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101562.

ASTM. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, 6 jun. 2022.

BALTAZAR, J. *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, 2021. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.05.043</u>.

BARTIKIAN, Mickael *et al.* 3D printing anatomical models of head bones. Surgical and Radiologic Anatomy, [S. l.], v. 41, n. 10, p. 1205–1209, 2019. DOI: http://dx.doi.org/10.1007/s00276-018-2148-4.

BAZALOVA, Magdalena *et al.* Dual-energy CT-based material extraction for tissue segmentation in Monte Carlo dose calculations. **Physics in Medicine & Biology**, [S. l.], v. 53, n. 9, p. 2439, 2008. Disponível em: <u>https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0031-9155/53/9/015</u>. Acesso em: 21 fev. 2023.

BELL, Daniel; GREENWAY, Kyle. Hounsfield unit. **Radiopaedia.org**, [S. l.], 2015. Disponível em: <u>https://radiopaedia.org/articles/hounsfield-unit</u>. Acesso em: 4 out. 2022.

BERAN, Tobias *et al.* Nozzle clogging factors during fused filament fabrication of spherical particle filled polymers. Additive Manufacturing, [S. l.], v. 23, p. 206–214, 2018. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.08.009</u>

BERGER, M.J. *et al.* **Xcom: Photon cross section database**. NIST. [*S. l.: s. n.*], 2010. DOI: <u>https://dx.doi.org/10.18434/T48G6X</u>

BRACKETT, James *et al.* The impact of infill percentage and layer height in small-scale material extrusion on porosity and tensile properties. Additive Manufacturing, [S. l.], v. 58, p. 103063, 2022. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.103063</u>

CALAFEL, I. *et al.* Searching for rheological conditions for FFF 3D printing with PVC based flexible compounds. **Materials**, [*S. l.*], v. 13, n. 1, p. 178, 2020. DOI: <u>https://doi.org/10.3390/ma13010178</u>

CANEVAROLO JR, Sebastião Vicente. Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006.

CANO, Santiago *et al.* Additive manufacturing of zirconia parts by fused filament fabrication and solvent debinding: Selection of binder formulation. Additive Manufacturing, [S. l.], v. 26, p. 117–128, 2019a. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.01.001</u>

CANO, Santiago *et al.* Optimization of material properties for highly-filled thermoplastic polymers used in fused filament fabrication of ceramics. *In:* **AIP Conference Proceedings**. *[S. l.*]: American Institute of Physics Inc., 2019b. DOI: <u>https://doi.org/10.1063/1.5088316</u>

ČELKO, L. *et al.* Characterization of porosity and hollow defects in ceramic objects built by extrusion additive manufacturing. **Additive Manufacturing**, [S. l.], v. 47, n. August, 2021. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102272</u>

CHEN, Zhangwei *et al.* 3D printing of ceramics: A review. **Journal of the European Ceramic Society**, [S. l.], v. 39, n. 4, p. 661–687, 2019. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.013 CIRS, ATOM -. **ATOM®** - **CIRS**. [*S. l.*], 2022. Disponível em: <u>https://www.cirsinc.com/products/radiation-therapy/atom-phantom-family/</u>. Acesso em: 1 set. 2022.

CLOONAN, Aidan J. *et al.* 3D-printed tissue-mimicking phantoms for medical imaging and computational validation applications. **3D Printing and Additive Manufacturing**, [S. l.], v. 1, n. 1, p. 14–23, 2014. DOI: <u>https://doi.org/10.1089/3dp.2013.0010</u>

COJOCARU, Vasile *et al.* The influence of the process parameters on the mechanical properties of PLA specimens produced by fused filament fabrication: A review. **Polymers 2022**, [*S. l.*], v. 14, n. 5, p. 886, 2022. DOI: <u>https://doi.org/10.3390/polym14050886</u>

CRUZ, Gisela Benacon *et al.* Anthropomorphic 3D printed prostate simulator applied to dosimetry with fricke gel in radiotherapy. **IFMBE Proceedings**, [S. l.], v. 70, p. 745–752, 2019. Disponível em: <u>https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-981-13-2517-5\_114</u>. Acesso em: 2 fev. 2023.

DARLING, Cory J. *et al.* Fused filament fabrication of complex anatomical phantoms with infill-tunable image contrast. Additive Manufacturing, [S. l.], v. 52, 2022. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.102695</u>

DEL-MAZO-BARBARA, Laura; GINEBRA, Maria Pau. Rheological characterization of ceramic inks for 3D direct ink writing: A review. **Journal of the European Ceramic Society**, [S. l.], v. 41, n. 16, p. 18–33, 2021. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.08.031.

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**, São Paulo, v. 67, n. 384, p. 486–497, 2021. DOI: <u>https://doi.org/10.1590/0366-69132021673843182</u>

FENYO-PEREIRA, Marlene. **Radiologia odontológica e imaginologia**. 2. ed. São Paulo: Santos Editora (Grupo Gen), 2013.

FILIPPOU, Valeria; TSOUMPAS, Charalampos. Recent advances on the development of phantoms using 3D printing for imaging with CT, MRI, PET, SPECT, and ultrasound. [S. l.]: John Wiley and Sons Ltd, 2018.

FINKE, Benedikt *et al.* Influence of formulation parameters on the freeform extrusion process of ceramic pastes and resulting product properties. **Additive Manufacturing**, [*S. l.*], v. 32, n. December 2019, p. 101005, 2020. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.101005</u>

FRANCIS, Vishal; JAIN, Prashant K. Experimental investigations on fused deposition modelling of polymer-layered silicate nanocomposite. **Virtual and Physical Prototyping**, [*S. l.*], v. 11, n. 2, p. 109–121, 2016. DOI: <u>https://doi.org/10.1080/17452759.2016.1172431</u>

FREITAS, Cláudio Fróes de. Imaginologia - Série Abeno - odontologia essencial. 1a. ed. [*S. l.*]: Artes Médicas, 2014.

GENG, Peng *et al.* Effects of extrusion speed and printing speed on the 3D printing stability of extruded PEEK filament. **Journal of Manufacturing Processes**, [*S. l.*], v. 37, p. 266–273, 2019. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2018.11.023</u>

GIBSON, Ian; ROSEN, David; STUCKER, Brent. Additive manufacturing technologies: **3D** printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing, second edition. 2. ed. New York: Springer, 2015.

GILLISPIE, Gregory *et al.* Assessment methodologies for extrusion-based bioink printability. **Biofabrication**, [*S. l.*], v. 12, n. 2, p. 022003, 2020. DOI: <u>https://doi.org/10.1088/1758-5090/ab6f0d</u>.

GORJAN, Lovro *et al.* Effect of stearic acid on rheological properties and printability of ethylene vinyl acetate based feedstocks for fused filament fabrication of alumina. Additive Manufacturing, [S. l.], v. 36, 2020. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101391</u>

GUASTALDI, Antônio Carlos et al. **Bioimpressão 3D no contexto da indústria 4.0** aplicada à saúde. São Carlos: EdUFSCar, 2021.

HASIB, Amm G. *et al.* Rheology scaling of spherical metal powders dispersed in thermoplastics and its correlation to the extrudability of filaments for 3D printing. Additive Manufacturing, [S. l.], v. 41, 2021. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.101967</u>

HIGGINS, Monica; LEUNG, Steve; RADACSI, Norbert. 3D printing surgical phantoms and their role in the visualization of medical procedures. **Annals of 3D Printed Medicine**, [*S. l.*], v. 6, p. 100057, 2022. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.stlm.2022.100057</u>

HNATKOVA, Eva; HAUSNEROVA, Berenika; FILIP, Petr. Evaluation of powder loading and flow properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic injection molding feedstocks treated with stearic acid. **Ceramics International**, [S. l.], v. 45, n. 16, p. 20084–20090, 2019. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.273

HOMOLKA, Peter *et al.* Design of a head phantom produced on a 3D rapid prototyping printer and comparison with a RANDO and 3M lucite head phantom in eye dosimetry applications. **Physics in Medicine and Biology**, [*S. l.*], v. 62, n. 8, p. 3158–3174, 2017. DOI: <u>https://doi.org/10.1088/1361-6560/aa602c</u>

HONG, Dayeong *et al.* Development of a CT imaging phantom of anthromorphic lung using fused deposition modeling 3D printing. **Medicine (United States)**, [*S. l.*], v. 99, n. 1, p. 8, 2020. DOI: <u>https://doi.org/10.1097/md.00000000018617</u>

HONG, Dayeong *et al.* Development of a patient-specific chest computed tomography imaging phantom with realistic lung lesions using silicone casting and three-dimensional printing. **Scientific Reports**, [S. l.], v. 13, n. 1, p. 1–9, 2023. DOI: <u>https://doi.org/10.1038/s41598-023-31142-5</u>

HUBBELL, J. H. Photon mass attenuation and energy-absorption coefficients. The International Journal of Applied Radiation and Isotopes, [S. l.], v. 33, n. 11, p. 1269–1290, 1982. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/0020-708X(82)90248-4</u>

HUBBELL, J.; SELTZER, S. X-Ray mass attenuation coefficients. **NIST Standard Reference Database**. [S. l.: s. n.], 2004. DOI: <u>https://dx.doi.org/10.18434/T48G6X</u>

HUDA, Walter; SCALZETTI, Ernest M; LEVIN, Galina. Technique factors and image quality as functions of patient weight at abdominal CT. **Radiology**, [S. l.], v. 217, n. 2, p. 430–435, 2000. DOI: <u>https://doi.org/10.1148/radiology.217.2.r00nv35430</u>

ICRU. **ICRU Report 44, Tissue substitutes in radiation dosimetry and measurement**, [S. 1.], 1989. Disponível em: <u>https://www.icru.org/report/tissue-substitutes-in-radiation-dosimetry-and-measurement-report-44/</u>. Acesso em: 4 out. 2022.

INSTRUMENTARIUM. **Instrumentarium - OP300**. Disponível em: <u>https://www.henryschein.be/be-nl/images/dental/OP300\_Eng.pdf</u>. Acesso em: 19 ago. 2022.

INVESALIUS. InVesalius — Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer. Disponível em: <u>https://www.gov.br/cti/pt-br/acesso-a-informacao/acoes-e-programas/invesalius</u>. Acesso em: 25 jun. 2022.

IRNSTORFER, Nikolaus *et al.* An anthropomorphic phantom representing a prematurely born neonate for digital x-ray imaging using 3D printing: Proof of concept and comparison of image quality from different systems. **Scientific Reports**, [*S. l.*], v. 9, n. 1, p. 1–12, 2019. DOI: <u>https://doi.org/10.1038/s41598-019-50925-3</u>

ISO. **ISO 12052:2017 - Health informatics — Digital imaging and communication in medicine (DICOM) including workflow and data management**. [*S. l.*], 2017. Disponível em: <u>https://www.iso.org/standard/72941.html</u>. Acesso em: 10 jun. 2023.

IVANOVA, Radost; KOTSILKOVA, Rumiana. Rheological study of poly(lactic) acid nanocomposites with carbon nanotubes and graphene additives as a tool for materials characterization for 3D printing application. **Applied Rheology**, [*S. l.*], v. 28, n. 5, 2018. DOI: <u>https://doi.org/10.3933/applrheol-28-54014</u>

JREIJE, Antonio *et al.* Development of patient specific conformal 3D-printed devices for dose verification in radiotherapy. **Applied Sciences (Switzerland)**, [S. l.], v. 11, n. 18, 2021. DOI: <u>https://doi.org/10.3390/app11188657</u>

KAISER, G. et al. The Handbook DSC on Polymers. [S. l.] Netzsch, 2015.

KIM, Jung Sub *et al.* Fabrication and characterization of hollow glass beads-filled thermoplastic composite filament developed for material extrusion additive manufacturing. **Journal of Composite Materials**, [*S. l.*], v. 54, n. 5, p. 607–615, 2020. DOI: <u>https://doi.org/10.1177/0021998319863836</u>

KUMAR, Ranvijay; SINGH, Rupinder; FARINA, Ilenia. On the 3D printing of recycled ABS, PLA and HIPS thermoplastics for structural applications. **PSU Research Review**, [*S. l.*], v. 2, n. 2, p. 115–137, 2018. DOI: <u>https://doi.org/10.1108/PRR-07-2018-0018</u>

LEARY, Martin *et al.* Additive manufacture of custom radiation dosimetry phantoms: An automated method compatible with commercial polymer 3D printers. **Materials and Design**, [*S. l.*], v. 86, p. 487–499, 2015. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.07.052</u>

LIRA, Valdemir Martins. Processos de fabricação por impressão 3D. 1a. ed. São Paulo: Blucher, 2021.

MAJER, Marija *et al.* Out-of-field doses in pediatric craniospinal irradiations with 3D-CRT, VMAT, and scanning proton radiotherapy: A phantom study. **Medical Physics**, [*S. l.*], v. 49, n. 4, p. 2672–2683, 2022. DOI: <u>https://doi.org/10.1002/mp.15493</u>

MANUAL MSD. Tomografia computadorizada (TC) - Assuntos especiais - Manual MSD Versão Saúde para a Família. [S. l.], 2021. Disponível em: https://www.msdmanuals.com/pt-br/casa/assuntos-especiais/exames-de-imagemcomuns/tomografia-computadorizada-tc. Acesso em: 27 set. 2022.

MIHAELA, Hedesiu *et al.* Irradiation provided by dental radiological procedures in a pediatric population. **European Journal of Radiology**, [S. l.], v. 103, n. April, p. 112–117, 2018. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.ejrad.2018.04.021</u>

MITSOURAS, Dimitris *et al.* Medical 3D printing for the radiologist. **Radiographics**, [S. l.], v. 35, n. 7, p. 1965–1988, 2015. DOI: <u>https://doi.org/10.1148/rg.2015140320</u>

MURALI, Athira; VAKKATTIL, Mohammad Ansar; PARAMESWARAN, Ramesh. Investigating the effect of processing parameters on mechanical behavior of 3D fused deposition modeling printed polylactic acid. Journal of Materials Engineering and Performance, [S. l.], v. 32, n. 3, p. 1089–1102, 2023. DOI: <u>https://doi.org/10.1007/s11665-022-07188-3</u>

MURARIU, Marius; DUBOIS, Philippe. PLA composites: From production to properties. Advanced Drug Delivery Reviews, [S. l.], v. 107, p. 17–46, 2016. DOI: https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.04.003

NAFTULIN, Jason S.; KIMCHI, Eyal Y.; CASH, Sydney S. Streamlined, inexpensive 3D printing of the brain and skull. **PLoS ONE**, [S. l.], v. 10, n. 8, p. 1–15, 2015. DOI: <u>https://doi.org/10.1371/journal.pone.0136198</u>

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, n. December 2017, p. 172–196, 2018. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012</u>

NI, Aleksey *et al.* Numerical and experimental analysis of a flame-retardant polymer material after extrusion through the printing nozzle of fused filament fabrication system. **Mechanics Based Design of Structures and Machines**, [*S. l.*], v. 51, n. 6, p. 3138-3154, 2021. DOI: https://doi.org/10.1080/15397734.2021.1919525

NIST. **X-ray mass attenuation coefficients**. [*S. l.*], 2022. Disponível em: <u>https://www.nist.gov/pml/x-ray-mass-attenuation-coefficients</u>. Acesso em: 4 out. 2022.

OENNING, Anne Caroline *et al.* DIMITRA paediatric skull phantoms: Development of agespecific paediatric models for dentomaxillofacial radiology research. **Dentomaxillofacial Radiology**, [S. l.], v. 47, n. 3, 2018. DOI: <u>https://doi.org/10.1259/dmfr.20170285</u>

OH, Se An *et al.* Feasibility of fabricating variable density phantoms using 3D printing for Quality Assurance (QA) in radiotherapy. **Progress in Medical Physics**, [*S. l.*], v. 28, n. 3, p. 106–110, 2017. DOI: <u>https://doi.org/10.14316/pmp.2017.28.3.106</u>

OKKALIDIS, Nikiforos; MARINAKIS, George. Technical Note: Accurate replication of soft and bone tissues with 3D printing. **Medical Physics**, [*S. l.*], v. 47, n. 5, p. 2206–2211, 2020. DOI: <u>https://doi.org/10.1002/mp.14100</u>

ORAL, M. A.; ERSOY, O. G.; SERHATLI, E. Effect of acrylonitrile-butadienestyrene/polyethylene terephthalate blends on dimensional stability, morphological, physical and mechanical properties and after aging at elevated temperature. **Journal of Plastic Film & Sheeting**, [*S. l.*], v. 34, n. 4, p. 394–417, 3 abr. 2018. DOI: <u>https://doi.org/10.1177/8756087918768348</u>

OSSWALD, Tim A.; PUENTES, John; KATTINGER, Julian. Fused filament fabrication melting model. **Additive Manufacturing**, [S. l.], v. 22, p. 51–59, 2018. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.04.030</u>

PARTHASARATHY, Jayanthi et al. **3D printing with MRI in pediatric applications**. [*S. l.*]: John Wiley and Sons Inc., 2020.

PENG, Erwin; ZHANG, Danwei; DING, Jun. Ceramic robocasting: recent achievements, potential, and future developments. Advanced Materials, [S. l.], v. 1802404, p. 1–14, 2018. DOI: <u>https://doi.org/10.1002/adma.201802404</u>

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, n. August, p. 108336, 2020. DOI: https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108336

PEREIRA, Fabiana Massarente; CANEVAROLO, Sebastião Vicente; CHINELATTO, Marcelo Aparecido. Isothermal crystallization kinetics of biodegradable poly(lactic acid)/poly(ε-caprolactone) blends compatibilized with low-molecular weight block copolymers. **Polymer Engineering & Science**, [S. l.], v. 59, n. s2, p. E161–E169, 2019. DOI: https://doi.org/10.1002/pen.25019

PHAN, David D.; SWAIN, Zachary R.; MACKAY, Michael E. Rheological and heat transfer effects in fused filament fabrication. **Journal of Rheology**, [*S. l.*], v. 62, n. 5, p. 1097–1107, 2018. DOI: <u>https://doi.org/10.1122/1.5022982</u>

QRM. Bone Equivalent Materials. n. 0, p. 91096, [s. d.].

RAI, Robba *et al.* 3D printed phantoms mimicking cortical bone for the assessment of ultrashort echo time magnetic resonance imaging. **Medical Physics**, [S. l.], v. 45, n. 2, p. 758–766, 2018. DOI: <u>https://doi.org/10.1002/mp.12727</u>

RICOTTI, Rosalinda *et al.* Dosimetric characterization of 3D printed bolus at different infill percentage for external photon beam radiotherapy. **Physica Medica**, [S. l.], v. 39, p. 25–32, 2017. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.ejmp.2017.06.004</u>

RUEDA, Martha Margarita *et al.* Rheology and applications of highly filled polymers: A review of current understanding. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2017.

RUSCITTI, A.; TAPIA, C.; RENDTORFF, N. M. A review on additive manufacturing of ceramic materials based on extrusion processes of clay pastes. **Cerâmica**, [*S. l.*], v. 66, n. 380, p. 354–366, 2020. DOI: <u>https://doi.org/10.1590/0366-69132020663802918</u>

SANTANA, Leonardo *et al.* Estudo comparativo entre PETG e PLA para impressão 3D através de caracterização térmica, química e mecânica. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 23, n. 4, 2018. DOI: <u>https://doi.org/10.1590/S1517-707620180004.0601</u>

SAVI, Matheus *et al.* Development of radiopaque FFF filaments for bone and teeth representation in 3D printed radiological objects. **Brazilian Journal of Radiation Sciences**, [S. l.], v. 10, n. 1, p. 1–20, 2022. DOI: <u>https://doi.org/10.15392/bjrs.v10i1.1739</u>

SELTZER, Stephen M. Calculation of photon mass energy-transfer and mass energyabsorption coefficients. **Radiation Research**, [S. l.], v. 136, n. 2, p. 147–170, 1993. DOI: <u>https://doi.org/10.2307/3578607</u>

SHAIKH, Safia Shoeb *et al.* Current perspectives of 3D printing in dental applications. Brazilian Dental Science, [S. l.], v. 24, n. 3, 2021. DOI: https://doi.org/10.14295/bds.2021.v24i3.2481

SHEN, Zhen *et al.* The process of 3D printed skull models for anatomy education. **Computer** Assisted Surgery, [S. l.], v. 24, p. 121–130, 2019. DOI: https://doi.org/10.1080/24699322.2018.1560101

SHIN, James; SANDHU, Ranjit S.; SHIH, George. Imaging properties of 3D printed materials: multi-energy CT of filament polymers. Journal of Digital Imaging, [S. l.], v. 30, n. 5, p. 572–575, 2017. DOI: <u>https://doi.org/10.1007/s10278-017-9954-9</u>

SHRINITHIISH, N.; SRINATH, M.; ANDREWS, A. Tony. 3D printing in medical field\_2018. **International Journal of Research in Engineering, Science and Management**, [S. l.], v. 1, n. 11, p. 489–495, 2018. Disponível em: <u>https://www.ijresm.com/Vol\_1\_2018/Vol1\_Iss11\_November18/IJRESM\_V1\_I11\_118.pdf</u>. Acesso em: 25 jun. 2023.

SIEMENS. Maximize Outcome. Minimize Dose. SOMATOM Definition AS Now with Single Source Dual Energy. [S. l.], 2022. Disponível em: <u>https://www.siemens-healthineers.com/br/refurbished-systems-medical-imaging-and-therapy/ecoline-refurbished-systems/computed-tomography-ecoline/somatom-definition-as-eco.</u> Acesso em: 27 set. 2022.

SIEMENS. The history of computed tomography at Siemens healthineers. [S. l.: s. n.], 2021. E-book. Disponível em: <u>https://www.medmuseum.siemens-healthineers.com/en/stories-from-the-museum/history-of-ct</u>. Acesso em: 28 set. 2022.

SINHA, Ravi *et al.* Additive manufactured scaffolds for bone tissue engineering: physical characterization of thermoplastic composites with functional fillers. **ACS Applied Polymer Materials**, [S. l.], v. 3, n. 8, p. 3788–3799, 2021. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/acsapm.1c00363</u>

SMIRNOV, A. *et al.* Rheological properties of powder blend for extrusion of ceramic-polymer filament used in 3D printing. In: **Journal of Physics: Conference Series**. [S. l.]: IOP Publishing Ltd, 2021.

SOLC, J.; VRBA, T.; BURIANOVA, L. Tissue-equivalence of 3D-printed plastics for medical phantoms in radiology. **Journal of Instrumentation**, [*S. l.*], v. 13, n. 09, p. P09018, 2018. DOI: <u>https://doi.org/10.1088/1748-0221/13/09/P09018</u>

SOOKHAKI, Saeed *et al.* Design and fabrication of a pediatric thyroid phantom for use in radio-iodine uptake measurement, image quality control and dosimetry. **Radiation Protection Dosimetry**, [*S. l.*], v. 198, n. 4, p. 238–245, 2022. DOI: <u>https://doi.org/10.1093/rpd/ncac027</u>

STAR. Tomografia Computadorizada: o que é e para que serve. [S. l.], 2022. Disponível em: <u>https://star.med.br/o-que-e-tomografia-computadorizada/</u>. Acesso em: 27 set. 2022.

SWEENEY, Charles B. *et al.* Welding of 3D-printed carbon nanotube–polymer composites by locally induced microwave heating. **Science Advances**, [S. l.], v. 3, n. 6, 2017. DOI: <u>https://doi.org/10.1126/sciadv.1700262</u>

TACK, Philip *et al.* 3D-printing techniques in a medical setting: a systematic literature review. **BioMedical Engineering OnLine**, [S. l.], v. 15, n. 1, p. 1–21, 2016. DOI: <u>https://doi.org/10.1186/s12938-016-0236-4</u>

TOFANGCHI, Alireza *et al.* Effect of Ultrasonic Vibration on Interlayer Adhesion in Fused Filament Fabrication 3D Printed ABS. **Polymers**, [S. l.], v. 11, n. 2, p. 315, 2019. DOI: <u>https://doi.org/10.3390/polym11020315</u>

VAN, Benjamin *et al.* Experimental validation of Monte Carlo dosimetry for therapeutic beta emitters with radiochromic film in a 3D-printed phantom. **Medical Physics**, [S. l.], p. 1–17, 2022. DOI: <u>https://doi.org/10.1002/mp.15926</u>

VANAEI, Hamidreza *et al.* Influence of process parameters on thermal and mechanical properties of polylactic acid fabricated by fused filament fabrication. **Polymer Engineering & Science**, [*S. l.*], v. 60, n. 8, p. 1822–1831, 2020. DOI: <u>https://doi.org/10.1002/pen.25419</u>

VENKATARAMAN, N. *et al.* Mechanical properties of feedstock material for fused deposition of ceramics. **Materials Research Society Symposium - Proceedings**, [S. l.], v. 542, n. 1, p. 111–117, 1999. DOI: <u>https://doi.org/10.1557/PROC-542-111</u>

VENKATARAMAN, N. *et al.* Process-property-performance relationship for fused deposition of ceramics (FDC) feedstock materials. **Materials Research Society Symposium** - **Proceedings**, [*S. l.*], v. 625, n. 1, p. 203–210, 2000. DOI: <u>https://doi.org/10.1557/PROC-625-203</u>

VIDAKIS, Nectarios *et al.* On the strain rate sensitivity of fused filament fabrication (FFF) processed PLA, ABS, PETG, PA6, and PP thermoplastic polymers. **Polymers**, [S. l.], v. 12, n. 12, p. 2924, 2020. DOI: <u>https://doi.org/10.3390/polym12122924</u>

VILLANI, Daniel. **Desenvolvimento de um simulador antropomórfico de pescoçotireoide tecido-equivalente impresso em 3D para aplicações multidisciplinares**. 2021. 103 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares -IPEN-CNEN/SP, São Paulo. DOI: <u>https://doi.org/10.11606/T.85.2021.tde-16062021-143936</u>

VOGIATZI, Theodosia *et al.* Effect of field of view (FOV) positioning and shielding on radiation dose in paediatric CBCT. **Dentomaxillofacial Radiology**, [S. l.], v. 51, n. 6, 2022. DOI: <u>https://doi.org/10.1259/dmfr.20210316</u>

WAHEED, S. *et al.* Three-Dimensional Printing of Abrasive, Hard, and Thermally Conductive Synthetic Microdiamond-Polymer Composite Using Low-Cost Fused Deposition Modeling Printer. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, n. 4, p. 4353–4363, 30 jan. 2019. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/acsami.8b18232</u>

WEINGARTEN, Steven *et al.* Multi-material ceramic-based components - additive manufacturing of blackand- white zirconia components by thermoplastic 3D-printing (CerAM

- T3DP). Journal of Visualized Experiments, [S. l.], v. 2019, n. 143, 2019. DOI: https://dx.doi.org/10.3791/57538

WENG, Zixiang *et al.* Mechanical and thermal properties of ABS/montmorillonite nanocomposites for fused deposition modeling 3D printing. **Materials & Design**, [S. l.], v. 102, p. 276–283, 2016. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.04.045</u>

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, 2017. DOI: <u>http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0183168</u>

WOOD, Sossena; MARTINS, Tiago; IBRAHIM, Tamer S. How to design and construct a 3D-printed human head phantom. **Journal of 3D Printing in Medicine**, [S. l.], v. 3, n. 3, p. 119–125, 2019. DOI: <u>https://doi.org/10.2217/3dp-2019-0016</u>

WU, Chieh Tsai *et al.* Patient-specific three-dimensional printing guide for single-stage skull bone tumor surgery: novel software workflow with manufacturing of prefabricated jigs for bone resection and reconstruction. **World Neurosurgery**, [*S. l.*], v. 147, p. e416–e427, 2021. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.wneu.2020.12.072</u>

YADAV, Aniket *et al.* Fused filament fabrication: A state-of-the-art review of the technology, materials, properties and defects. **International Journal on Interactive Design and Manufacturing (IJIDeM)**, [S. l.], p. 1–23, 2022. DOI: <u>https://doi.org/10.1007/s12008-022-01026-5</u>

YEA, Ji Woon *et al.* Feasibility of a 3D-printed anthropomorphic patient-specific head phantom for patient-specific quality assurance of intensity-modulated radiotherapy. **PLoS ONE**, [*S. l.*], v. 12, n. 7, p. 1–10, 2017. DOI: <u>https://doi.org/10.1371/journal.pone.0181560</u>

YI, Zhuwu *et al.* Enhanced mechanical properties of poly(lactic acid) composites with ultrathin nanosheets of MXene modified by stearic acid. Journal of Applied Polymer Science, [S. l.], v. 137, n. 17, p. 48621, 2020. DOI: <u>https://doi.org/10.1002/app.48621</u>

ZHANG, Jie *et al.* A novel 3D-printed head phantom with anatomically realistic geometry and continuously varying skull resistivity distribution for electrical impedance tomography. **Scientific Reports**, [S. l.], v. 7, n. 1, p. 1–9, 2017. DOI: <u>https://doi.org/10.1038/s41598-017-05006-8</u>

ZHEN, Shen *et al.* The process of 3D printed skull models for the anatomy education. **Computer Assisted Surgery**, [S. l.], 24, sup1, p. 121-130, 2019. DOI: https://doi.org/10.1080/24699322.2018.1560101

ZHU, Yizhen *et al.* 3D printing biomimetic materials and structures for biomedical applications. **Bio-Design and Manufacturing**, [S. l.], v. 4, n. 2, p. 405–428, 2021. DOI: <u>https://doi.org/10.1007/s42242-020-00117-0</u>

#### ANEXO A – FASE DE PREPARAÇÃO

Testes com filamentos de hidroxiapatita sem limpeza das gorduras não obtiveram resultados satisfatórios. Os filamentos, além de não manter uma seção cilíndrica, ficaram com a estrutura do fio quebradiça como mostrada na Figura 1. Este problema foi solucionado com a calcinação do pó a 1000 °C, ocorrendo perda de massa de aproximadamente 33% (em peso). Também foram testados outros tipos de pó de osso, por exemplo, *bone ash* (casa do ceramista) e também não obtiveram sucesso com uso direto (sem calcinação).

Figura 1 - Defeitos encontrados em filamentos com preparação do pó inadequada



Fonte: O Autor (2022)

Foi testado como polímero base, o ABS da marca Tairilac, *grade* AE 8000, material próprio para o processo de extrusão com fluidez de 4,9 g/10 min. Este material apresentou excelentes características no processo de extrusão dos filamentos, porém no momento da impressão, a impressora 3D não conseguia conduzir o filamento através do bico de impressão.

A Tabela 1 apresenta a análise de fluidez (g/10 min), que segue a norma ASTM D1238 (220 °C - 10 kg), testado com filamentos de ABS de 5 fornecedores diferentes.

Os valores obtidos na Tabela 1 orientaram a utilização de um ABS com alta fluidez (indicado para processo de injeção), chegando ao Terluran GP35 natural, da marca INEOS Styrolution que apresenta fluidez de 34 g/10 min.

Fornecedor	Índice de fluidez (g/10 min)
Fornecedor A	30
Fornecedor B	58
Fornecedor C	40
Fornecedor D	38
Fornecedor E	31

Tabela 1 - Fluidez de filamentos de diferentes fornecedores

Fonte: O Autor (2022)

Alguns testes, com a incorporação de ácido esteárico, também apontaram que acima de 25 % da quantidade em peso da carga de pó cerâmico não melhorava a extrusão do material e, por consequência, a estabilidade dimensional do filamento não sofria alteração expressiva. A Tabela 2 apresenta uma série de resultados negativos encontrados durante os testes com incorporação das cargas inorgânicas aos filamentos. Já na Tabela 3, podemos ver os filamentos que se mostraram promissores e foram utilizados no desenvolvimento do trabalho.

Filamento	ABS (Extrusão Tairilac AE 8000)	HA natural (Sander.c om)	HA + calcinação 1250 °C	Ácido esteárico	Observações
P1 30.03.22	90 %	10 %	-	5 %*HA	Perfil seccional irregular.
P2 30.03.22	90%	-	10 %	15 %*HA	Perfil aceitável. Média qualidade.
P3 30.03.22	90 %	10 %	-	15 %*HA	Perfil seccional irregular. Filamento descartado.
P4 30.03.22	80 %	-	20 %	15 %*HA	Perfil aceitável. Média qualidade.
P5 30.03.22	80 %	-	20 %	25 %*HA	Perfil aceitável. Ficou mais quebradiço.
Filamento	ABS (Injeção – Cycolac preto)	HA natural (Sander.c om)	HA + calcinação 1250 °C	Ácido esteárico	Observações
P1 07.04.22	90 %	-	10 %	15 %*HA	Filamento descartado.
P2 07.04.22	80 %	-	20 %	25 %*HA	Perfil seccional irregular.
P1 alterado 07.04.22	90 %	-	10 %	33,3 %*HA	Perfil seccional com imperfeições. Melhorou com aumento de AE.

Tabela 2 - Testes realizados em março e abril de 2022

Filamento	ABS (Injeção – GP22 natural)	Bone Ash (casa do ceramista )	HA + calcinação 1250 °C	Ácido esteárico	Observações
P1 alterado 08.04.22	90 %	-	10 %	33,3 %*HA	Perfil adequado
P1 alterado 08.04.22	90 %	10 %	-	33,3 %*HA	Perfil seccional irregular. Quebradiço

# Tabela 3 - Resultados dos ensaios com os filamentos em julho de 2022

Filamento	ABS (Terluran GP-35)	HA natural (Sander.com) calcinada a 1000 °C	Al2O3 A- 1000SG (Almatis)	ZrO2 est. 3%Y (TZ- 3YS, Tosoh)	Ácido esteárico	Observações
Mistura 1	93 %	7 %	-	-	15 %*Carga	Dificuldade em acertar secção circular do filamento
Mistura 2	78 %	-	22 %	-	15 %*Carga	
Mistura 3	94 %	-	-	6 %	15 %*Carga	
Mistura 4	90 %	-	-	10 %	15 %*Carga	
Filamento	PLA (Ingeo Biopolymer 3D850)	HA natural (Sander.com) calcinada a 1000 °C	Al2O3 A- 1000SG (Almatis)	ZrO2 est. 3%Y (TZ- 3YS, Tosoh)	Ácido esteárico	Observações
Mistura 5	95 %	5 %	-	-	15 %*Carga	
Mistura 6	85 %	-	15 %	-	15 %*Carga	
Mistura 7	95 %	-	-	5 %	15 %*Carga	
Mistura 8	94 %	-	-	6 %	15 %*Carga	
Filamento	ABS (Terluran GP-35)	HA natural (Sander.com) calcinada a 1000°C	Carbonat o básico de bismuto	Cera de Carnaúba	Ácido esteárico	Observações
Mistura 9	95 %	-	5 %	-	25 %*Carga	
Mistura 10	94 %	-	6 %	25 %*Carga	-	

#### ANEXO B – TOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA DAS AMOSTRAS

As Figuras deste anexo apresentam os resultados das medições das placas impressas em 3D e medidas no tomógrafo GE, modelo Optima CT660, pertencente ao setor de Radiologia do Hospital Geral de Caxias do Sul.

# 5HAn-PLA





# 5ZrO2-PLA





# 7HAn-ABS



# 22AI2O3-ABS

# 6ZrO2-ABS



# 10ZrO2-ABS



# 4Bi2O2CO3-ABS







# 3.47 TEXE Note: 1 n.er Summer Falser Summer Solar Summer Falser Summer Falser





# 5Bi2O2CO3-ABS

#### ANEXO C – TOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA (HOSPITAL GERAL)

As Figuras deste anexo apresentam os resultados das tomografias do *phantom* pediátrico de 11 anos obtidas através do escaneamento no tomógrafo GE, modelo Optima CT660, pertencente ao setor de Radiologia do Hospital Geral de Caxias do Sul.





### ANEXO D – TOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA DE FEIXE CÔNICO

As Figuras deste anexo apresentam os resultados da radiografía panorâmica e tomografía de feixe cônico (CBCT) do *phantom* pediátrico de 11 anos obtidas através do escaneamento no tomógrafo Instrumentarium, modelo OP300, pertencente ao setor de Radiologia Odontológica da Universidade de Caxias do Sul.





