

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA  
DOS MATERIAIS

*Scaffold* de alumina obtido por Fabricação  
por Filamento Fundido

Maíra Faccio

Caxias do Sul, 23 de abril de 2021.

MAÍRA FACCIO

*Scaffold* de alumina obtido por Fabricação por Filamento  
Fundido

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Janete Eunice Zorzi

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Jadna Catafesta.

CAXIAS DO SUL

2021

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

F138s Faccio, Máira

*Scaffold* de alumina obtido por fabricação por filamento fundido  
[recurso eletrônico] / Máira Faccio. – 2021.

Dados eletrônicos.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2021.

Orientação: Janete Eunice Zorzi.

Coorientação: Jadna Catafesta.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>

1. Materiais biomédicos. 2. Ciência dos materiais. I. Zorzi, Janete  
Eunice, orient. II. Catafesta, Jadna, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 616-7

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)  
Ana Guimarães Pereira - CRB 10/1460

# *Scaffold* de alumina obtido por Fabricação por Filamento Fundido

MAÍRA FACCIO

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Biomateriais.

Caxias do Sul, 23 de abril de 2021.

Orientadores

Orientadora:

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Janete Eunice Zorzi

Coorientadora:

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Jadna Catafesta

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Silvio Buchner

Prof. Dr. Carlos Alberto Costa

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Mariana Roesch Ely

## AGRADECIMENTOS

À minha mãe Elaine, meu pai Sergio e meu irmão Mateus por estarem sempre me apoiado a nunca desistir desta realização, pela compreensão ao serem privados em muitos momentos da minha companhia e atenção. Sou eternamente grata por tudo que sou, por tudo que consegui conquistar e pela felicidade que tenho.

Minha gratidão especial as minhas orientadoras Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Janete Eunice Zorzi e Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Jadna Catafesta pela orientação, amizade, discussões e auxílio em todos os aspectos no decorrer deste trabalho principalmente pela ajuda nas atividades à distância.

Ao Laboratório de Caracterização de Polímeros do Instituto Federal do Rio Grande do Sul – IFRS e Eduardo Thomazi pelo auxílio nas impressões, medidas de reologia e disposição em todos os momentos que precisei.

Ao Lucas Rosa da Silva pela montagem da impressora usada neste trabalho.

Ao Laboratório de Prototipagem Rápida do Prof. Carlos Costa, pelo auxílio no início deste trabalho.

Ao Baltazar e Damiani do Laboratório de Polímeros - LPOL pela extrusão e análises termogravimétricas.

Ao MSc. Rodrigo Barbieri do Laboratório Central de Microscopia – LCMIC, pelas medidas no MEV.

Ao Laboratório de Energia e Bioprocessos – LEBIO, pelo fornecimento do nitrogênio líquido.

À Universidade de Caxias do Sul pela disponibilização dos Laboratórios de Materiais Cerâmicos, LPOL, LCMIC, Lab. de Física (V-202), Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais pela possibilidade de realização deste trabalho.

A Capes e ao PPGMAT-UCS pela oportunidade/bolsa.

A todos os colegas que contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

A engenharia de tecidos tem como objetivo substituir os tecidos e órgãos afetados, por meio de estruturas conhecidas como *scaffolds*. Os biomateriais e a engenharia de tecidos podem ser aplicados na substituição de tecidos, através da utilização de materiais biocompatíveis, bioativos e biodegradáveis, manufaturados em diferentes configurações. Não apenas na saúde, mas também na indústria petroquímica, as cerâmicas porosas são amplamente utilizadas por aumentarem a eficiência catalítica, pela capacidade de mimetizar a porosidade de sistemas naturais, além de fornecer área superficial adequada, entre outras vantagens. Assim, é necessária a produção de estruturas porosas complexas, com porosidade controlada, o que pode ser feito por meio dos processos de manufatura aditiva, por ser um método rápido e que permite a obtenção de peças com alta complexidade. Com o propósito de obtermos uma estrutura tridimensional, para aplicação na saúde e na indústria química, *scaffolds* de alumina com PEBD, alumina com ABS e alumina com PLA foram produzidos pelo método de fabricação por filamento fundido (FFF). Foi utilizado o processo de extrusão para a obtenção do fio de impressão, composto pela mistura polímero e cerâmica (com e sem ácido esteárico) e que, em seguida, foi utilizado para a impressão dos *scaffolds*. As micrografias dos filamentos permitiram identificar que, a presença de ácido esteárico, na quantidade de 9,0 % em peso, permitiu uma maior interação do polímero com as partículas cerâmicas e reduziu a viscosidade da mistura. A etapa de impressão 3D dos filamentos foi possível de ser realizada com todas as misturas. O processo de extração do veículo orgânico (*debinding*) das misturas com PEBD, ABS e PLA, foi satisfatório, com características de compactação ideais, boa interação entre as camadas depositadas, apresentando uma estrutura resistente mesmo com porosidade elevada, sem a presença de defeitos. Entretanto, deve-se levar em consideração que, a mistura com ABS apresentou melhores propriedades de desempenho em todas as etapas do trabalho realizado, sem presença de defeitos, com facilidade de processo de impressão, pré-sinterização com resistência na estrutura e uma sinterização com uma microestrutura microporosa satisfatória. O PEBD, um polímero de baixo custo, mas pouco utilizado na impressão, apresentou dificuldade na extrusão dos filamentos e na impressão, porém apresentou uma porosidade elevada que, de acordo com estudos já realizados, é adequada para aplicação biomédica. Para a obtenção de *scaffolds* é necessário obedecer às etapas de processo, para que a consolidação final da peça cerâmica possa ser obtida. É necessário salientar que, para estudos futuros, uma análise biológica é necessária, de modo a serem obtidos resultados de eficiência da porosidade no crescimento celular, bem como em aplicações catalíticas. A otimização de fatores como a presença de aditivos, temperaturas utilizadas e tempos de permanência nestas temperaturas, permitem a obtenção de peças cada vez mais resistentes, com propriedades adequadas para cada aplicação.

## ABSTRACT

Tissue engineering aims to replace the affected tissues and organs through structures known as scaffolds. Biomaterials and tissue engineering can be applied in tissue replacement, through the use of biocompatible, bioactive and biodegradable materials, manufactured in different configurations. Not only in health but also in the petrochemical industry, porous ceramics are widely used for improving catalytic efficiency, for the ability to mimic the porosity of natural systems, in addition to providing adequate surface area, among other advantages. Thus, it is necessary to produce complex porous structures with controlled porosity, which can be done by additive manufacturing, as it is a fast method and allows the obtaining of highly complex parts. Additive manufacturing (AM), also known as 3D printing, has been one of the most used tools due to its ability to manufacture metallic, polymeric, ceramic, and composite material structures with a high complexity of shapes. To obtain a three-dimensional structure, for application in health and in the chemical industry, in this work, alumina scaffolds with LDPE, alumina with ABS, and alumina with PLA were produced by fused filament fabrication (FFF). The extrusion process was used to obtain the printing wire. The wire is composed of a mixture of polymer and ceramic (with and without stearic acid) and then used to print the scaffolds. The micrographs of the filaments allowed us to identify that the presence of stearic acid, in the amount of 9.0% by weight, allowed more significant interaction of the polymer with the ceramic particles and reduced the viscosity of the mixture. The 3D printing stage of the filaments was possible to be carried out with all mixtures. The process of extracting the organic vehicle (debinding) from mixtures with LDPE, ABS, and PLA was satisfactory, with ideal compaction characteristics, good interaction between the deposited layers, presenting a resistant structure even with high porosity, without the presence of defects. However, it must be taken into account that the mixture with ABS showed better performance properties in all stages of the work performed, without the presence of defects, with ease of printing process, pre-sintering with resistance in the structure, and a satisfactory microporous microstructure. Being a low-cost and little-used polymer, LDPE presented difficulty in extruding filament and printing, but it presented a high porosity according to studies already carried out for biomedical applications. To obtain scaffolds, it is necessary to obey the process steps so that the final consolidation of the ceramic piece can be obtained. It is necessary to point out that for future studies, a biological analysis is necessary to obtain results of porosity efficiency for cell growth and catalytic application. The optimization of factors such as additives, temperatures used, and dwell times at these temperatures allows the obtaining of increasingly resistant parts, with properties suitable for each application.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Cenário mundial do envelhecimento populacional.....	22
Figura 2 – Funcionalização dos <i>scaffolds</i> obtidos por impressão 3D.....	24
Figura 3 – Esquema do processo Bayer de obtenção de alumina.....	28
Figura 4 – Processo de obtenção do PEBD. ....	30
Figura 5 – Processo de polimerização do ABS. ....	31
Figura 6 – Produção do PLA a partir do ácido láctico e do lactídeo.....	32
Figura 7 – Diagrama esquemático de uma extrusora. ....	38
Figura 8 – Representação esquemática das roscas usadas em extrusoras do tipo: (a) mono- rosca e (b) dupla-roasca de contra-rotação e co-rotação. ....	38
Figura 9 – Estágios do mecanismo de sinterização com fase sólida. ....	40
Figura 10 – Fluxograma das etapas de execução do estudo desenvolvido.....	43
Figura 11 – Obtenção do filamento por processo de extrusão. ....	44
Figura 12 – Impressora 3D utilizada para obtenção dos <i>scaffolds</i> . ....	46
Figura 13 – Orientação das camadas para o modelo (0°/ 45°) desenvolvido.....	47
Figura 14 – Diagramas tempo-temperatura para remoção dos veículos orgânicos.....	48
Figura 15 – Filamentos obtidos via extrusão alumina/PEBD (c/AE) (esquerda), alumina/ABS (c/AE) (centro) e alumina/PLA (c/AE) (direita).....	49
Figura 16 – Micrografias da seção transversal das misturas de a) e b) alumina/PEBD (c/AE e s/AE); c) e d) alumina/ABS (c/AE e s/AE); e) e f) alumina/PLA (c/AE e s/AE). 51	
Figura 17 – Micrografias (20.000x) a) e b) alumina/PEBD (c/AE e s/AE); c) e d) alumina/ABS (c/AE e s/AE); e) e f) alumina/PLA (c/AE e s/AE). ....	52
Figura 18 – Micrografia do PEBD c/AE com cristalização do ácido esteárico (ampliação 10.000x e 20.000x). ....	53
Figura 19 – Análise granulométrica das partículas de alumina nas misturas a) com AE e b) sem AE, a partir das micrografias obtidas no MEV-FEG. ....	54
Figura 20 – Análise reológica das misturas desenvolvidas neste trabalho: a) alumina/PEBD (c/AE e s/AE); b) alumina/ABS (c/AE e s/AE); c) alumina/PLA (c/AE e s/AE). 54	
Figura 21 – <i>Scaffolds</i> produzidos via impressão 3D: (a) e (b) alumina/PEBD (c/AE e s/AE); (c) e (d) alumina/ABS (c/AE e s/AE); (e) e (f) alumina/PLA (c/AE e s/AE). ....	56
Figura 22 – <i>Scaffold</i> de alumina/PEBD c/AE com defeito de empenamento. ....	58
Figura 23 – Curvas TGA/DTG dos filamentos dos <i>scaffolds</i> após impressão 3D: (a) alumina/PEBD (c/AE), alumina/ABS (c/AE), alumina/PLA (c/AE) e (b) DSC	

alumina/PLA (atm. de nitrogênio).....	60
Figura 24 – <i>Scaffolds</i> após a etapa de <i>debinding</i> por <i>wicking</i> (leito de pó): (a) e (b) alumina/PEBD (c/AE e s/AE); (c) e (d) alumina/ABS (c/AE e s/AE); (e) e (f) alumina/PLA (c/AE e s/AE). .....	62
Figura 25 – <i>Scaffolds</i> sinterizados a 1600 °C: (a) e (b) alumina/PEBD (c/AE e s/AE); (c) e (d) alumina/ABS (c/AE e s/AE); (e) e (f) alumina/PLA (c/AE e s/AE). .....	64
Figura 26 – <i>Scaffolds</i> sinterizados com corte transversal (ampliação de 50x): (a) e (b) alumina/PEBD (c/AE e s/AE); (c) e (d) alumina/ABS (c/AE e s/AE); (e) e (f) alumina/PLA (c/AE e s/AE). .....	65
Figura 27 – Distribuição dos tamanhos de poros nos <i>scaffolds</i> sinterizados: (a) alumina/PEBD (c/AE e s/AE); (b) alumina/ABS (c/AE e s/AE); (c) alumina/PLA (c/AE e s/AE). .....	66
Figura 28 – Microestrutura da alumina após sinterização dos <i>scaffolds</i> (ampliação 10.000x): (a) e (b) alumina/PEBD (c/AE e s/AE); (c) e (d) alumina/ABS (c/AE e s/AE); (e) e (f) alumina/PLA (c/AE e s/AE). .....	68

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades do osso cortical e esponjoso.....	23
Tabela 2 – Temperaturas utilizadas no processo de extrusão de cada filamento. ....	44
Tabela 3 – Dimensões cúbicas dos <i>scaffolds</i> .....	46
Tabela 4 – Temperaturas de processamento dos <i>scaffolds</i> .....	55

## **LISTA DE QUADROS**

Quadro 1 – Aplicações de materiais sintéticos e naturais modificados para a medicina. .... 20

## LISTA DE SIGLAS, TERMOS E ABREVIACÕES

AM	-	Manufatura aditiva (do inglês: <i>Additive Manufacturing</i> );
ABS	-	Acrilonitrila butadieno estireno;
AE	-	Ácido esteárico;
BSE	-	Elétrons retroespalhados (do inglês: <i>backscattered electrons</i> );
CH	-	Quitosana (do inglês: <i>Chitosan</i> );
DED	-	Deposição de Energia Direta (do inglês: <i>Direct Energy Deposition</i> );
DLP	-	Processamento Digital por Luz (do inglês: <i>Digital Light Processing</i> );
DSC	-	Calorimetria Exploratória Diferencial;
DTG	-	Termogravimetria derivada (do inglês: <i>Differential Thermogravimetry</i> );
FEG	-	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (do inglês: <i>Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy</i> );
FDM	-	Modelagem por deposição fundida (do inglês: <i>Fused Deposition Modelling</i> );
FFF	-	Fabricação com filamento fundido (do inglês: <i>Fused Filament Fabrication</i> );
FRM	-	Replicação de espuma (do inglês: <i>Foam Replication Method</i> );
HA	-	Hidroxiapatita;
LM	-	Fabricação em camadas;
LCMIC	-	Laboratório Central de Microscopia;
LMCer	-	Laboratório de Materiais Cerâmicos;
LOM	-	Fabricação de objetos laminados (do inglês: <i>Laminated Object Manufacturing</i> );
LPOL	-	Laboratório de Polímeros;
MEV	-	Microscopia eletrônica de varredura;
PEBD	-	Polietileno de baixa densidade;
PE	-	Polietileno;
PLA	-	Poliácido láctico;
PVA	-	Poli (álcool vinílico);
RP	-	Prototipagem rápida (do inglês: <i>Rapid Prototyping</i> );
SFF	-	Fabricação de forma livre sólida (do inglês: <i>Solid Free-form Fabrication</i> );
SLA	-	Estereolitografia (do inglês: <i>Stereolithography Apparatus</i> );
SLM	-	Fusão seletiva a laser (do inglês: <i>Selective Laser Fused</i> );
SLS	-	Sinterização seletiva a laser (do inglês: <i>Selective Laser Sintering</i> );
T <sub>cc</sub>	-	Temperatura de cristalização a frio;
T <sub>d</sub>	-	Temperatura de degradação;
T <sub>g</sub>	-	Temperatura de transição vítrea;
T <sub>m</sub>	-	Temperatura de fusão;
TGA	-	Análise termogravimétrica;
T <sub>onset</sub>	-	Temperatura de <i>onset</i> ;

- USGS - *Science for a Changing World;*
- UV - Ultravioleta.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
1.1	OBJETIVO GERAL.....	18
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS DO TRABALHO.....	18
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>19</b>
2.1	BIOMATERIAIS.....	19
2.2	ENGENHARIA TECIDUAL .....	21
2.3	<i>SCAFFOLDS</i> .....	23
<b>2.3.1</b>	<b><i>Scaffolds</i> de compósitos polímero/cerâmica .....</b>	<b>25</b>
<b>2.3.2</b>	<b>Estruturas porosas de alumina em catálise.....</b>	<b>26</b>
2.4	MATERIAIS USADOS NA MANUFATURA ADITIVA .....	27
<b>2.4.1</b>	<b>Alumina .....</b>	<b>27</b>
<b>2.4.2</b>	<b>Poliétileno de baixa densidade (PEBD) .....</b>	<b>29</b>
<b>2.4.3</b>	<b>Acrilonitrila butadieno estireno (ABS).....</b>	<b>30</b>
<b>2.4.4</b>	<b>Poliácido láctico (PLA).....</b>	<b>32</b>
2.5	MANUFATURA ADITIVA .....	33
<b>2.5.1</b>	<b>Tipos de manufatura aditiva .....</b>	<b>34</b>
<b>2.5.2</b>	<b>Defeitos na impressão e na pós-moldagem .....</b>	<b>36</b>
2.6	PROCESSAMENTO POR EXTRUSÃO MONO-ROSCA E DUPLA-ROSCA .	37
2.7	SINTERIZAÇÃO COM FASE SÓLIDA.....	39
2.8	CONSIDERAÇÕES SOBRE A FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	40
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>42</b>
3.1	MATERIAIS.....	42
3.2	MÉTODOS .....	42
<b>3.2.1</b>	<b>Obtenção do filamento via extrusão – ETAPA 1 .....</b>	<b>43</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Fabricação do <i>scaffold</i> via impressão 3D – ETAPA 2.....</b>	<b>45</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Sinterização e ensaio das propriedades do <i>scaffold</i> – ETAPA 3 .....</b>	<b>47</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>49</b>
4.1	OBTENÇÃO DO FILAMENTO VIA EXTRUSÃO – ETAPA 1 .....	49
4.2	DESENVOLVIMENTO DO <i>SCAFFOLD</i> VIA IMPRESSÃO 3D – ETAPA 2...55	
4.3	SINTERIZAÇÃO E ENSAIO DAS PROPRIEDADES DO <i>SCAFFOLD</i> – ETAPA 3 .....	59

**5 CONCLUSÕES.....70**

**REFERÊNCIAS .....72**

## 1 INTRODUÇÃO

As pessoas sofrem com lesões ou doenças e, em muitos casos, o único tratamento possível é substituir completamente alguns dos órgãos ou tecidos. A engenharia de tecidos tem como objetivo substituir os tecidos e órgãos afetados por meio de estruturas conhecidas como *scaffolds* (RAMÍREZ *et al.*, 2019).

De acordo com os dados da Revista *World Population Ageing*, em uma revisão publicada em 2020, a população global com 65 anos ou mais cresceu 703 milhões nos últimos anos, com projeção de dobrar para 1,5 bilhões até 2050, um crescimento de 16 % comparado aos anos de 1990 a 2019, em que o crescimento foi de 9 % (NATIONS, 2020). É necessário que os países tenham que se adaptar mais rapidamente ao envelhecimento, tanto em países mais desenvolvidos, quanto naqueles com menor nível de renda. Os avanços na saúde pública e nas tecnologias médicas possibilitam melhores condições de vida, o que permite que as pessoas vivam mais, com vidas mais saudáveis, especialmente na faixa etária com idade mais avançada.

Os biomateriais e a engenharia de tecidos chegam como solução para estes problemas ocasionados por lesões, traumas, fraturas ósseas ou teciduais, pois é um campo que abrange conhecimentos nas mais diversas áreas como medicina, biologia e engenharia de materiais, entre outros. O objetivo comum é desenvolver materiais sintéticos na substituição de órgãos ou tecidos, capazes de reparar e melhorar as funções desenvolvidas pelo tecido danificado, com excelentes propriedades agregadas (CORREIA, 2017; PINTO; MAIA; THIRÉ, 2016). Os biomateriais caracterizam-se por serem materiais implantáveis, dispositivos para liberação de medicamentos, órgãos artificiais, curativos, entre outros, que tem como objetivo entrar em contato com o sistema biológico sem oferecer riscos, ou progressão de doenças e/ou infecções ao hospedeiro (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015).

Materiais biocompatíveis, bioativos e biodegradáveis como os *scaffolds* tem se tornado uma alternativa viável, pois podem ser manufaturados em diferentes configurações, para obter propriedades controladas, de excelência, apropriadas para aplicações específicas.

Segundo Correia (2017), estas estruturas tridimensionais denominadas *scaffolds*, têm sido estudadas com o propósito de serem utilizadas no tratamento de tecido ósseo (para substituição), restaurando a função defeituosa ou o próprio osso danificado, com o objetivo de promover a reparação deste tecido, dar suporte mecânico suficiente, permitir a adesão e proliferação celular, de forma a conferir-lhe características físicas e biológicas para seu

correto funcionamento (CORREIA, 2017).

Diferentes materiais têm sido utilizados para a produção de *scaffold*, incluindo polímeros naturais e sintéticos, metais, cerâmicos e compósitos, porém todos apresentam vantagens e limitações. Amplamente os que mais se destacam são os polímeros naturais devido a sua não toxicidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade e similaridade de sua estrutura com a matriz óssea. Neste grupo estão a celulose, queratina, quitosana e o colágeno (VENKATESAN *et al.*, 2015). A busca por testes com novos materiais é um desafio para a aplicação biomédica.

O processo de manufatura aditiva (AM), ou impressão 3D, tem sido uma alternativa que permite a fabricação de estruturas metálicas, poliméricas, cerâmicas e de materiais compósitos com alta complexidade geométrica. Um das tecnologias dentro da AM é a deposição por filamento fundido (BOSE *et al.*, 2018). Essa tecnologia possui capacidade de imprimir peças com geometrias complexas de alta qualidade, com dimensões, variando de micro a macro escalas, e ser ainda considerada de baixo custo. Contudo uma limitação de materiais disponíveis pode entretanto, dificultar a utilização da técnica, sendo necessário retrabalho com pós-processamento, como sinterização e acabamentos superficiais (NGO *et al.*, 2018).

A utilização de materiais cerâmicos em impressão 3D vem sendo cada vez mais explorada, devido às excelentes propriedades e a possibilidade de moldagem com formas complexas. A alumina ( $Al_2O_3$ ) entra como alternativa, devido ao baixo custo, às suas excelentes propriedades dielétricas, alta rigidez mecânica, boa condutividade térmica e a sua alta capacidade de resistir aos ácidos e bases fortes. Uma vez que seja desenvolvida uma formulação com componentes poliméricos, pode apresentar vantagens na prototipagem de diferentes geometrias complexas, para obtenção de peças com alta resistência após o processamento (ALVES *et al.*, 2017; MAMATHA *et al.*, 2018; RAMÍREZ *et al.*, 2019).

Não só na saúde, mas também na indústria petroquímica, a cerâmica é amplamente utilizada por melhorar a eficiência catalítica, pela capacidade de mimetizar a porosidade de sistemas naturais, além de fornecer área superficial adequada, entre outras vantagens. Neste caso, é necessária a produção de estruturas complexas com porosidade adequada, o que pode ser feito por diversas tecnologias da manufatura aditiva, como fabricação por filamento fundido e modelagem por deposição fundida, por ser um método rápido e que permite peças de alta complexibilidade, boas propriedades mecânicas, facilidade de utilização, peças multimateriais e baixo custo (BEKAS *et al.*, 2019; HUO *et al.*, 2020).

Com o propósito de se obter uma estrutura tridimensional de *scaffold* cerâmico, este

trabalho desenvolveu um *scaffold* de alumina, por manufatura aditiva, através do estudo de parâmetros de impressão e propriedades morfológicas aplicáveis a saúde e à indústria química. O processo foi dividido em três etapas, inicialmente com obtenção do filamento para impressão 3D, por processo de extrusão de mistura cerâmica/polímero e, após, pela técnica de manufatura aditiva conhecida como fabricação por filamento fundido, do protótipo *scaffold*, seguido do pós-processamento e sinterização.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Obtenção de *Scaffolds* de alumina utilizando o processo de manufatura aditiva a partir da produção de filamentos via extrusão de três diferentes polímeros.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS DO TRABALHO

- Desenvolver os filamentos por processo de extrusão e caracterizar os filamentos quanto ao empacotamento dos pós, em função da distribuição de tamanhos e morfologia das partículas;
- Caracterizar os filamentos obtidos quanto às propriedades reológicas a verde;
- Desenvolver e determinar os parâmetros de processo para obtenção dos *scaffolds* pelo processo de manufatura aditiva por FFF;
- Determinar os estágios de sinterização e construir as rampas de aquecimento para processo de extração do veículo orgânico (*debinding*) dos *scaffolds*;
- Caracterizar os *scaffolds* quanto às propriedades morfológicas a verde e após a sinterização por microscopia.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 BIOMATERIAIS

Os biomateriais representam uma fração dos produtos utilizados na área da saúde, e vem apresentando um crescimento constante ao longo de meio século, buscam abrir novas portas de potencial regenerativo para o corpo e órgãos humanos já em situação de deteriorização, sendo utilizados em dispositivos médicos temporários ou permanentes implantados no corpo humano. Antigamente o intuito era a obtenção de materiais biocompatíveis que pudessem apenas substituir tecidos danificados; atualmente se desejam materiais com uma maior vida útil, incorporados e absorvidos, com propriedades de natureza não carcinogênica, interação com a interface do tecido hospedeiro e que possuam características biomiméticas mais próximas possíveis às biológicas (AGARWAL *et al.*, 2020; PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015).

Williams (2009) apresenta uma proposta de definição de biomaterial, enfatizando que é um material submetido a uma dada aplicação (individual ou complexa). Ele deve interagir com os tecidos ao realizar suas funções, apresentando uma interface com o componente vivo, com princípios de evolução da ciência e tecnologias nos cuidados da saúde (WILLIAMS, 2009).

Um biomaterial é um material não-vivo, de origem animal ou sintética, utilizado em dispositivos médicos, com intenção de interagir com um sistema biológico (incluindo fluidos biológicos). O resultado é uma resposta adequada, biocompatível, quando submetido ao seu hospedeiro em uma aplicação específica, criando resistência à coagulação sanguínea, infecção e/ou cicatrização normal sem complicações (RATNER *et al.*, 2020).

O Quadro 1 apresenta algumas aplicações na medicina de materiais sintéticos e naturais modificados.

Quadro 1 – Aplicações de materiais sintéticos e naturais modificados para a medicina.

<b>Aplicação</b>	<b>Tipos de materiais</b>
Sistema esquelético, substituição de articulações (quadril, joelho)	Titânio, liga Ti –Al – V, aço inoxidável, polietileno.
Placa óssea para fixação de fratura	Aço inoxidável, liga cobalto-cromo
Tecido ósseo	Cerâmicas bioativas, Materiais compósitos – polímero/ cerâmico.
Cimento ósseo	Poli (metacrilado de metila).
Tendão artificial e ligamento	Teflon
Implantes dentários	Titânio, liga Ti –Al – V, aço inoxidável, alumina, polietileno.
Sistema cardiovascular, próteses de vasos sanguíneos, válvulas cardíacas	Teflon, poliuretano; Aço inoxidável, tecido reprocessado.
Cateter	Silicone, teflon e poliuretano.
Órgãos	Coração artificial: poliuretano; Rim artificial: celulose, poliacrilonitrila
Lentes de contato	Hidrogel, silicone, PMMA, poli(HEMA).

Fonte: Adaptado de Ratner *et al.* (2020).

Para uma aplicação clínica adequada, com relação às propriedades físicas e mecânicas, é necessária a escolha correta do biomaterial utilizado. Para isso, é apresentada a seguir uma classificação específica (GUTIERRES *et al.*, 2006; LARRY L; JULIA M, 2002; RODOLFO *et al.*, 2017; SINHORETI; VITTI; SOBRINHO, 2013):

1) Quanto à sua origem (biológica/sintética):

**Biológica:**

- a) Autógenos: contém células do próprio indivíduo, do próprio paciente;
- b) Alógenos/Homógenos: provém de indivíduo diferente, mas de mesma espécie, normalmente implantes de banco de ossos humanos;
- c) Xenógenos/Heterólogos: provenientes de espécie doadora diferente, animais, como por exemplo, osso bovino.

**Sintética/Aloplásticos:** metais, polímeros, cerâmicos e compósitos.

2) Quanto à sua resposta ao organismo interface material – tecido:

- a) Bioinertes/Biotoleráveis: são materiais que estão em contato direto com o tecido ósseo

com formação mínima do tecido, tolerado pelo organismo, porém pode acarretar instabilidade e falhas.

- b) Bioreabsorvíveis: são materiais que apresentam uma resposta celular em níveis moleculares, que com o tempo são absorvidos, degradados ou fagocitados pelo organismo e substituídos pelo tecido hospedeiro. As células crescem fora do corpo e imitam o tecido biológico (biomimética).
- c) Bioativos: são aqueles materiais que podem provocar ação ou reação controlada com capacidade de interagir com os tecidos de forma a estimular o crescimento celular e a síntese do produto, estabelecendo uma ponte química com o osso envolvente.

3) Quanto ao mecanismo de ação:

- a) Osteoindutores: são materiais que estimulam a atração de células com diferenciação fenotípica em osteoblastos.
- b) Osteocondutores: materiais que permitem a proliferação dos vasos sanguíneos, facilitando as células aderirem, crescerem e atravessarem todo o material.
- c) Osteogênicos: materiais que são capazes de promover o crescimento e formar novo tecido ósseo. São biomateriais que comportam células vivas com capacidade de diferenciação no tecido ósseo.

4) Quanto ao tipo de aplicação e;

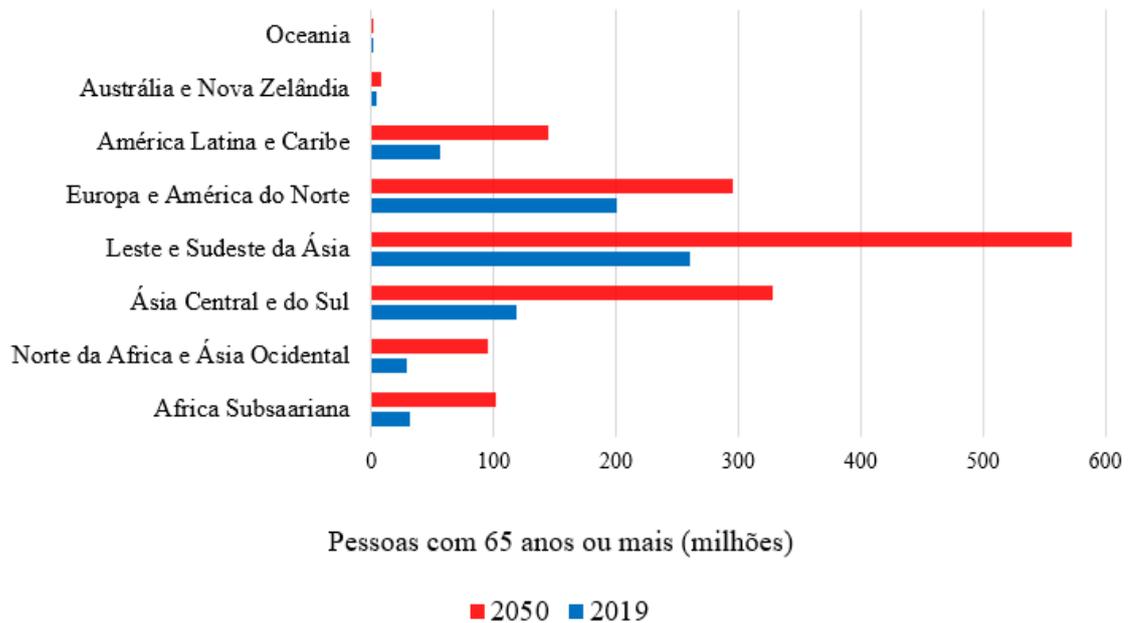
5) Quanto às características dos materiais.

## 2.2 ENGENHARIA TECIDUAL

Doenças, lesões, acidentes e traumas são fatores que podem levar a danos e degeneração do tecido humano, necessitando de reparos, transplantes ou substituição do tecido atingido. Um dos fatores observados é o crescimento da população mundial acima de 65 anos que desencadeou a grande necessidade de substituição óssea e tecidual, devido à fragilidade e por ser uma das faixas etárias mais susceptíveis a acidentes domésticos, como também a busca pela melhor longevidade e qualidade de vida (NATIONS, 2020; O'BRIEN, 2011).

A Figura 1 apresenta o cenário mundial do envelhecimento populacional, que visa a embasar o cenário que impulsiona melhorias na sobrevivência associada ao desenvolvimento econômico e social com avanços na medicina e saúde pública.

Figura 1 – Cenário mundial do envelhecimento populacional.



Fonte: Adaptado de Nations (2020).

Embasando o cenário apresentado, a engenharia de tecidos é um campo da ciência que engloba conhecimentos da medicina, biologia, ciência dos materiais e engenharia, sendo alternativa para regenerar tecidos danificados, visando desenvolver e criar substituintes biológicos que melhoram, restauram ou mantêm a função tecidual do tecido danificado. Criada em 1988 em um *Workshop* da *National Science Foundation*, a engenharia de tecidos aplica métodos de engenharia e ciência da vida para o melhor entendimento das relações estrutura-função de mamíferos normais e patológicos a fim de aprimorar, restabelecer ou conservar funções do tecido por substitutos biológicos desenvolvidos (O'BRIEN, 2011).

O tecido ósseo é composto por duas estruturas diferentes, o osso esponjoso/trabecular, apresenta uma porosidade que varia de 12 à 65 % em volume, e a outra estrutura localizada mais externamente é o osso cortical/compacto, que apresenta uma porosidade menor que 8 à 40 %. As estruturas são capazes de tolerar remodelação dinâmica, maturação, reabsorção controlada através de interações celulares osteoblásticas responsáveis pela nova formação óssea e osteoclástica, responsável pela reabsorção do osso antigo (MADRID; VRECH; SANCHEZ, 2019; RAJAPAKSE *et al.*, 2015).

Na Tabela 1 são apresentadas algumas propriedades comuns dos ossos esponjoso e cortical.

Tabela 1 – Propriedades do osso cortical e esponjoso.

Propriedade	Osso cortical	Osso esponjoso
Densidade aparente (kg/m <sup>3</sup> )	1800-2000	100-900
Modulo de elasticidade (GPa)	7-30	0,05-0,5
Resistência mecânica à compressão (MPa)	100-230	2-12
Fonte	(KOKUBO; KIM; KAWASHITA, 2003; PIAIA; SALMORIA; HOTZA, 2018).	(KOKUBO; KIM; KAWASHITA, 2003; PIAIA; SALMORIA; HOTZA, 2018).

Fonte: O Autor.

Entre as diversas pesquisas e estudos, a engenharia de tecidos prioriza sintetizar e melhorar os métodos para regeneração e manutenção de suas funções *in vivo*, cultivando células sob condições de cultura controlada, a fim de avaliar a reação do hospedeiro ao material, a integração com o tecido circundante e o grau de biocompatibilidade do material, para posterior aplicação em local desejado no paciente, de modo a obter uma nova formação de tecidos que será reabsorvido ou degradado após um longo tempo (BOKTOR *et al.*, 2020; REZWAN *et al.*, 2006).

Quando esses tecidos são gravemente danificados, a fim de termos uma estrutura e porosidade compatível com o tecido ósseo humano, os *scaffolds* obtidos por manufatura aditiva, surgem como solução mais comum para aplicação deste método como a unidade básica para o desenvolvimento da engenharia na área de biomateriais.

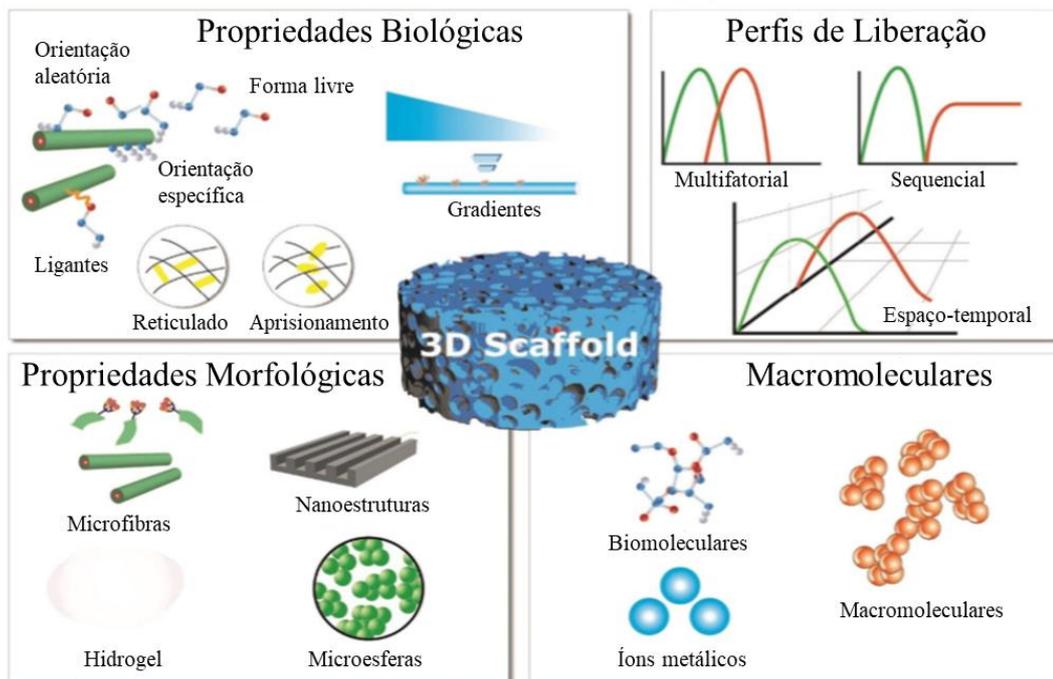
### 2.3 SCAFFOLDS

Os *scaffolds* são estruturas obtidas por modelagem computacional, usando dados estudados diretamente da anatomia do paciente, que posteriormente são obtidas por manufatura aditiva, também conhecida como impressão 3D. Essa modelagem permite definir propriedades com geometria, estrutura e dimensões adequadas a um defeito e porosidade específicos, de modo a obter um modelo que promova a formação de tecido e crescimento celular quando cultivada *in vivo* ou *in vitro* (MADRID; VRECH; SANCHEZ, 2019; O'BRIEN, 2011; RAMÍREZ *et al.*, 2019).

Os *scaffolds* são desenvolvidos para permitir a regeneração do tecido com defeito, formação do tecido ósseo que passou por um defeito de causa natural, ou por processo médico de remoção. Devem possuir características peculiares que imitam uma estrutura celular, possibilitando às células se infiltrem e aderirem em sua matriz porosa interconectada, proporcionando biocompatibilidade e propriedades mecânicas de suporte, para a formação celular e do novo tecido (PIAIA; SALMORIA; HOTZA, 2018).

A Figura 2 representa as diferentes funcionalidades do *scaffold* 3D, nas propriedades biográficas, bioquímicas, de localização e controle de fatores bioativos dos materiais implantáveis.

Figura 2 – Funcionalização dos *scaffolds* obtidos por impressão 3D.



Fonte: Adaptado de Fernandez-Yangué *et al.* (2015).

Deve-se salientar que os *scaffolds* não podem provocar nenhum tipo de reação ou resposta inflamatória, citotoxicidade, bem como falhas em sua estrutura durante o manuseio. Uma característica essencial para a produção de um estruturado tipo *scaffold* é o controle de porosidade, sendo 90 % o valor considerado ideal, com diâmetro de poro de 100  $\mu\text{m}$  a 600  $\mu\text{m}$ , que promove uma boa adesão, permeabilidade, crescimento celular e vascularização (ABBASI *et al.*, 2020; CHEN; ZHU; THOUAS, 2012).

Os principais materiais utilizados para produção das estruturas são os polímeros sintéticos e naturais, materiais orgânicos, como proteínas, termoplásticos, hidrogéis, elastômeros termoplásticos, cerâmicas bioativas, materiais compósitos, como por exemplo,

polímero/cerâmico e materiais metálicos, como ligas de magnésio e titânio (CHEN; ZHU; THOUAS, 2012; FERNANDEZ-YAGUE *et al.*, 2015; RAMÍREZ *et al.*, 2019).

Matérias-primas em pó baseadas em alumina (ou alumina/zircônia) e um ligante (veículo orgânico) podem ser preparadas e impressas em 3D, para fabricar estruturas celulares cerâmicas complexas, que após podem ou não ser infiltradas com um gel. O gel pode ser do mesmo material utilizado no *scaffold* (alumina ou zircônia, por exemplo), como também um biovidro ou hidroxiapatita. Esta técnica é utilizada inclusive para restaurações dentárias (ARNESANO *et al.*, 2020; JIAO *et al.*, 2020; KIM; KIM, 2006; STUMPF *et al.*, 2018).

### 2.3.1 *Scaffolds* de compósitos polímero/cerâmica

A busca pela substituição de tecido ósseo por biomateriais alternativos vem despertando o interesse acadêmico e tecnológico, de modo a atender as necessidades da medicina clínica e integrando princípios da medicina regenerativa. Milhares de procedimentos cirúrgicos são realizados para substituir tecidos biológicos que foram prejudicados ou danificados por doenças, acidentes ou traumas. Os *scaffolds* são uma alternativa de aplicação, devido a fornecerem um ambiente propício para regeneração do tecido e órgãos, restabelecer função orgânica e atividade celular como adesão, proliferação, diferenciação e migração (INDURKAR *et al.*, 2021; O'BRIEN, 2011).

A obtenção de *scaffolds* de materiais compósitos tem se tornado cada vez mais importante, devido à necessidade de se obterem melhores propriedades, que não são possíveis de serem alcançadas com o componente individual. *Scaffolds* tridimensionais de  $\beta$ -fosfato tricálcico ( $\beta$ -TCP) e hidroxiapatita (HA) em pó, foram produzidos pelo método de replicação de espuma (FRM) em três concentrações: 80/20 %, 90/10 % e 99/1 % e após foram revestidos com o biopolímero alginato, que é composto por blocos de ácido  $\beta$ -D-manurônico e de ácido  $\alpha$ -L-gulurônico. A cultura celular foi monitorada durante 1, 7 e 14 dias, permitindo identificar uma boa superfície rugosa e com poros controláveis, dentro do diâmetro para regeneração óssea, alta capacidade hidrofílica na concentração 80/20 %, o que permitiu as células migrarem e, 70 % dos osteoblastos revelaram atividade metabólica, indicando a biocompatibilidade. O revestimento de alginato permitiu uma melhora nas propriedades mecânicas e biológicas, não representando riscos de transmissão de doenças e promovendo a regeneração óssea (TORRES *et al.*, 2013).

Outra aplicação de compósito é a obtenção de *scaffolds* de hidrogel. No estudo de Ergul

e colaboradores (2019), uma solução de poli(álcool vinílico) (PVA) 1 % em peso e quitosana (CH) 2,5 % em peso, misturada à hidroxiapatita sintetizada e sinterizada em uma concentração de 2,5, 5, 10 e 15 % em peso, foram colocados em seringas de 10 mL para impressão 3D. Os resultados obtidos permitiram identificar que a melhor impressão do *scaffold* de hidrogel foi na concentração de 15 % em peso, com melhor dispersão e tamanho de partículas, melhor módulo de elasticidade (91,14 MPa), ideal para substituição óssea, propriedades biológicas com aumento de proliferação de células tronco e, adaptação a matriz celular na qual foram cultivadas, resultando na biocompatibilidade e aplicabilidade em implante ósseo.

A viabilidade da utilização de impressão 3D permite a obtenção de estruturas complexas com alta precisão, que em escala industrial não seriam possíveis de serem obtidas, permitindo que essa técnica desenvolva soluções para adversidades clínicas.

### **2.3.2 Estruturas porosas de alumina em catálise**

Com ampla aplicação na indústria petroquímica, as cerâmicas com estrutura porosa são utilizadas devido à sua alta eficiência catalítica, uma vez que 90 % dos processos químicos envolverem alguma etapa catalítica. Os *scaffolds* cerâmicos possuem porosidade suficiente para a dispersão de sítios ativos com menor efeito de difusão em reações químicas. Além disso, caracterizam-se por apresentar propriedades específicas para aplicação como meio filtrante, adsorvente e suporte catalítico para diversas reações químicas e tratamentos ambientais (FALK *et al.*, 2014; HUO *et al.*, 2020; LIND *et al.*, 2020).

Além da manufatura aditiva, o método utilizado atualmente para a obtenção destas estruturas é o método de réplica, método de espuma, que permite um volume de poros abertos de até 95 %, variando de nanômetros a micrometros, porém sua grande utilização é para filtração de metal fundido, filtros de exaustão de motores a diesel e filtração de gases quentes. A principal desvantagem do método de espuma é a preparação da suspensão, onde as características reológicas possuem importância fundamental, de modo a se ter uma fluidez ideal para remoção, como também um comportamento pseudoplástico, para revestir o molde com mais eficiência. Com a dificuldade de obtenção de peças pelos métodos tradicionais, a impressão 3D se tornou uma alternativa de substituição, para fabricação de peças de alta qualidade, com boas propriedades mecânicas, alta porosidade e estabilidade química em altas temperaturas (FALK *et al.*, 2014; HUO *et al.*, 2020; SHUMILOV *et al.*, 2020).

Os catalisadores podem ser manufaturados com os mais diversos materiais, mas os materiais metálicos e os cerâmicos se destacam, em aplicações em que as reações químicas exigem diferentes temperaturas, pressões e pHs (LIND *et al.*, 2020). Na produção de *scaffolds* cerâmicos, a alumina é o material que se sobressai, devido às suas características de boa atividade catalítica, estabilidade térmica e baixo custo.

## 2.4 MATERIAIS USADOS NA MANUFATURA ADITIVA

### 2.4.1 Alumina

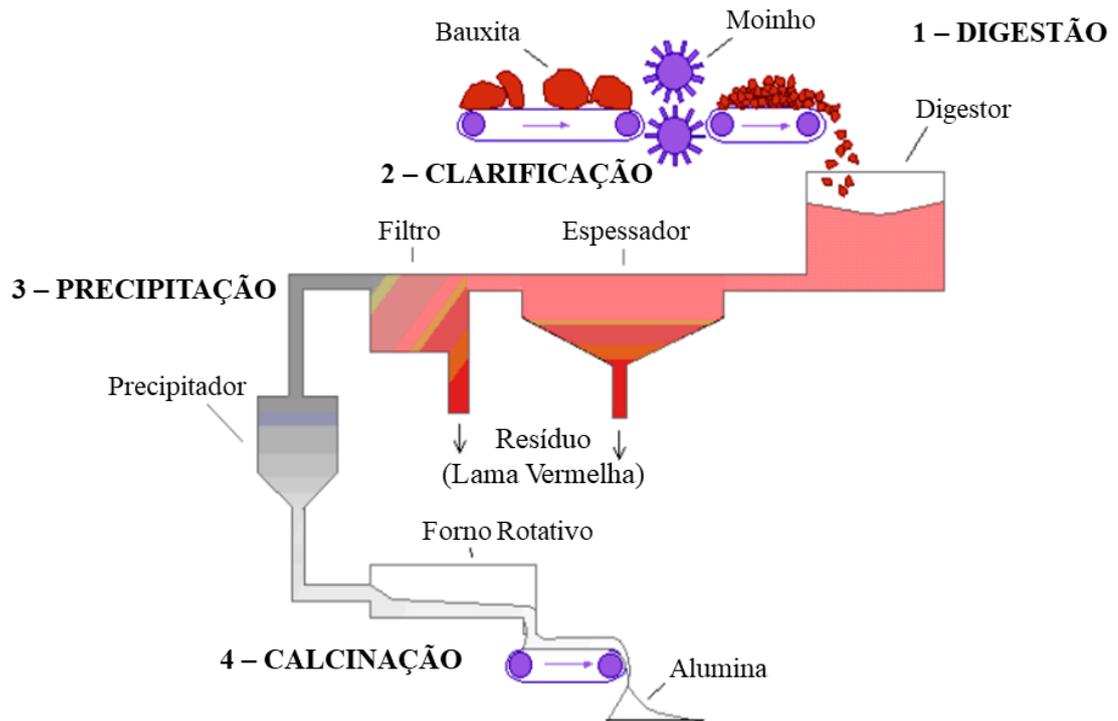
O óxido de alumínio, mais conhecido como alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), é um dos materiais cerâmicos mais importantes e é utilizado para as mais diversas aplicações, devido às suas excelentes propriedades mecânicas, dielétricas e resistência química.

A alumina pode ser obtida por processo Bayer, em que é extraída da bauxita em temperaturas em torno de 1200 °C, gerando um pó agregado, com diferentes tamanhos de partículas, que necessitam de etapas de trabalhos subsequentes de moagem e micronização, para se obter a alumina desejada (SALEM; CHINELATTO; CHINELATTO, 2014).

No estágio inicial, a moagem da bauxita e a digestão da solução sólida de hidróxido de sódio, permitem a separação do hidróxido de alumínio. Após, os demais componentes são separados por sedimentação, clarificação, separação entre as fases sólida e líquida, chamada de lama vermelha, que é composta por óxidos insolúveis de ferro, quartzo, aluminossilicatos de sódio, carbonatos e aluminatos de cálcio e dióxido de titânio. Após, ocorre a precipitação com adição de pequenos cristais de hidróxido de alumínio e, por fim, o hidróxido de alumínio cristalizado é encaminhado para calcinação para obtenção do óxido de alumínio em temperaturas de 1200 °C (RUYS, 2019; SILVA FILHO; ALVES; MOTTA, 2007).

A Figura 3 apresenta o esquema das etapas do processo Bayer para obtenção da alumina.

Figura 3 – Esquema do processo Bayer de obtenção de alumina.



Fonte: Adaptado de Silva Filho, Alves e Motta (2007).

A fase mais estável da alumina é a  $\alpha$ -alumina; as demais fases metaestáveis são chamadas de aluminas de transição, e são formadas durante as transformações polimórficas com baixas energias de ativação (algumas destas aluminas possuem alta atividade catalítica). Além do processo Bayer, também é possível sintetizar a alumina por síntese sol-gel, decomposição de sais de alumínio, calcinação de hidróxidos de alumínio, síntese hidrotérmica e oxidação de alumínio metálica (SILVA; LIMA; RODRIGUES, 2016).

Segundo estudos atualizados do *Science for a Changing World* (USGS) (2019), 80 % de toda bauxita mundial extraída é refinada pelo processo Bayer para produção de alumina, destacando o Brasil como o 3º colocado na produção mundial de alumina com 10.900 toneladas no ano de 2017, perdendo apenas pela China com produção de 69.000 t/ano e Austrália com 20.500 t/ano, comprovando a versatilidade e importância deste material para aplicação mundial.

A alumina é classificada como um material bioinerte e pode ser produzida em diferentes percentuais de pureza, sendo que as melhores propriedades são obtidas com tamanhos de partícula menores que 4  $\mu\text{m}$  e pureza de 99,7 %. A alumina apresenta baixa condutividade térmica, altas temperaturas de trabalho 1850 – 1950  $^{\circ}\text{C}$  e temperatura de fusão superior a 2000  $^{\circ}\text{C}$ . Suas principais aplicações são nas áreas de ciência dos materiais, membranas,

catalisadores, coberturas antioxidantes, área odontológica, em próteses, e nas mais diversas áreas comerciais (GROSSIN *et al.*, 2021; SHIRAZI *et al.*, 2014).

A principal desvantagem nas propriedades da alumina é a fratura frágil, em que a interconectividade e a quantidade dos poros são dois fatores importantes que têm um impacto nas propriedades de fadiga da alumina. Deste modo, as propriedades mecânicas ainda dependem principalmente da presença de defeitos presentes (ALASVAND *et al.*, 2020).

Sua aplicação clínica é baseada na biocompatibilidade, resistência, densidade e resistência ao desgaste, com uma microdureza de 2000 – 2200 GPa (Dureza Knoop), que a torna uma cerâmica ideal para implantes e componentes de articulações. Outra característica importante que a torna um material excelente na aplicação biomédica para o comportamento *in vivo* é a porosidade, acima de 90 % que permite a penetração de líquidos e crescimento celular em ambientes fisiológicos, garantindo uma resistência a longo prazo (PICONI, 2017; RUYS, 2019).

#### **2.4.2 Polietileno de baixa densidade (PEBD)**

Os polímeros são materiais de origem natural ou sintética, e são macromoléculas compostas por dezenas de milhares de unidades repetidas, unidades estas, ligadas por ligações covalentes, denominadas meros. Uma unidade da molécula da substância química é chamada de monômero. Dependendo do tipo de estrutura química, do número de meros presentes na cadeia e do tipo de ligação, os polímeros podem ser divididos em classes: os termoplásticos, as borrachas e as fibras (CANEVAROLO JR, 2006).

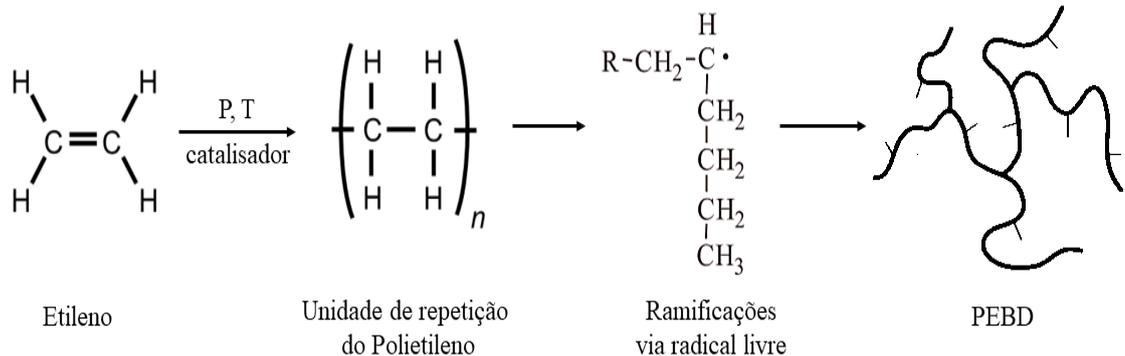
Segundo estudos de Paxton *et al.* (2019), o polietileno (PE) representa o polímero mais popular utilizado mundialmente, devido ao baixo custo e facilidade de produção, totalizando uma produção anual de 5 milhões de toneladas no ano de 2017. Caracteriza-se por apresentar vários tipos de PE, que se classificam pelas suas ramificações, peso molecular, densidade, variando em propriedades térmicas, mecânicas, químicas, elétricas, ópticas e biomédicas (PAXTON *et al.*, 2019).

O polietileno de baixa densidade (PEBD), em inglês: *low density polyethylene* (LDPE ou PE-LD), é um polímero de cadeia carbônica parcialmente cristalina (50-60 %), flexível, de monômeros de hidrocarbonetos alifáticos insaturados, contendo uma dupla ligação de carbono-carbono (CH<sub>2</sub>), finalizada com grupo CH<sub>3</sub>. Sua obtenção se dá pela polimerização de radicais livres sob temperatura e altas pressões, com a presença de catalisadores, a partir do

monômero etileno, gerando ramificações importantes que caracterizam suas propriedades, como cristalização, temperatura de transição vítrea e tamanho de cristalitos (CANEVAROLO JR, 2006; COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003).

A Figura 4 apresenta o processo de polimerização e obtenção do PEBD, onde podemos observar a presença de ramificações ligadas à cadeia principal.

Figura 4 – Processo de obtenção do PEBD.



Fonte: Adaptado de Coutinho, Mello e Maria (2003) e Paxton *et al.* (2019).

O PEBD é caracterizado por apresentar propriedades particulares, de grande interesse devido a ampla gama de aplicações, além do e baixo custo. Apresenta excelentes propriedades elétricas, por ser um material isolante e, devido à sua estabilidade térmica, permite a aplicação como revestimento em cabos de alta tensão, filmes e isolamento de fios e cabos (AZIZI *et al.*, 2019; MARK, 2014).

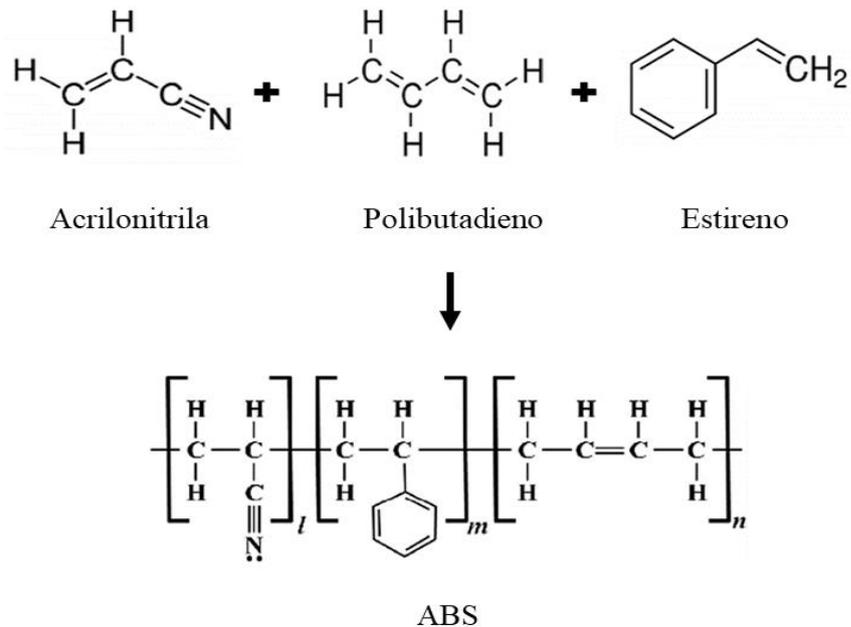
Além de propriedades elétricas, o PEBD caracteriza-se por apresentar uma densidade entre  $0,910 - 0,925 \text{ g.cm}^{-3}$ , facilidade de processamento, rigidez, baixa resistência à tração, alta resistência ao impacto, elevada resistência à corrosão, boas propriedades ópticas e baixa toxicidade. É empregado para produção de sacolas e embalagens plásticas, embalagens alimentícias, bem como em embalagens e filmes médicos estéreis e para saúde pessoal (COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003; PAXTON *et al.*, 2019).

### 2.4.3 Acrilonitrila butadieno estireno (ABS)

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

material, além de características como resistência ao calor e resistência química (MANISHA; SHARMAA; AKASHA, 2018; REGGIO *et al.*, 2020). Na Figura 5 está reapresentado o processo de polimerização do ABS.

Figura 5 – Processo de polimerização do ABS.



Fonte: Adaptado de Manisha, Sharmaa e Akasha (2018).

O ABS possui propriedades de alta tenacidade, mesmo em condições de baixa temperatura, rigidez adequada, estabilidade dimensional, boa estabilidade térmica e química. Apresenta característica de resistir ao calor, facilitando o processamento de produtos químicos, como também baixo custo, podendo ser reciclado (MANISHA; SHARMAA; AKASHA, 2018).

Polímero mais comum utilizado na fabricação por filamento fundido, o ABS foi introduzido na década de 1950 como uma alternativa mais resistente. É um material muito utilizado devido à sua facilidade de impressão, moldagem, baixo custo, estabilidade mecânica e de cor. As formulações de ABS incluem aditivos que permitem melhorar o fluxo no processo de impressão, pigmentos de diversas cores e antioxidantes, absorvedores de UV (que evitam a degradação), caracterizando-se como um dos materiais mais comumente utilizado no processo de fabricação com filamento fundido (FFF). Depois do ABS, o PLA é polímero mais comumente utilizado no processo de impressão 3D (PETERSON, 2019).

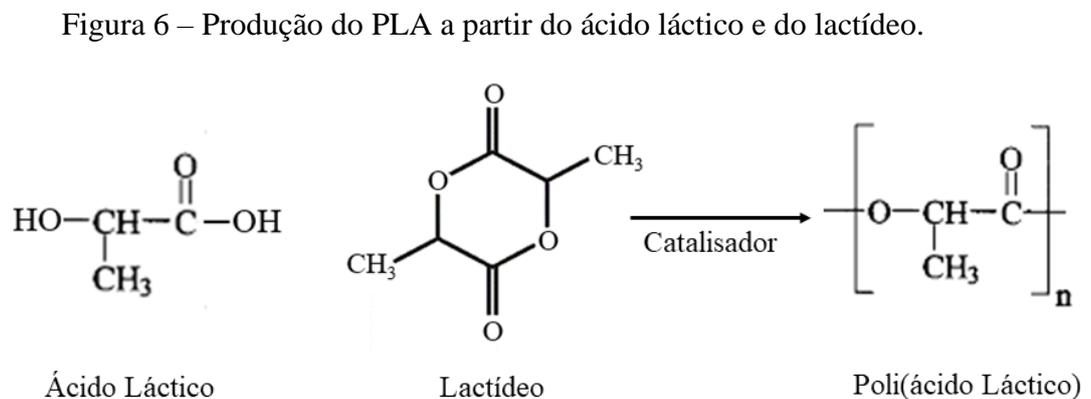
A principal desvantagem do ABS no processo FFF é que as propriedades mecânicas podem diminuir até 50 % em comparação com amostras fabricadas por injeção, devido à

distribuição não homogênea do material e presença de porosidade, causando diminuição das propriedades mecânicas, o que torna as amostras mais frágeis e com alta anisotropia (DE LEÓN; DOMÍNGUEZ-CALVO; MOLINA, 2019). Assim, é necessário sempre um estudo dos parâmetros de impressão, pois estes apresentam grande influência no processamento das peças produzidas.

#### 2.4.4 Políácido láctico (PLA)

O poliácido láctico ou polilactato (PLA), caracteriza-se por ser um biopolímero da família dos poliésteres alifáticos tipo poli ( $\alpha$  – hidróxi-ácido), produzidos a partir de matéria-prima agrícola renovável e totalmente biodegradável, como o milho e/ou de outros recursos naturais semelhantes. É um material semicristalino ou amorfo, não tóxico, com boa processabilidade térmica, boas propriedades reológicas, além de ser biodegradável e biocompatível (OLIVEIRA, 2016; SAEIDLOU *et al.*, 2012).

A polimerização do PLA pode ser produzida por diferentes rotas, sendo elas a policondensação do ácido láctico ou polimerização por abertura de anel do lactídeo, conforme representado na Figura 6.



Fonte: Adaptado de Oliveira (2016) e Raquez *et al.* (2013).

Antes de ser introduzido como material para embalagens e *commodities*, o PLA foi desenvolvido para uso biomédico, ganhando grande importância pelas boas propriedades de biocompatibilidade e bioabsorvibilidade, que o tornam uma escolha adequada para aplicação em sistemas médicos. Entre suas principais aplicações médicas, se destacam os medicamentos, suturas, vasos sanguíneos, *scaffolds* para engenharia de tecidos (cartilagem, válvulas cardíacas, intestino), entre outros (SAEIDLOU *et al.*, 2012; SANTANA *et al.*, 2016).

As principais desvantagens apresentadas por esse polímero é sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de 55-60 °C, baixa em relação aos poliésteres, e também, a baixa capacidade de cristalização, o que limita suas aplicações na área industrial, automotiva e eletrônica, onde se deseja a durabilidade. Sua temperatura de fusão ( $T_m$ ) é de 175 °C (RAQUEZ *et al.*, 2013; SAEIDLOU *et al.*, 2012).

No cenário da impressão 3D, o PLA é um dos materiais mais utilizados como filamento, pela grande disponibilidade de variedade de cores, bem como pela facilidade de impressão quando comparado com outros materiais. Nesse contexto, não há uma característica técnica e parâmetros claramente definidos para sua utilização. Assim, cada usuário deve ajustar parâmetros para controle de temperatura e processo pelo método de tentativa e erro (SANTANA *et al.*, 2016).

## 2.5 MANUFATURA ADITIVA

A impressão 3D consiste na impressão de artefatos tridimensionais de diversos formatos por sucessivas camadas, em que a peça desejada é projetada inicialmente por um *software* de desenho auxiliado por computador, como por exemplo, AutoCAD e Solidworks. O arquivo tridimensional desenhado é dividido, em um ambiente virtual, em camadas 2D, e a máquina de impressão 3D projeta e cria o caminho nas direções X e Y, para a fabricação direta da peça desejada, e após, em forma tridimensional, aplicada uma camada em cima da outra nas orientações X, Y e Z. (BOSE *et al.*, 2018).

A técnica apresenta características que a tornam excelente, devido à facilidade de fabricar uma gama de variedade de peças, diversidade de estruturas geométricas, características complexas e tridimensionais, baixo custo e sem desperdícios com mão de obra, liberdade de customização, flexibilidade de *design* e personalização pessoal com a máxima economia de material possível (NGO *et al.*, 2018).

Os principais materiais poliméricos utilizados na fabricação de filamento fundido são o ácido polilático (PLA) e a acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), porém outros polímeros também são comercialmente disponíveis como acrilato de acrilonitrila estireno (ASA), poliamida (PA), policarbonato (PC), polifenilsulfona (PPSU), poliéterimida (PEI), poliuretano termoplástico (TPU), tereftalato de polietileno (PET), elastômero termoplástico (TPE), poliestireno de alto impacto (HIPS), álcool polivinílico (PVA), poliéter éter cetona (PEEK), fluoreto de polivinilideno (PVDF), polioximetileno (POM), polihidroxicanoato (PHA)

misturado com PLA, além de metais e cerâmicos (GONZÁLEZ-GUTIÉRREZ *et al.*, 2018; NGO *et al.*, 2018).

A impressão 3D permite obter uma peça multifuncional em pouco tempo e com baixo custo em apenas uma etapa, sem pós-processos. Já os demais processos tradicionais necessitam de reprocesso e passam por diversas etapas fundamentais para sua conclusão, resultando em um custo maior, consumo excessivo de material e mão de obra qualificada, necessária para obtenção do produto final (BEKAS *et al.*, 2019).

### 2.5.1 Tipos de manufatura aditiva

Diferentes processos podem ser utilizados para produção de peças por manufatura aditiva, sendo que os mais utilizados são: Fabricação com Filamento Fundido (*Fused Filament Fabrication* - FFF), Sinterização Seletiva a Laser (*Selective Laser Sintering* - SLS), Fusão Seletiva a Laser (*Selective Laser Fused* - SLM), Estereolitografia (*Stereolithography Apparatus* - SLA), Deposição de Energia Direta (*Direct Energy Deposition* - DED), Fabricação de Objetos Laminados (*Laminated Object Manufacturing* - LOM) e, mais recentemente, tem se destacado a técnica de Processamento Digital por Luz (*Digital Light Processing* - DLP). Cada técnica possui características particulares de aplicabilidade, estado físico (líquido, pó ou sólido) e materiais utilizados para cada processo (NGO *et al.*, 2018).

A modelagem por fabricação com filamento fundido (FFF) é uma tecnologia de impressão 3D que utiliza um filamento contínuo de polímero termoplástico, baseado no processo de extrusão em uma plataforma, utilizando um bico aquecido, que funde o filamento e, após a impressão, se solidifica em temperatura ambiente. Os principais parâmetros para o processamento desta técnica é a largura, espessura e orientação da camada de filamentos e o espaço entre elas, na mesma camada ou entre as camadas. Além disso, o processo FFF oferece vantagens que possibilitam agregar partículas funcionais aos filamentos de polímeros, utilização e variação de bicos de impressão, impressão de multi-materiais ou compósitos, porém possui como limitações a alta porosidade de peças, limitação de materiais utilizados e fraca ligação interfacial (BEKAS *et al.*, 2019).

A sinterização seletiva a laser (SLS) e a fusão seletiva a laser (SLM) são técnicas em que as peças 3D são produzidas através da aplicação a laser, para derretimento e sinterização (para união das partículas em uma plataforma/lâmina), em que o pó é espalhado e compactado em finas camadas. A plataforma é baixada e uma nova camada adicional de pó é espalhada

sobre a camada já processada, repetindo assim o processo de digitalização até que finalmente, a pilha de camadas tenha sido criada e colada, para formar a geometria desejada projetada pelo *software*. A técnica possui vantagens de reutilização do pó não utilizado, sem perda de propriedades, porém, possui como desvantagens a baixa precisão dimensional e a qualidade superficial das peças (OLAKANMI; COCHRANE; DALGARNO, 2015).

O processo de estereolitografia (SLA) consiste em produzir modelos tridimensionais de resinas fotorreticuláveis, com utilização de luz ultravioleta (UV), para iniciar a reação de polimerização. O modelo é construído sob uma plataforma de acrílico ou resina epóxi, onde o laser traça a primeira camada, para reter a aplicação da camada subsequente; a polimerização permite a solidificação de um padrão interior da camada, o que dá consistência à próxima aplicação e, a resina que não reagiu é removida após a conclusão do processo. Possui vantagens na produção de peças com dimensões de até 10  $\mu\text{m}$ , porém, a desvantagem de ser relativamente caro, lento e limitado na utilização de materiais (NGO *et al.*, 2018).

A deposição de energia direta (DED) é um processo no qual utiliza-se uma fonte de energia térmica, um laser ou feixe de elétrons, para derreter o material ou matéria-prima que normalmente é em pó ou fio, num processo simultâneo. O ponto focal do laser é diretamente no pó que é derretido antes da deposição na superfície da plataforma, camada por camada: a matéria-prima se funde em uma zona de fusão, que se move juntamente com o feixe de laser alinhado. Possui como desvantagens a presença de pó não fundido, porosidade entre camadas, menor qualidade de superfície, fabricação de peças menos complexas e menor precisão. Suas vantagens apresentam-se na redução do tempo e dos custos na fabricação, resultando em boas propriedades mecânicas para aplicação automotiva e aeroespacial (NGO *et al.*, 2018; WOLFF *et al.*, 2017).

O processo de fabricação de objetos laminados (LOM) consiste obtenção de peças produzidas por camadas e mais camadas de folhas laminadas, folhas de papel espiralado revestido com cola na parte inferior, que é ativada por aquecimento no processo de recobrimento. As camadas sucessivas são cortadas com auxílio mecânico ou laser na geometria desejada. Ao fim do processo, a peça e o material de suporte são removidos da plataforma de fabricação, e é feito o envernizamento da peça final. Possui como vantagens o baixo custo com ferramentas, tempos rápidos de fabricação e obtenção de estruturas grandes com grande aplicabilidade em peças típicas de engrenagens. Suas principais desvantagens estão na baixa qualidade superficial, menor precisão dimensional e não recomendada para obtenção de formas complexas (GEBHARDT; KESSLER; THURN, 2019; NGO *et al.*, 2018).

O processamento digital por luz (DLP) consiste na fabricação de peças utilizando resina

líquida fotopolimerizada, curada seletivamente por polimerização ativada por luz UV. É composto em uma tela protetora de luz digital, um tanque de resina, uma placa de impressão e um elevador com a placa de impressão. Com o modelo 3D pronto, a plataforma de construção do projeto desce para o tanque de resina, até o ponto que resta apenas um pequeno espaço entre o fundo do tanque e a placa de impressão, a partir daí o projetor de luz digital começa a impressão. É um processo que utiliza materiais cerâmicos e polímeros, possui vantagens de velocidade de impressão, facilidade de controle de tamanho de poros, flexibilização de estrutura de acordo com o que se deseja fabricar, diminuição de erros de fabricação. A principal desvantagem observada é o limite de impressão de peças com várias propriedades, pois usa um único tanque de resina (GU *et al.*, 2018; JIAO *et al.*, 2020; KUANG *et al.*, 2019).

### **2.5.2 Defeitos na impressão e na pós-moldagem**

O processo de FFF permite produzir peças de alta complexibilidade, porém a qualidade dos corpos impressos é um desafio, devido aos defeitos que surgem, prejudicando o componente durante o processo.

Os principais defeitos que ocorrem são vazios, preenchimento excessivo ou insuficiente, *over-filler* e *under-filler*, que causam falhas prejudicando a resistência interna e estrutural, além da qualidade da superfície, que pode ser identificada visualmente. Estas são caracterizadas pelas variações no processo de impressão, como geometrias transversais e interação entre camadas consecutivas, sendo necessário um planejamento ideal do experimento, alterações de parâmetros da máquina, variáveis de processamento, pós processamento (polimento e usinagem), de modo a minimizar estes defeitos (LIU *et al.*, 2019)

Outro defeito identificado no processo de FFF é o empenamento da peça devido às tensões transmitidas dentro do componente da peça. Este defeito pode ser explicado pela distribuição inconsistente de temperatura, que cria tensões residuais dentro da peça, pois ao depositarmos o filamento fundido camada por camada, a energia térmica é trazida pela superfície superior e as camadas impressas anteriores já estão resfriadas provocando o encolhimento e tensões de tração (BÄHR; WESTKÄMPER, 2018). A diferença de temperatura do filamento e da mesa de impressão, também é um fator causador de tensões térmicas adicionais e empenamento e, neste caso, a fim de minimizar o estresse físico a mesa é submetida ao aquecimento (PENUMAKALA; SANTO; THOMAS, 2020).

No processo de FFF é necessário o conhecimento dos parâmetros do material, mas os

parâmetros de impressão e da máquina são realmente muito importantes, para evitar os defeitos descritos anteriormente, pois são eles que apresentam o maior impacto nas características da peça construída. Para isto, os principais fatores efetivos de processo são diâmetro do bico, velocidade de impressão, orientação de construção, ângulo de varredura, espessura da camada, padrão de preenchimento e temperatura de extrusão (PENUMAKALA; SANTO; THOMAS, 2020; SOLOMON; SEVELL; GUNASEKARAN, 2020). Assim, com parâmetros otimizados, é possível atender às necessidades de acordo com a personalização desejada.

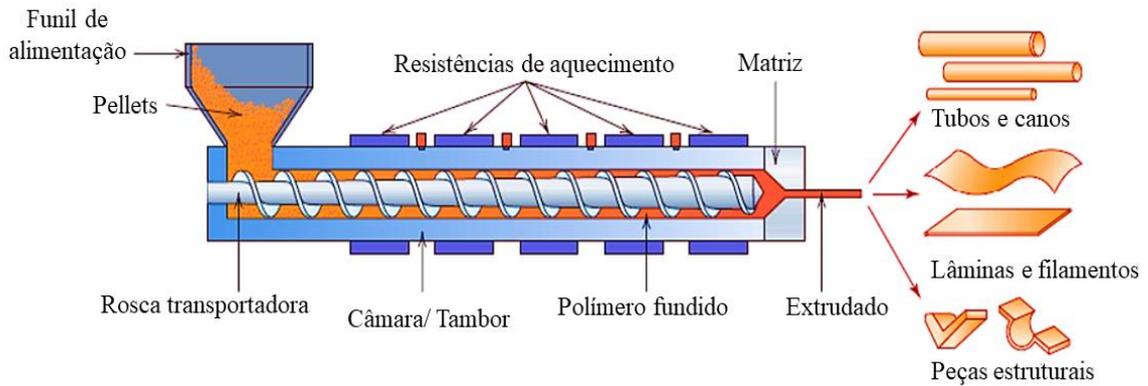
## 2.6 PROCESSAMENTO POR EXTRUSÃO MONO-ROSCA E DUPLA-ROSCA

Para a obtenção do filamento de impressão, utiliza-se o processo de extrusão. Este processo consiste em moldar um polímero termoplástico pressionando-o através de uma matriz com extremidade aberta.

O material é forçado ou empurrando por uma abertura em que, à medida que passa por ela, este adquire o formato desta matriz. O material em *pellets* ou pó é alimentado na extrusora através de um funil, sendo transportado por uma rosca rotativa, que é responsável pelo transporte e homogeneização do material, através da câmara, onde é compactado, fundido e conformado, fluindo viscosamente com auxílio de resistências elétricas até o orifício de saída, onde essa massa fundida é forçada a sair pela extremidade da matriz aberta. Ao sair da matriz, o material solidifica em contato com o ar ou com auxílio de calhas ou banho de água (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2016; RAUWENDAAL, 2013).

A Figura 7 apresenta um diagrama esquemático de uma extrusora em que a técnica permite adaptar a produção de várias geometrias contínuas, como barras, tubos, filamentos, lâminas e peças estruturais.

Figura 7 – Diagrama esquemático de uma extrusora.

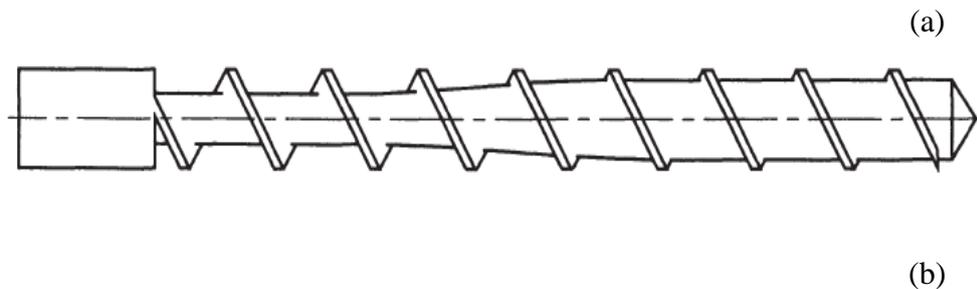


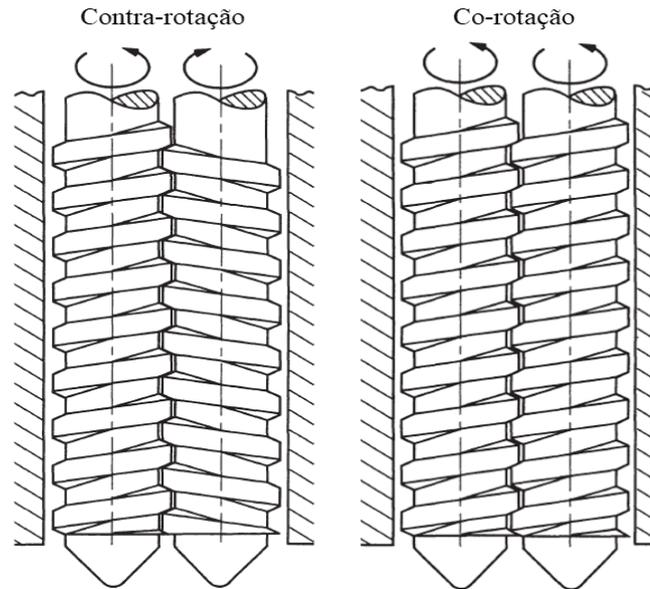
Fonte: Adaptado de Callister Jr e Rethwisch (2016).

As extrusoras de parafuso são divididas em extrusoras de parafuso único (mono-roscas) ou multi-parafuso (dupla-roscas). A mais utilizada na indústria de polímeros é a extrusora mono-roscas, devido ao baixo custo, melhor desempenho e confiabilidade, adequada para trabalhos mais simples, porém, apresenta uma capacidade de mistura relativamente baixa. As forças de atrito atuam sobre o material e são responsáveis pelo seu transporte na câmara e na superfície da rosca em rotação (RAUWENDAAL, 2013).

Na extrusora dupla-roscas, as duas roscas giram na câmara intercaladas, operando com os parafusos girando no mesmo sentido (co-rotação) ou em sentidos opostos (contra-rotação). Utilizada para operações para aumento de produção com baixa velocidade do parafuso, diminuição de dissipação viscosa, diminuição na geração interna de calor e capacidade em utilizar materiais de difícil alimentação, como os na forma de pós (GRISKEY, 1995). A Figura 8 apresenta os dois tipos de rosca usados nas extrusoras o tipo mono-roscas e dupla-roscas de co-rotação e contra-rotação.

Figura 8 – Representação esquemática das roscas usadas em extrusoras do tipo: (a) mono-roscas e (b) dupla-roscas de contra-rotação e co-rotação.





Fonte: Griskey (1995).

## 2.7 SINTERIZAÇÃO COM FASE SÓLIDA

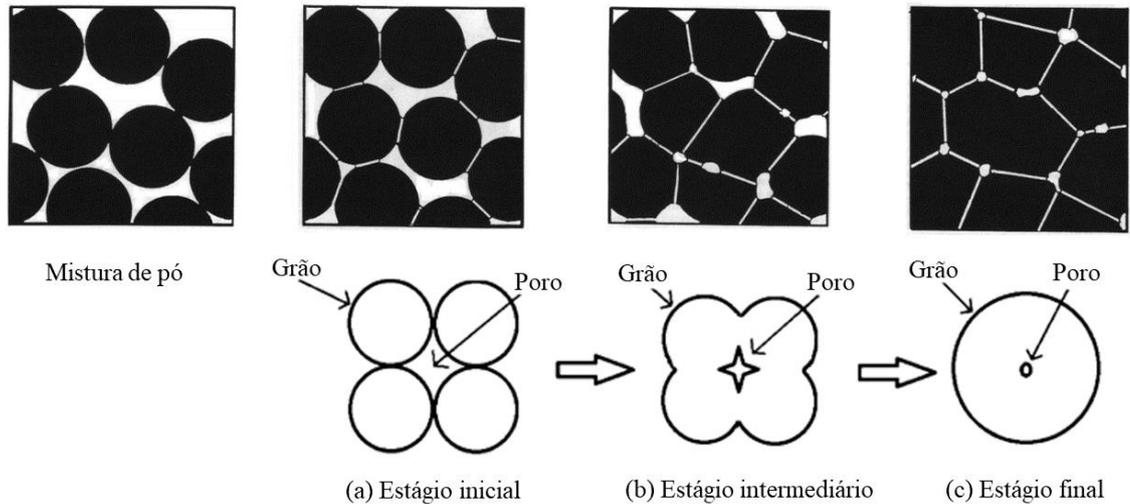
A sinterização é definida como o processo no qual agregados de pó compactados ou não, são transformados em corpos sólidos por mecanismos de transporte atômico difusionais, por efeito do aquecimento em alta temperatura. Ocorre a consolidação térmica de uma peça a verde, após a remoção dos aditivos de moldagem, reduzindo a porosidade e a energia livre do sistema, através do coalescimento das partículas, aumentando a resistência mecânica e reduzindo a superfície específica do material (RICHERSON, 2006; THIIMMLER; THOMMA, 2013).

A temperatura de sinterização para que a difusão atômica ocorra é abaixo da temperatura de fusão do material e é extremamente importante para as técnicas de metalurgia do pó, cerâmicas e aglomerações finas de minérios.

O processo de sinterização com fase sólida pode ser separado em diferentes estágios: o estágio inicial é a formação de pescoço, em que entre as partículas de pó individuais forma-se região do pescoço, sem nenhuma variação dimensional, mas alto grau de coesão. A fase intermediária (densificação), onde a maior parte do encolhimento acontece, com diminuição da porosidade devido ao crescimento contínuo dos grãos. E, por fim, o estágio final, no qual a área de contato entre os grãos é máxima formando o contorno de grão, o coalescimento e crescimento dos poros remanescentes, eliminação e contração dos poros pequenos e isolados, reduzindo a energia livre do sistema (BARBIERI, 2011; THIIMMLER; THOMMA, 2013). A

Figura 9 apresenta os estágios da sinterização com fase sólida.

Figura 9 – Estágios do mecanismo de sinterização com fase sólida.



Fonte: Adaptado de Aytimur, Koçyiğit e Uslu (2014) e Barbieri (2011).

A sinterização com fase sólida ocorre quando a temperatura do processo é da ordem de 70 % da temperatura de fusão do material. Além disso, exige controle rigoroso de variáveis que podem afetar diretamente a formação estrutura da peça como temperatura, tempo, atmosfera do forno, tamanho do pó e natureza do pó (fator porosidade) (RICHERSON, 2006; ZORZI, 2001).

A sinterização com fase líquida ocorre quando 1 a 20 % do volume cerâmico está em fase líquida; ocorre a formação de uma fase líquida permanente ou transiente durante a sinterização, com transporte difuso de átomos sólidos dissolvidos no líquido. Este tipo de sinterização é muito utilizado para indústria tradicional para obter peças com redução de microporosidade em temperaturas não tão elevadas (ZORZI, 2001).

## 2.8 CONSIDERAÇÕES SOBRE A FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

De acordo com o assunto pesquisado, foi possível perceber a importância da produção dos *scaffolds* cerâmicos para aplicações na área de tecido ósseo e catálise, destacando a técnica de impressão 3D para a obtenção das estruturas geométricas complexas, como também a utilização de materiais distintos para produção de filamentos via extrusão.

Este trabalho se propôs a desenvolver *scaffolds* por manufatura aditiva, utilizando a técnica de FFF. O processo consiste na obtenção do filamento através da extrusão de seis

misturas: alumina e polietileno de baixa densidade (PEBD), alumina e acrilonitrila butadieno estireno (ABS) e alumina e poliácido láctico (PLA), sendo três delas com 9,0 % de ácido esteárico e três sem ácido esteárico. Os polímeros possuem a função de veículo orgânico (ligantes) no processo moldagem e o ácido esteárico possui a função de dispersante/surfactante.

Após a impressão 3D dos filamentos e obtenção dos *scaffolds*, estes passaram por processo de pré-sinterização com a remoção do polímero (*debinding*) em leito de pó (*wicking*), processo este que tem como princípio a remoção térmica dos aditivos de moldagem por fluxo capilar em leito poroso. Por fim, foi realizada a sinterização e o estudo de propriedades morfológicas.

Estes *scaffolds* foram moldados como **prova de conceito**, com possibilidade de serem aprimorados, com a infiltração de outros materiais na forma de gel, como por exemplo biovidros ou hidroxiapatita, como proposta de trabalhos futuros para aplicação biomédica.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste Capítulo são apresentados os métodos e técnicas utilizadas para a produção dos *scaffolds* cerâmicos. O trabalho obedeceu às seguintes etapas: mistura das matérias-primas poliméricas e cerâmicas e obtenção do filamento pelo processo de extrusão, com dimensões de acordo com o desejado. Após, o filamento passou por impressão 3D para obtenção dos *scaffolds*, seguindo de extração do veículo orgânico (*debinding*), pelo processo *wicking*, pré-sinterização e, finalmente, a sinterização final para concepção total do *scaffold* de cerâmica. Por fim, foi realizada a análise microestrutural dos materiais obtidos.

#### 3.1 MATERIAIS

Neste trabalho foram utilizados os seguintes materiais:

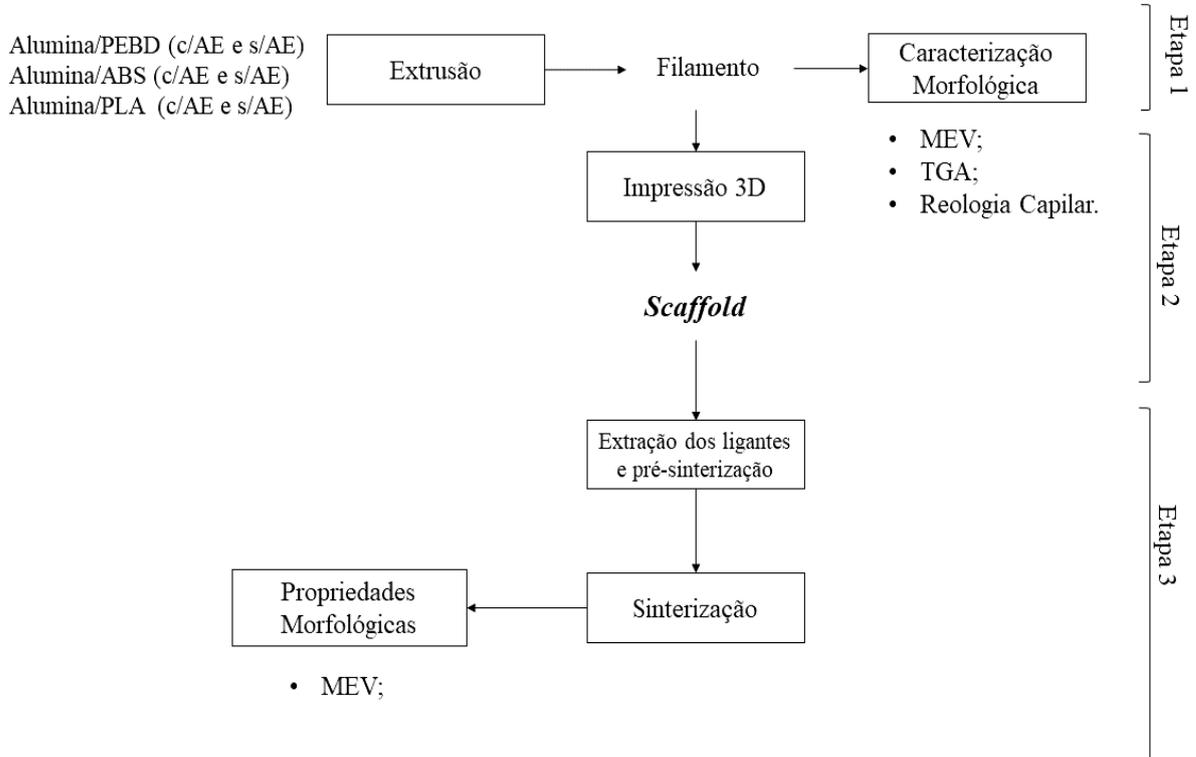
- a) Alumina A-1000SG (99,8 %) da empresa ALMATIS, com tamanho de partícula (d50) mínimo de 0,4  $\mu\text{m}$  e máximo 0,7  $\mu\text{m}$  e densidade de 3,93  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (dados do fabricante). A alumina foi utilizada como recebida.
- b) Polietileno de baixa densidade (PEBD) – ROTO-K NATURA da empresa Karina Indústria e Comércio de Plásticos Ltda, fornecido pela empresa Giroplastic da cidade de Caxias do Sul, pó com densidade de 0,937  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .
- c) Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS) da empresa INEOS Styrolution (Terluran GP-35 natural), pellets com densidade de 1,04  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .
- d) Políácido láctico (PLA) da empresa GTMax3D, natural (transparente), com temperatura de operação de 190 °C à 220 °C, temperatura de transição vítrea 60 °C e densidade de 1,07  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .
- e) Ácido esteárico (AE) comercial da empresa Simoquímica, da cidade de Caxias do Sul, pó com densidade entre 0,85 e 0,9  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

#### 3.2 MÉTODOS

Para melhor descrever as diferentes partes deste estudo, este trabalho foi dividido em três etapas. O fluxograma da Figura 10 apresenta as operações e processos que foram executados para o desenvolvimento do *scaffold*, desde a concepção do filamento por extrusão,

processo de manufatura aditiva (impressão 3D), até o processo de sinterização e estudo de propriedades para fins de aplicabilidade comercial.

Figura 10 – Fluxograma das etapas de execução do estudo desenvolvido.



Fonte: O Autor.

### 3.2.1 Obtenção do filamento via extrusão – ETAPA 1

A obtenção dos filamentos foi feita na extrusora dupla-rosca modelo ES 35 F-R SEIBT (LPOL-UCS). O processo consistiu em três misturas de materiais diferentes, mas com mesmas proporções em peso: alumina/PEBD, alumina/ABS e alumina/PLA, sendo 45,5 % de cerâmica, 45,5 % polímero e 9,0 % de ácido esteárico (c/AE) e essas mesmas três misturas sem o ácido esteárico (s/AE) na proporção em peso de 50 % cerâmica e 50 % polímero.

Na primeira etapa de pré-processamento, a alumina e os polímeros foram secos a 60 °C/ 1 hora. A alumina foi misturada manualmente em béqueres separados com o PEBD, ABS e o PLA na proporção em peso calculada com 9,0 % de AE e sem o AE. Após as misturas passaram por extrusão na extrusora dupla-rosca, que funciona com 12 zonas de aquecimento de acordo com a temperatura de processo de cada material polimérico. As zonas de aquecimento são divididas em três etapas, a alimentação, a plastificação e a dosagem, identificadas no perfil, definidas na Tabela 2.

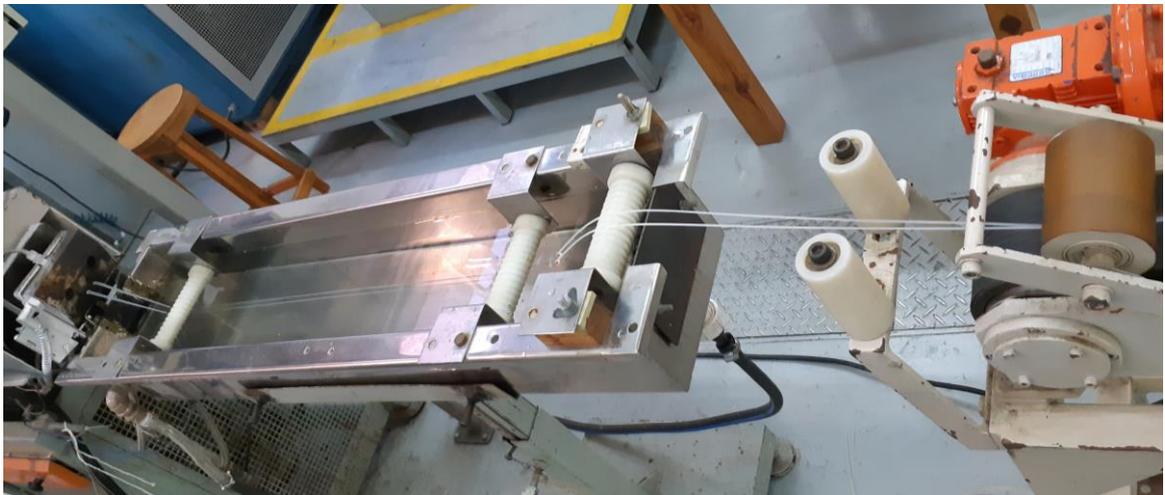
Tabela 2 – Temperaturas utilizadas no processo de extrusão de cada filamento.

	Zona 1 Alimentação	Zona 2 Plastificação	Zona 3 Dosagem
Alumina/PEBD (c/AE e s/AE)	115 °C – 160 °C	180 °C	170 °C – 177 °C
Alumina/ABS (c/AE e s/AE)	180 °C – 212 °C	200 °C	200 °C
Alumina/PLA (c/AE e s/AE)	170 °C – 212 °C	180 °C – 200 °C	200 °C

Fonte: O Autor.

Após extrudado, o filamento é tracionado por puxadores automáticos dentro de uma calha com água para resfriamento, e assim, é definido o diâmetro de 1,75 mm (em média), obedecendo às especificações de uso da impressora 3D, como mostra a Figura 11. Por fim, os filamentos foram enrolados em uma bobina plástica e reservados dentro de um dessecador, para posterior utilização no equipamento de impressão 3D.

Figura 11 – Obtenção do filamento por processo de extrusão.



Fonte: O Autor.

A morfologia das amostras, os defeitos, além da distribuição do pó de alumina no filamento a verde foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura, em um microscópio eletrônico com emissão de campo (MEV-FEG) marca Tescan, modelo MIRA3 (República Tcheca), operando em tensão de aceleração de 10 kV. A análise foi realizada no Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol (LCMIC) da Universidade de Caxias do Sul. As micrografias foram obtidas no modo BSE (elétrons retroespalhados), para destacar o

contraste das partículas de alumina através do peso atômico do material. A seção transversal das amostras foi obtida através de fratura criogênica (em nitrogênio líquido), e após, foram fixadas em um porta amostras, onde ocorreu a deposição de uma fina camada de Au por *magnetron sputtering*.

A análise granulométrica foi caracterizada com auxílio do *software* ImageJ (“ImageJ - Image processing and analysis in Java”, 2021).

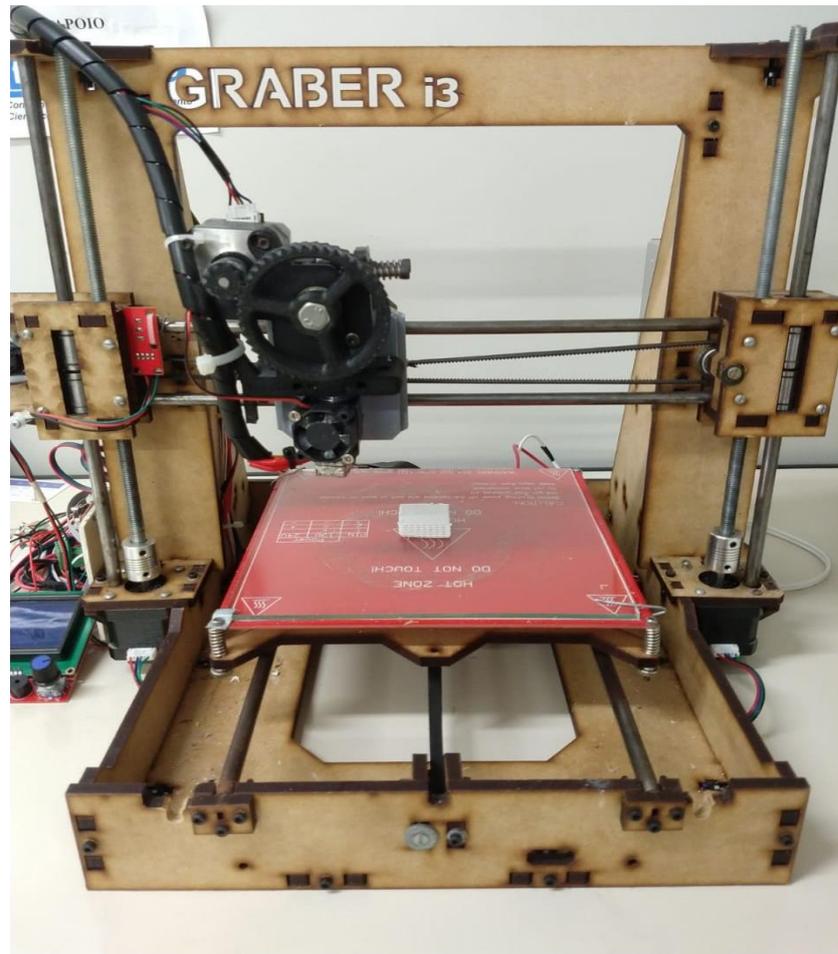
A análise reológica foi realizada em um reômetro capilar Instron® da Série CEAST SmartRHEO SR20 (20 kN e diâmetro de 15 mm) no Laboratório de Caracterização de Polímeros do Instituto Federal do Rio Grande do Sul – IFRS, do campus de Caxias do Sul. As amostras foram analisadas nas seguintes temperaturas: PEBD em 190 °C, ABS em 220 °C e o PLA em 160 °C.

### 3.2.2 Fabricação do *scaffold* via impressão 3D – ETAPA 2

A obtenção do *scaffold* foi feita na impressora 3D (Figura 12), modelo RepRap Graber i3 (impressora 3D de mesa e de código aberto) (“<https://reprap.org/wiki/RepRap/pt.>”, [s.d.]), controlada por Arduíno, do Laboratório de Física da Universidade de Caxias do Sul – UCS. Para a impressão dos filamentos de ABS e PLA, foi utilizada uma velocidade de impressão de 50 mm/s. Para a impressão do PEBD foi utilizada a velocidade de impressão de 40 mm/s (foi necessário diminuir a velocidade em função da pouca rigidez do filamento). O tamanho de bico utilizado foi de 1 mm para todos os filamentos. O modelo computacional foi produzido utilizando o *software* SolidWorks® e após salvo em arquivo STL compatível com a programação da impressora 3D.

A geometria tridimensional do *scaffold* foi construída com dimensão cúbica e diâmetro de filamento apresentada na Tabela 3, nas orientações de camadas (0°/ 45°) camada horizontal impressão a 0° e a camada seguinte impressão a 45° como descrito na Figura 13, de acordo com estudos já realizados para aplicação de *scaffolds*, de modo a evitar a formação de defeitos de empenamento das peças impressas (GONZÁLEZ-GUTIÉRREZ *et al.*, 2018).

Figura 12 – Impressora 3D utilizada para obtenção dos *scaffolds*.



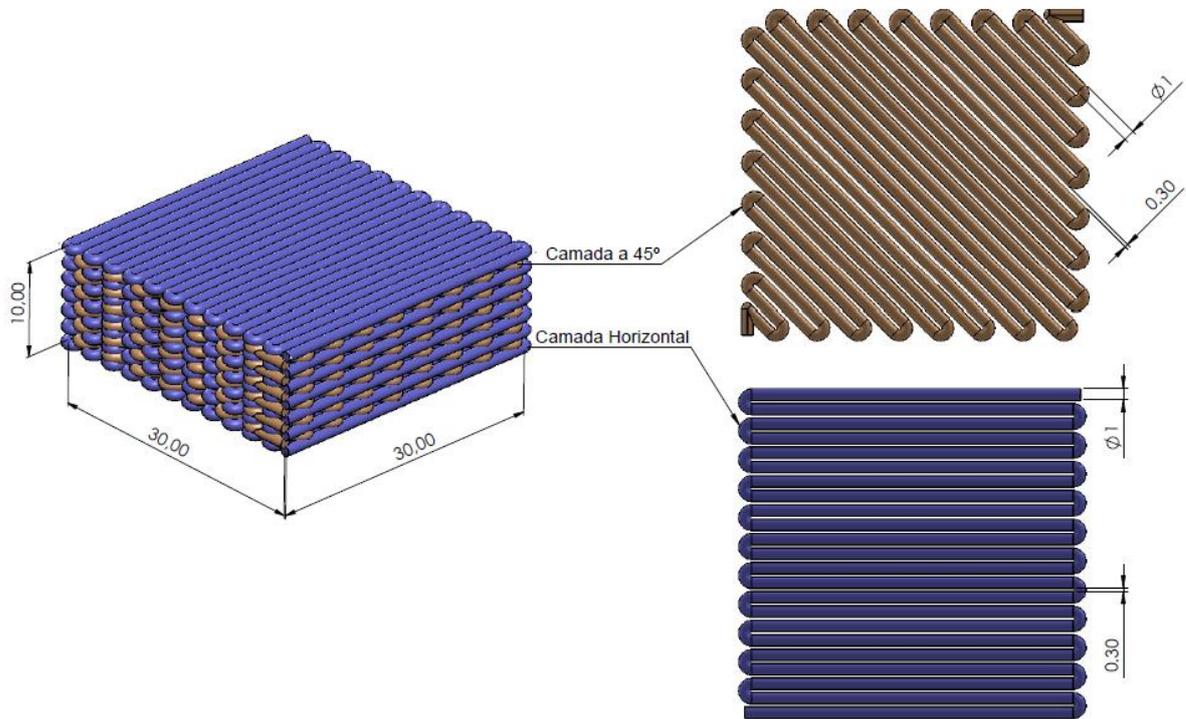
Fonte: O Autor.

Tabela 3 – Dimensões cúbicas dos *scaffolds*.

Mistura	Altura (mm)	Lateral (mm)	Espaçamento entre filamentos (mm)	Diâmetro do fio impresso (mm)
Alumina/PEBD (c/AE e s/AE)	10	30	0,300	1
Alumina/ABS (c/AE e s/AE)	10	30	0,300	1
Alumina/ PLA (c/AE e s/AE)	10	30	0,300	1

Fonte: O Autor.

Figura 13 – Orientação das camadas para o modelo (0°/ 45°) desenvolvido.



Fonte: O Autor.

### 3.2.3 Sinterização e ensaio das propriedades do *scaffold* – ETAPA 3

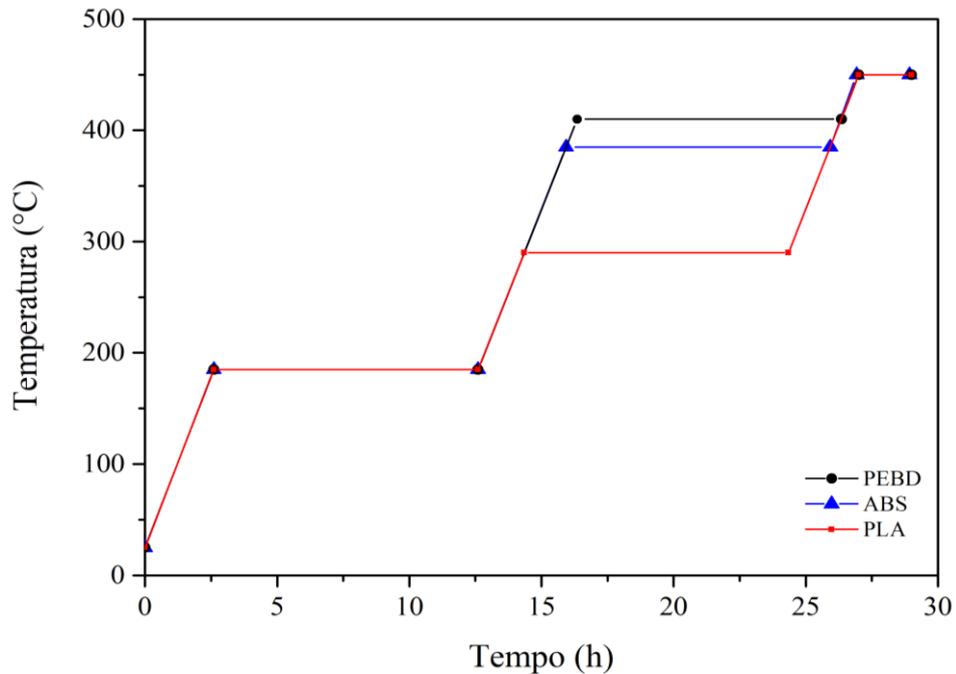
Ensaio de termogravimetria (TGA) foram realizados em um analisador termogravimétrico Shimadzu TGA-50, com taxa de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sob atmosfera de oxigênio, de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  até  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  (fluxo de gás  $63\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ). A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada em um analisador DSC-50, com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sob atmosfera de nitrogênio de  $24\text{ }^{\circ}\text{C}$  até  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  (fluxo de gás de  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul – (LPOL-UCS). Os resultados permitiram determinar a curva de degradação e a temperatura de degradação ( $T_d$ ) dos materiais poliméricos, para posterior construção da curva de remoção do veículo orgânico (*debinding*) para cada amostra.

Os processos de *debinding* em leito de pó (*wicking*) e de pré-sinterização foram realizados em um forno de laboratório da marca SANCHIS do Laboratório de Materiais Cerâmicos – UCS, com rampas de aquecimento conforme resultado obtido nos ensaios termogravimétricos.

Para cada amostra obtida foram desenvolvidos os diagramas tempo-temperatura,

mostrados na Figura 14, com base em estudos já realizado para extração do veículo orgânico, de modo a obtermos o *scaffold* cerâmico final.

Figura 14 – Diagramas tempo-temperatura para remoção dos veículos orgânicos.



Fonte: O Autor.

Após o *debinding*, retiram-se as peças do leito de pó e a pré-sinterização é realizada ao ar sintético, a uma taxa de 2 °C/min até 1000 °C, por 2 horas. A sinterização foi realizada a 1600 °C com taxa de 1 °C/min, mantendo-se por 2 horas nesta temperatura, em um forno marca Lindberg do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LMCer – UCS).

Após sinterização, as amostras foram cortadas para análise interna dos *scaffolds* via microscopia eletrônica de varredura (MEV), nas mesmas condições descritas anteriormente.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir estão descritos os resultados obtidos neste trabalho nas suas diferentes etapas, considerando a produção dos filamentos, a caracterização dos filamentos, manufatura aditiva por impressão 3D e a avaliação dos resultados dos *scaffolds* produzidos, pré-sinterizados e após sinterizados.

### 4.1 OBTENÇÃO DO FILAMENTO VIA EXTRUSÃO – ETAPA 1

Os filamentos de alumina/PEBD (c/AE e s/AE), alumina/ABS (c/AE e s/AE) e alumina/PLA (c/AE e s/AE) obtidos por extrusão, não apresentaram defeitos de processo e não foram observadas falhas a olho nu, apresentando uma estrutura lisa e maleável que permitiu o bobinamento (Figura 15). Como a extrusora utilizada não possui calibrador de filamento na saída, foi necessária uma medição com paquímetro a cada instante para se ter um padrão em média de 1,75 mm. Essa variação não afeta o processo de impressão dos *scaffold* pois o mesmo será impresso em um bico de 1 mm.

Figura 15 – Filamentos obtidos via extrusão alumina/PEBD (c/AE) (esquerda), alumina/ABS (c/AE) (centro) e alumina/PLA (c/AE) (direita).



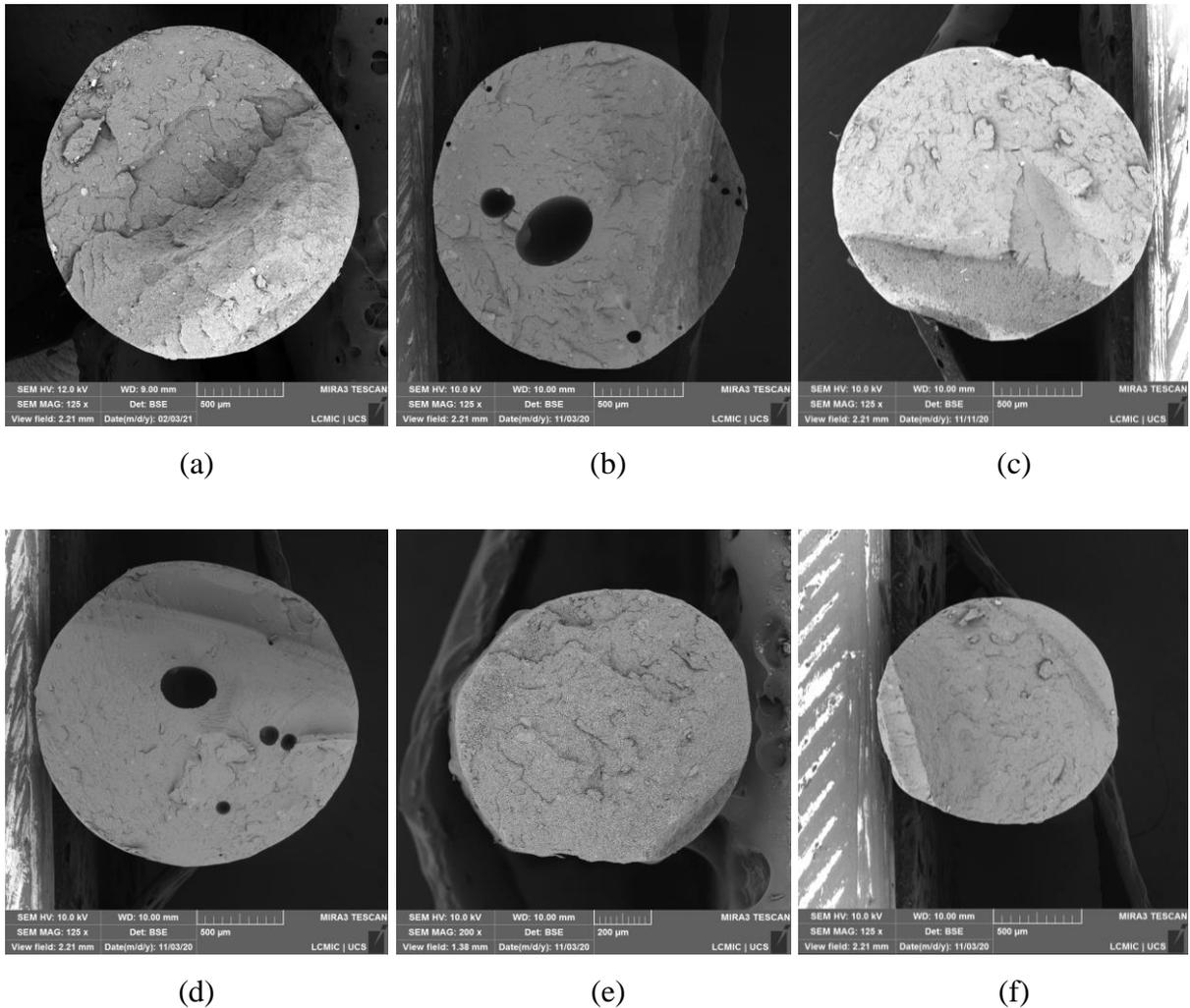
Fonte: o Autor.

Mesmo com a elevada quantidade de material cerâmico adicionada na mistura (45,5 % e 50 % em peso), a extrusora não apresentou rejeição de processo, porém pode-se notar uma maior facilidade no controle dos parâmetros de processamento das misturas com adição do aditivo ácido esteárico, que atua como dispersante do pó no veículo orgânico, reduzindo o atrito entre as partículas do pó e as paredes da cavidade da extrusora durante o processamento (HNATKOVA; HAUSNEROVA; FILIP, 2019).

Por meio da análise de MEV-FEG (Figuras 16 e 17), foi possível avaliar as dimensões de partículas, distribuição do pó no veículo orgânico, distribuição granulométrica, interação do polímero/cerâmica das misturas, como também a seção transversal. A geometria e o tamanho das partículas podem afetar diretamente a qualidade da peça final, pois as partículas mais finas preenchem os espaços vazios, produzindo peças a verde de alta densidade, antes da etapa de sinterização, mas a quantidade do veículo orgânico na mistura também é um parâmetro chave na obtenção de peças de alta densidade (WANG; DOMMATI; HSIEH, 2019).

A análise da seção transversal do fio após fratura criogênica, possibilitou observar a presença de defeitos. A presença de poros internos está associada à sua ocorrência durante o processo extrusão, em que a condutividade térmica dos polímeros é bem mais baixa que dos cerâmicos; neste caso, ela limita a taxa na qual o polímero pode ser aquecido e plastificado. Assim, quando resfriado, essa baixa condutividade provoca encolhimento e não uniformidade, resultando em defeitos de delaminações, tensões de congelamento, deformações do extrudado e vazios, como pode ser observado na Figura 16 (b) e (d) (SANTOS, 2005). No caso destas mistura PEBD s/AE e ABS s/AE, esse defeito pode estar associado aos mais diversos fatores do processo de extrusão: como ventilação ineficiente, porta de ventilação obstruída, vácuo muito baixo, aprisionamento de ar, voláteis e até mesmo tamanho da partícula e formato; e resfriamento, quando o filamento passa pela canaleta com água após extrusão, não havendo tempo suficiente para boa uniformidade dos filamentos antes da solidificação, resultando em vazios (RAUWENDAAL, 2016). Esse defeito não é prejudicial, já que o objetivo final é a obtenção do *scaffold* cerâmico, uma vez que esses vazios serão eliminados durante as etapas posteriores, como a impressão, já que o filamento passa novamente por uma nova extrusão, sendo eliminado totalmente nos processos de *debinding* e sinterização.

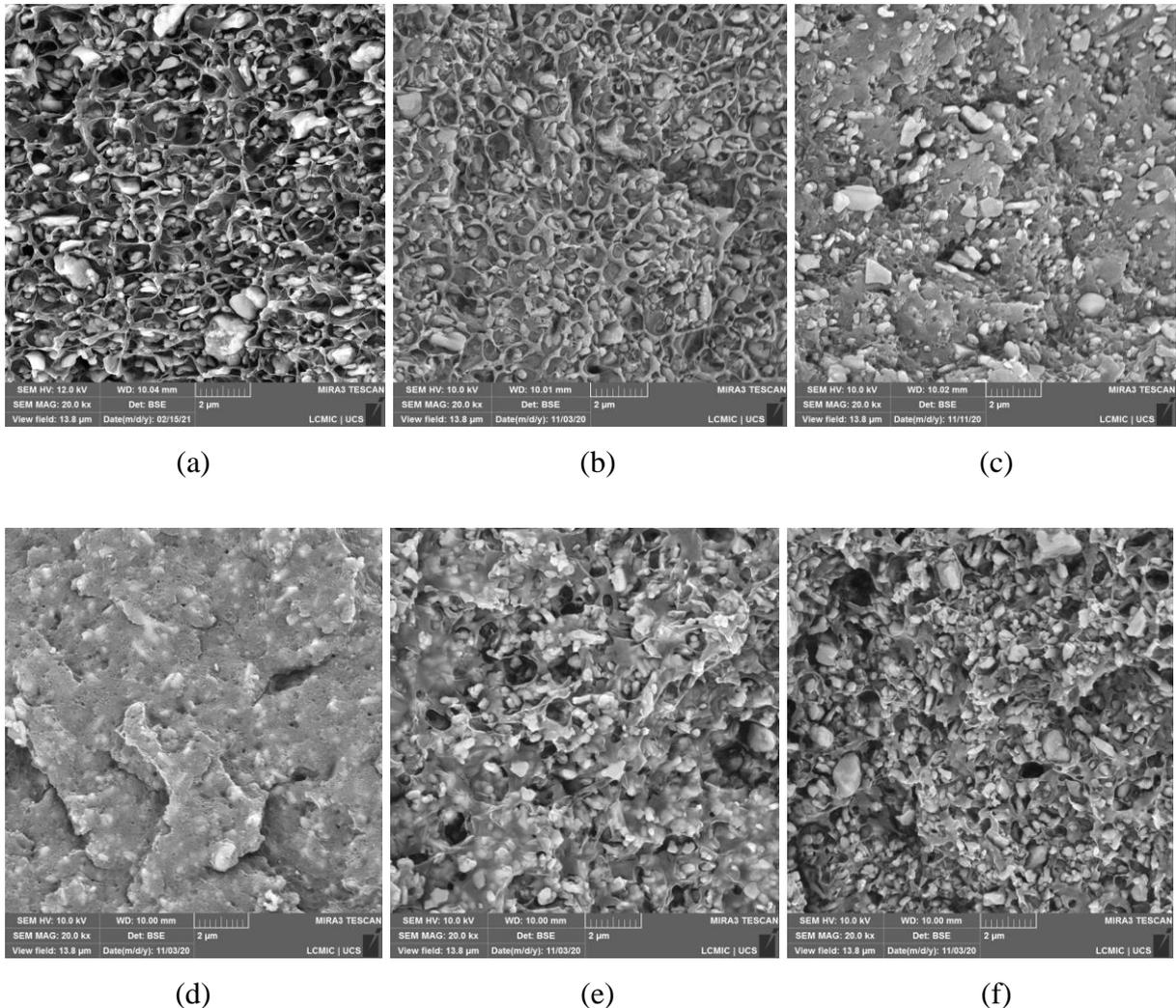
Figura 16 – Micrografias da seção transversal das misturas de a) e b) alumina/PEBD (c/AE e s/AE); c) e d) alumina/ABS (c/AE e s/AE); e) e f) alumina/PLA (c/AE e s/AE).



Fonte: O Autor.

A presença de ácido esteárico possibilita uma maior interação entre o polímero e as partículas cerâmicas, o que pode ser melhor visto nas micrografias da Figura 17, pois ele auxilia na dispersão das partículas de carga (alumina) no veículo orgânico com presença de pequenos aglomerados. Já nas misturas sem ácido esteárico, é possível observar uma menor interação polímero carga cerâmica, com uma distribuição de partículas aleatória em toda mistura (GORJAN *et al.*, 2020).

Figura 17 – Micrografias (20.000x) a) e b) alumina/PEBD (c/AE e s/AE); c) e d) alumina/ABS (c/AE e s/AE); e) e f) alumina/PLA (c/AE e s/AE).



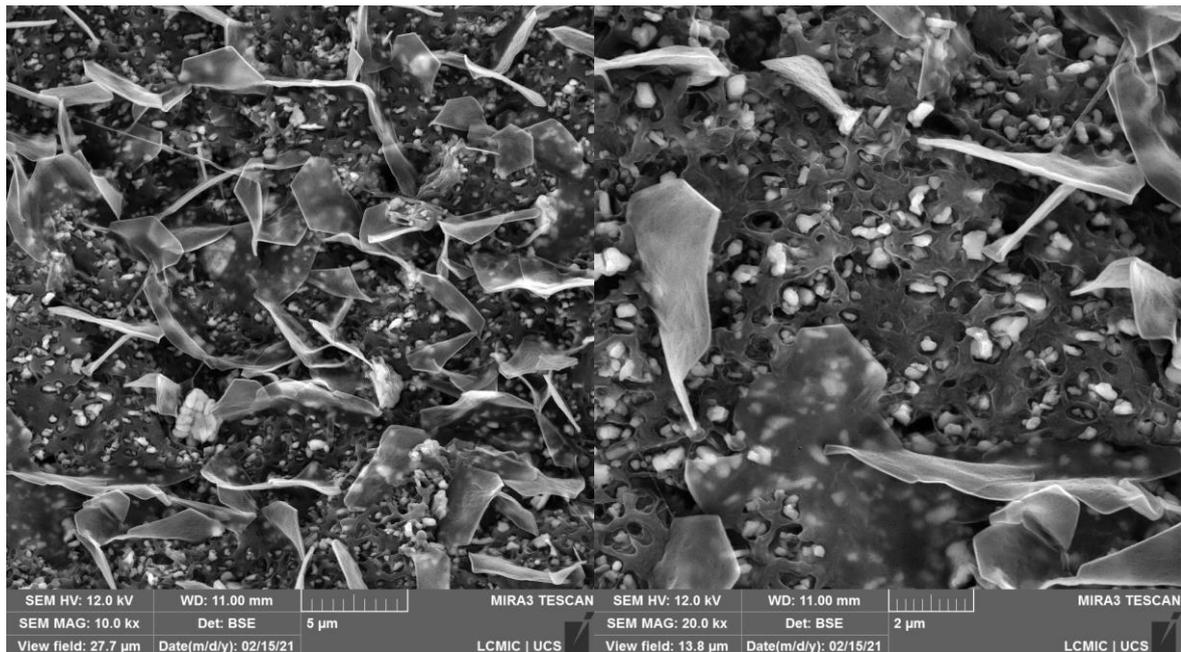
Fonte: O Autor.

É necessário ressaltar que o processo de extrusão da mistura de PEBD c/AE foi realizado várias vezes devido a presença de placas translúcidas na mistura, identificadas via análise de MEV (Figura 18). Essas placas inicialmente foram caracterizadas como uma possível contaminação no processo de extrusão, porém elas estão relacionadas com a cristalização do ácido esteárico provocada devido a sua imiscibilidade, influência da temperatura, pureza do próprio ácido e resfriamento rápido realizado na etapa de extrusão (ALMEIDA, 2014).

Segundo Araiedh *et al.*, (2016) e Zhang e Weiss (2015), os cristais de ácido esteárico possuem uma estrutura plana, em forma de plaquetas, losango, alongados e um ângulo obtuso de  $107^\circ$  sendo este polimorfismo facilmente identificado através da forma do cristal e também pela sua interação entre a luz, a birrefringência (diferentes índices de refração para diferentes

direções de propagação da luz). Devido à espessura do cristal e orientação, uma diferença de fase é gerada explicando o contraste de cor observada, podendo esta morfologia ser modificada de acordo com a composição processada (ARAIEDH *et al.*, 2016; ZHANG; WEISS, 2016).

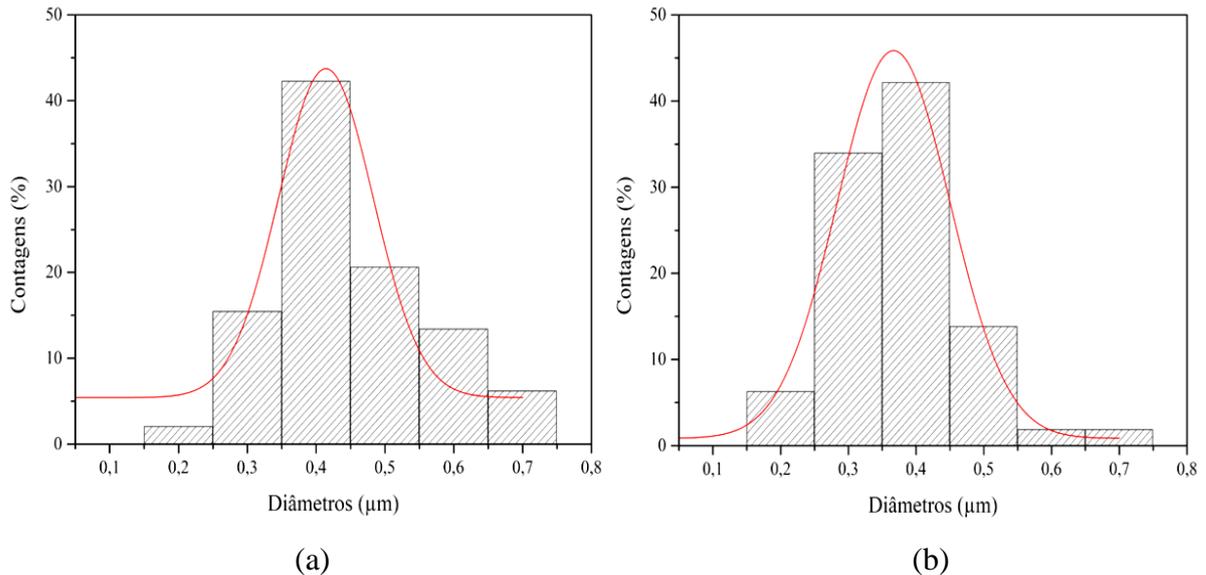
Figura 18 – Micrografia do PEBD c/AE com cristalização do ácido esteárico (ampliação 10.000x e 20.000x).



Pela análise do *software* ImageJ, a alumina apresentou tamanhos de partículas entre 0,4 e 0,5 µm, característicos de sua matéria-prima original; é possível verificar que o ácido esteárico facilitou a dispersão do sistema, mas a diferença não é significativa, conforme pode ser observado na Figura 19. As misturas com ácido esteárico apresentaram melhor desempenho no processo de extrusão. Os tamanhos de partículas típicos usados devem ser finos o suficiente e sem aglomeração, para evitar a obstrução do bico e para isso são utilizados dentro da faixa de diâmetro de 0,3 a 0,8 mm (GONZÁLEZ-GUTIÉRREZ *et al.*, 2018; SHAHZAD *et al.*, 2013).

Para o processo FFF é necessária uma escolha adequada das matérias-primas, pois as características de tamanho, morfologia e composição química do pó podem levar a alterações de propriedades impedindo muitas vezes a impressão, levando a uma interação distinta com o sistema ligante alterando fatores como rigidez e viscosidade (KUKLA *et al.*, 2017).

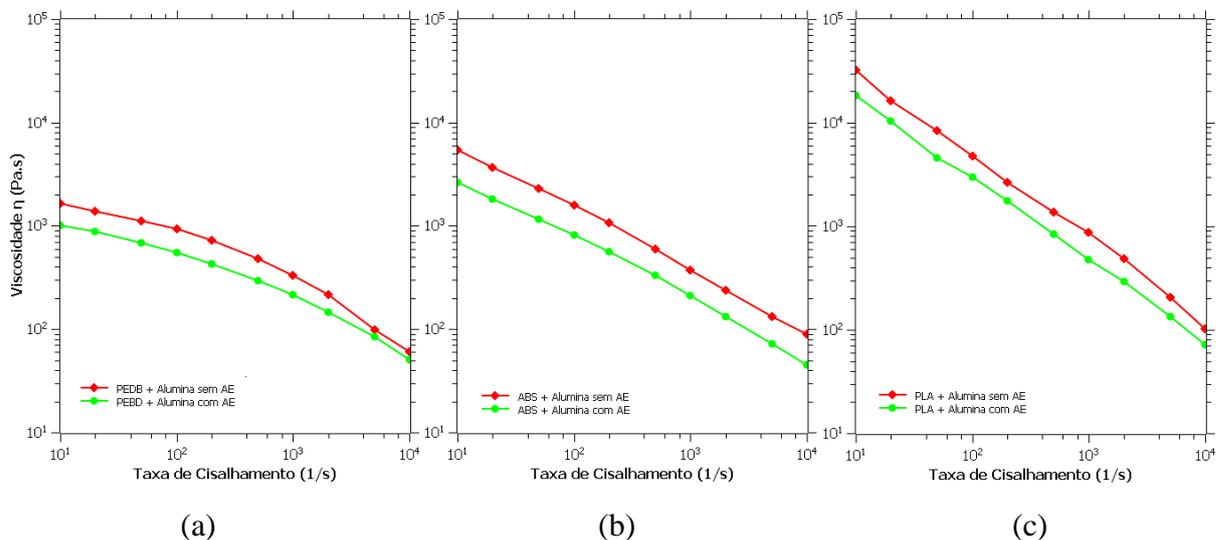
Figura 19 – Análise granulométrica das partículas de alumina nas misturas a) com AE e b) sem AE, a partir das micrografias obtidas no MEV-FEG.



Fonte: O Autor.

A análise reológica (Figura 20) possibilitou avaliar a viscosidade das amostras em função da taxa de cisalhamento, como também avaliar o efeito do ácido esteárico nos filamentos produzidos e determinar seu efeito sobre as partículas cerâmicas. As amostras foram analisadas nas seguintes temperaturas: PEBD em 190 °C, ABS em 220 °C e PLA em 160 °C. Foi observado que todas as amostras apresentaram um comportamento pseudoplástico com viscosidade ( $\eta$ ) em torno de 10 Pa.s.

Figura 20 – Análise reológica das misturas desenvolvidas neste trabalho: a) alumina/PEBD (c/AE e s/AE); b) alumina/ABS (c/AE e s/AE); c) alumina/PLA (c/AE e s/AE).



Fonte: o Autor.

O comportamento pseudoplástico é essencial para garantir a estrutura da peça e, além disso, é possível observar que a adição de ácido esteárico provoca uma diminuição da viscosidade, o que facilitou o processo de impressão das peças com a presença de alumina. A introdução de aditivos como o ácido esteárico, promove a redução da aglomeração do sistema e homogeneiza a microestrutura, auxilia na dispersão das partículas de carga no veículo orgânico conforme microestruturas observadas na Figura 17, conferindo estabilidade estérica, relacionada com a força de repulsão entre as partículas, pois se as forças atrativas dominassem o sistema, as partículas aglomerariam e a viscosidade aumentaria significativamente, tornando o sistema instável (CASTRO; GOUVÊA, 2000; GOHARIBAJESTANI *et al.*, 2019).

A queda exponencial nos três gráficos da PEBD, ABS e PLA condiz no fato de que o ácido esteárico atua também como um lubrificante interno da mistura, facilitando a mobilidade das partículas, ficando claro que sua ausência aumenta os valores de viscosidade. Uma viscosidade não muito elevada das misturas, permite a fluidez do material pelo bico de impressão e um total preenchimento das camadas impressas (OURIQUE; CRUZ; ZORZI, 2015).

#### 4.2 DESENVOLVIMENTO DO *SCAFFOLD* VIA IMPRESSÃO 3D – ETAPA 2

Os *scaffolds* desenvolvidos pelo modelo computacional foram impressos com as temperaturas de processamento, conforme as características de cada polímero, listadas na tabela abaixo:

Tabela 4 – Temperaturas de processamento dos *scaffolds*.

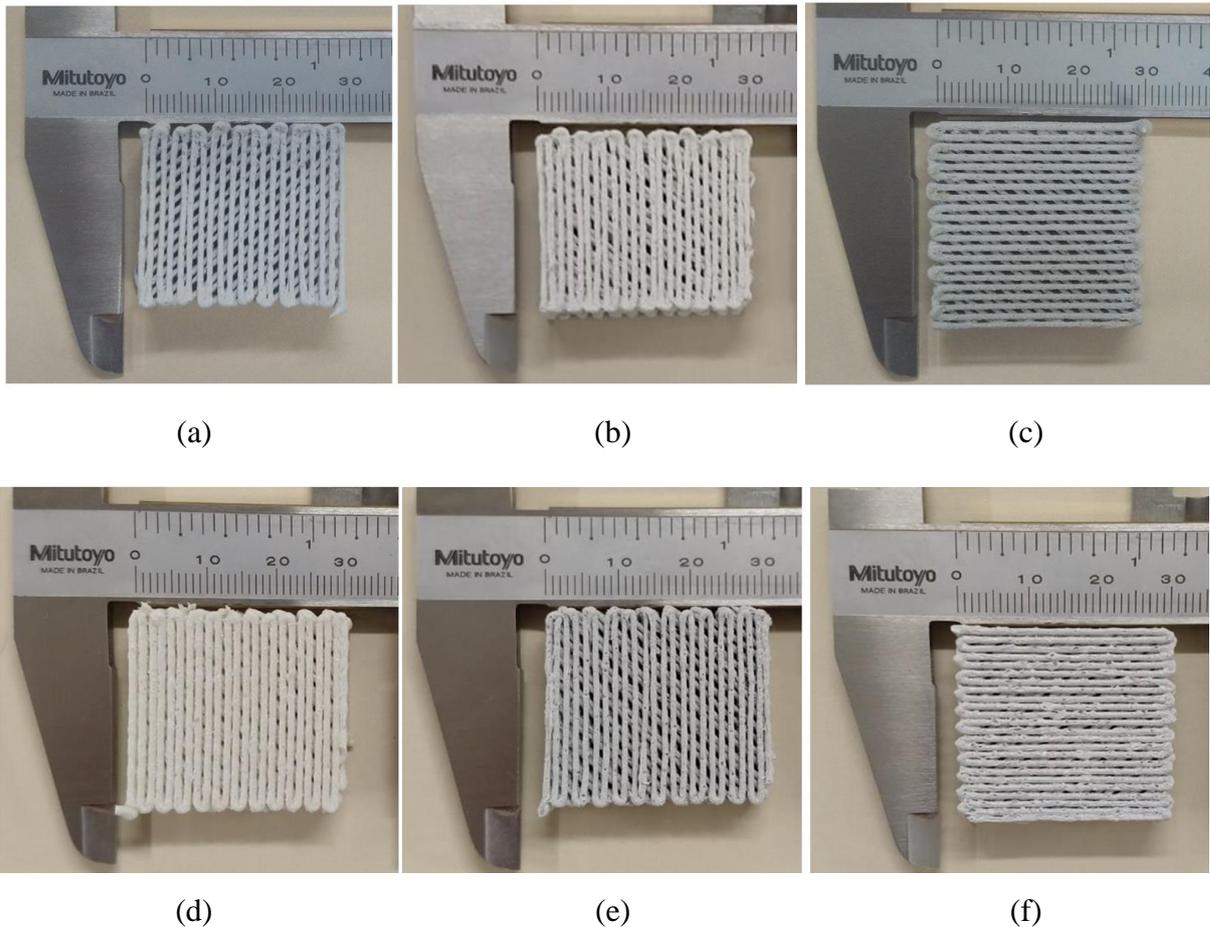
	Temperatura do bico extrusor (°C)	Temperatura da mesa (°C)
Alumina/PEBD (c/AE e s/AE)	220	40
Alumina/ABS (c/AE e s/AE)	250	60
Alumina/PLA (c/AE e s/AE)	190	40

Fonte: O Autor.

As dimensões cúbicas de impressão foram estabelecidas de acordo a literatura, pois uma das variáveis mais importantes para construção do *scaffold* é o tamanho final do poro. Abbasi *et al.*, (2020) determinaram que uma melhor iteração tecido ósseo, crescimento celular,

vascularização e permeabilidade, com formação de osso maduro, uma faixa de trabalho aceitável de tamanho de poro é de 100 a 600  $\mu\text{m}$  para aplicação em tecido ósseo, compatibilizando a estrutura obtida neste estudo (ABBASI *et al.*, 2020). A Figura 21 apresenta os *scaffolds* produzidos com cada uma das misturas (c/AE e s/AE).

Figura 21 – *Scaffolds* produzidos via impressão 3D: (a) e (b) alumina/PEBD (c/AE e s/AE); (c) e (d) alumina/ABS (c/AE e s/AE); (e) e (f) alumina/PLA (c/AE e s/AE).



Fonte: O Autor.

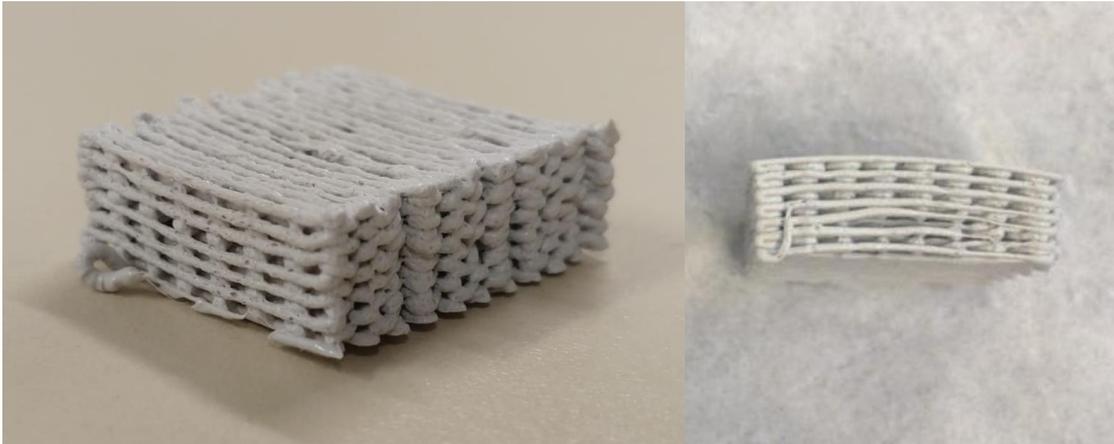
A impressão de *scaffolds* com os polímeros PEBD, ABS e PLA, utilizados no veículo orgânico, e que possuem a função de ligante principal (presente em maior quantidade), foi possível de ser realizada, mas foi a presença do aditivo ácido esteárico que permitiu uma melhor conformação e precisão dimensional da peça acabada, além de conferir plasticidade à mistura, moldabilidade e transporte do pó cerâmico, melhorando a impressão da peça final (AMARAL *et al.*, 2016; GONZALEZ-GUTIERREZ *et al.*, 2016). A alta quantidade de carga sólida (de partículas cerâmicas) dificulta a impressão, mas o uso do ácido esteárico como

dispersante reduz esta dificuldade e, o efeito de expansão na extrusão torna-se menos evidente em temperaturas mais altas, o que garante uma melhor precisão dimensional (HE *et al.*, 2021).

Aditivos e surfactantes, como o ácido esteárico, atuam como lubrificantes durante a impressão, pois formam uma fina camada na superfície externa das partículas cerâmicas reduzindo o atrito e permitindo um empacotamento mais homogêneo. Segundo a literatura, o ácido esteárico deve ser adicionado em concentrações entre 2 – 5 % em massa, mas as propriedades de flexibilidade diminuem provocando saturação de partículas e formando redes dentro da matriz devido ao acúmulo de ácido esteárico. Já em concentrações elevadas, na proporção de 17 % ou mais, por exemplo, há formação de um filamento frágil, pouco flexível, sendo facilmente fraturado durante o manuseio, com defeitos indesejados como rachaduras e bolhas (GORJAN *et al.*, 2020; RANE; STRANO, 2019). Para isso, uma concentração intermediária de 9 % calculada permite-nos obtermos um equilíbrio de propriedades, como flexibilidade suficiente para tração dos puxadores, como também viscosidade adequada para a etapa de impressão 3D.

O processo de impressão 3D possibilitou observar diferenças no comportamento de cada material utilizado, filamentos e temperaturas, cada uma com suas características e parâmetros de configuração de impressão. Na composição alumina/PEBD foi possível identificar que, devido às características do PEBD, ocorre o resfriamento do filamento instantaneamente, provocando empenamento/distorção da estrutura após impressão, conforme pode ser visto na Figura 22. Segundo a literatura, nos filamentos poliméricos com enchimento anisotrópico, no momento da impressão e deposição das camadas, a movimentação do bico pode provocar o cisalhamento em relação à plataforma de impressão alterando o alinhamento em direção ao fluxo de deposição, alinhando as cargas anisotrópicas e provocando o encolhimento e deformação dependendo da orientação, por exemplo na orientação 0°/ 90°. Assim, para evitar este defeito um padrão diagonal de +45°/-45° pode ser utilizado, mas mesmo com esta nova configuração e alteração de temperatura, o defeito ainda se tornou presente em algumas das peças sendo necessário ajustar parâmetros, como temperatura do bico impressão (GONZÁLEZ-GUTIÉRREZ *et al.*, 2018).

Figura 22 – *Scaffold* de alumina/PEBD c/AE com defeito de empenamento.



Fonte: O Autor.

Outro motivo possível associado ao defeito de empenamento é o fluxo de escoamento não tão contínuo, além das características do PEBD que, por ser um polímero com maior taxa de encolhimento em volume, após a solidificação ocorre alto grau de empenamento, não aderindo facilmente à plataforma de impressão. Um escoamento mais turbulento no momento da impressão, devido à grande quantidade de material, interfere na precisão de impressão, como também a distribuição homogênea de temperatura, o que cria tensões residuais dentro da peça, pois ao depositar o filamento fundido, camada por camada, a energia térmica é dissipada pela superfície superior, sendo que as camadas impressas anteriores já resfriaram, provocando o encolhimento e gerando tensões de tração (BÄHR; WESTKÄMPER, 2018; CARLOS, 2016; PENUMAKALA; SANTO; THOMAS, 2020).

Na impressão do *scaffold* da mistura alumina/ABS (c/AE e s/AE) Figura 21 (c) e (d), foi possível identificar uma impressão bem sucedida, sem presença de defeitos de empenamento na estrutura e nem descolamento das camadas e filamentos, caracterizando uma boa interação polímero/cerâmica evidenciada nas micrografias anteriores, Figura 17 (c) e (d). O ABS geralmente apresenta empenamento após impressão devido à sua alta taxa de expansão térmica linear; neste caso pode-se verificar que a taxa de expansão térmica diminuiu com a grande quantidade de partículas de alumina presentes, pois a alumina atua como um segmento rígido que restringe o movimento das cadeias poliméricas do ABS e, conseqüentemente, diminui a taxa de contração linear. Assim, o empenamento e a deformação do *scaffold* impresso é reduzido (WENG *et al.*, 2016).

Na impressão do *scaffold* da mistura alumina/PLA (c/AE e s/AE), foi possível identificar uma impressão bem sucedida, sem distorção na estrutura e descolamento de

camada, mas foram observados defeitos na seção com tamanho de filamento descontínuo, preenchimento insuficiente, *over-filler* e *under-filler* que causam falhas, prejudicando a resistência interna, estrutural e a qualidade da superfície, identificadas visualmente na Figura 21 (e) e (f). Os defeitos são caracterizados pelo processo de impressão, interação entre camadas consecutivas e também pela diminuição da velocidade devido à pressão de extrusão insuficiente, provocando queda de pressão no fluxo do material fundido levando a formação de cavidades e bolhas por falta de material. Para isso, um aumento da velocidade de extrusão permite uma queda de pressão, excedendo a expansão do polímero fundido, diminuindo os defeitos de superfície e estabilizando o processo de extrusão do filamento (GENG *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2019).

A deformação do filamento e demais problemas observados quando a viscosidade do fundido aumenta, é difícil de ser evitada em um processo FFF, limitando a fração de volume de pó utilizada. Como descrito anteriormente, nas propriedades reológicas, uma viscosidade ideal permite uma melhor fluidez do material pelo bico de impressão e preenchimento total das camadas impressas. Mas, uma alta carga de pó é desejada para se obter peças com melhores propriedades mecânicas no produto final (RANE; STRANO, 2019).

Esta etapa deste estudo permitiu demonstrar que é possível produzir *scaffolds* com mistura de polímero e cerâmica em altas concentrações, contudo, os defeitos presentes devem ser levados em consideração com ajustes de parâmetros de impressão e temperaturas de bico e da mesa, possibilitando o sequenciamento das próximas etapas de produção das peças.

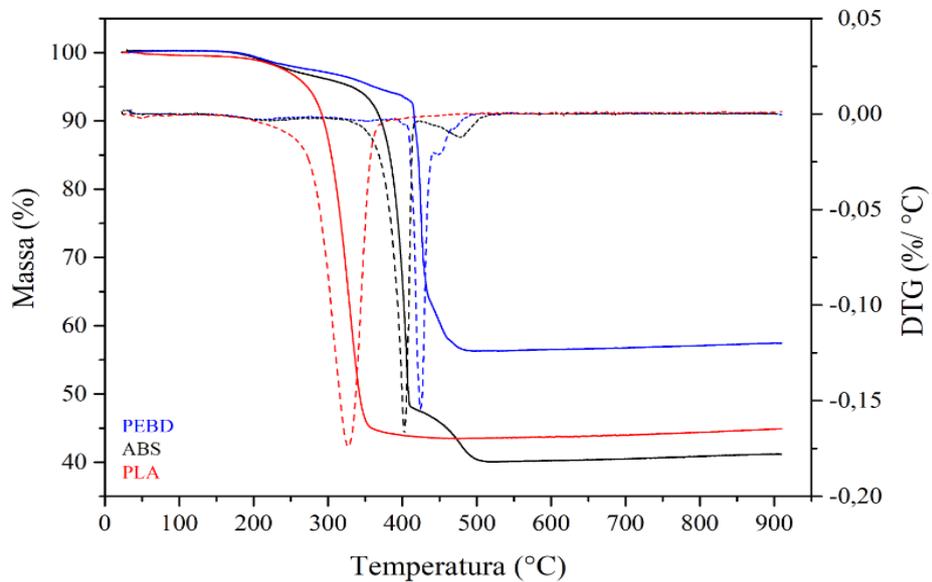
#### 4.3 SINTERIZAÇÃO E ENSAIO DAS PROPRIEDADES DO SCAFFOLD – ETAPA 3

Para o processo de remoção do veículo orgânico (*debinding*) foi realizada uma análise inicial por termogravimetria (TGA), para determinar as temperaturas de decomposição do PEBD, ABS e do PLA e construir a rampa de aquecimento para que o processo em leito poroso pudesse ser realizado de forma adequada. O processo de extração do veículo orgânico em leito de pó, conhecido como *wicking*, consiste em recobrir as peças com um leito constituído por um pó mais fino que o da peça, ou com o mesmo pó, como ocorre neste caso. O material com menor ponto de fusão é removido por forças capilares através do meio poroso, que envolve a peça, à medida que a temperatura aumenta (ZORZI, 2001; ZORZI; PEROTTONI; JORNADA, 2004).

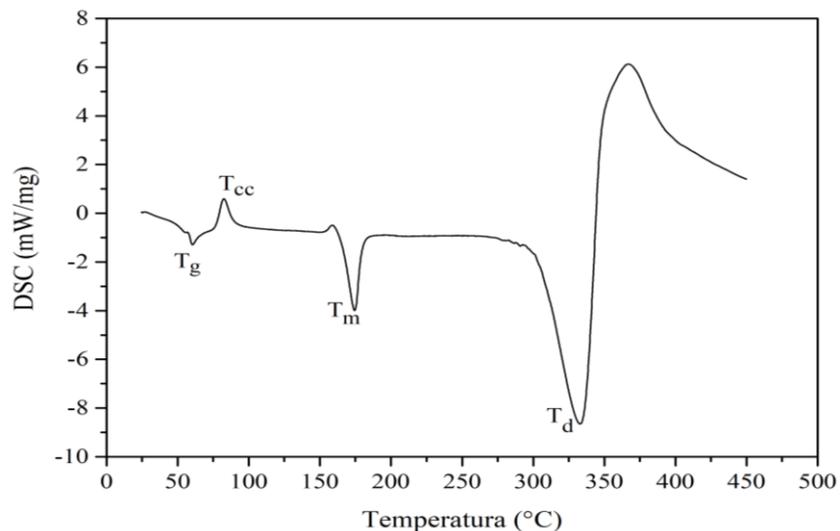
Na ausência de *wicking*, a extração acontece por evaporação do componente com baixa

massa molar ou por decomposição térmica, tendo sua remoção através do meio poroso formado pelo corpo, por difusão ou permeação. As análises de TGA/DTG dos filamentos produzidos (Figura 23), possibilitaram avaliar o processo de degradação de cada material e a construção das rampas de aquecimento para o *debinding* do *scaffold*, com eliminação do veículo orgânico por *wicking*, baseada em princípio na análise da literatura, com adaptações (BARBIERI, 2011; OURIQUE; CRUZ; ZORZI, 2015; ZORZI; PEROTTONI; JORNADA, 2004).

Figura 23 – Curvas TGA/DTG dos filamentos dos *scaffolds* após impressão 3D: (a) alumina/PEBD (c/AE), alumina/ABS (c/AE), alumina/PLA (c/AE) e (b) DSC alumina/PLA (atm. de nitrogênio).



(a)



(b)

Fonte: O Autor.

A decomposição térmica de todas as misturas é bastante semelhante, como pode ser observado, com uma perda de massa gradual e degradação entre 325 °C e 425 °C, onde  $T_d = 424,38$  °C para o PEBD,  $T_d = 405,87$  °C para o ABS e  $T_d = 326,94$  °C para o PLA. A perda de massa perceptível em temperaturas mais baixas de 185 a 300 °C é característica do ácido esteárico, onde este começa a se decompor a 200 °C, com menor efeito exotérmico (GORJAN *et al.*, 2020; SALEHI *et al.*, 2013).

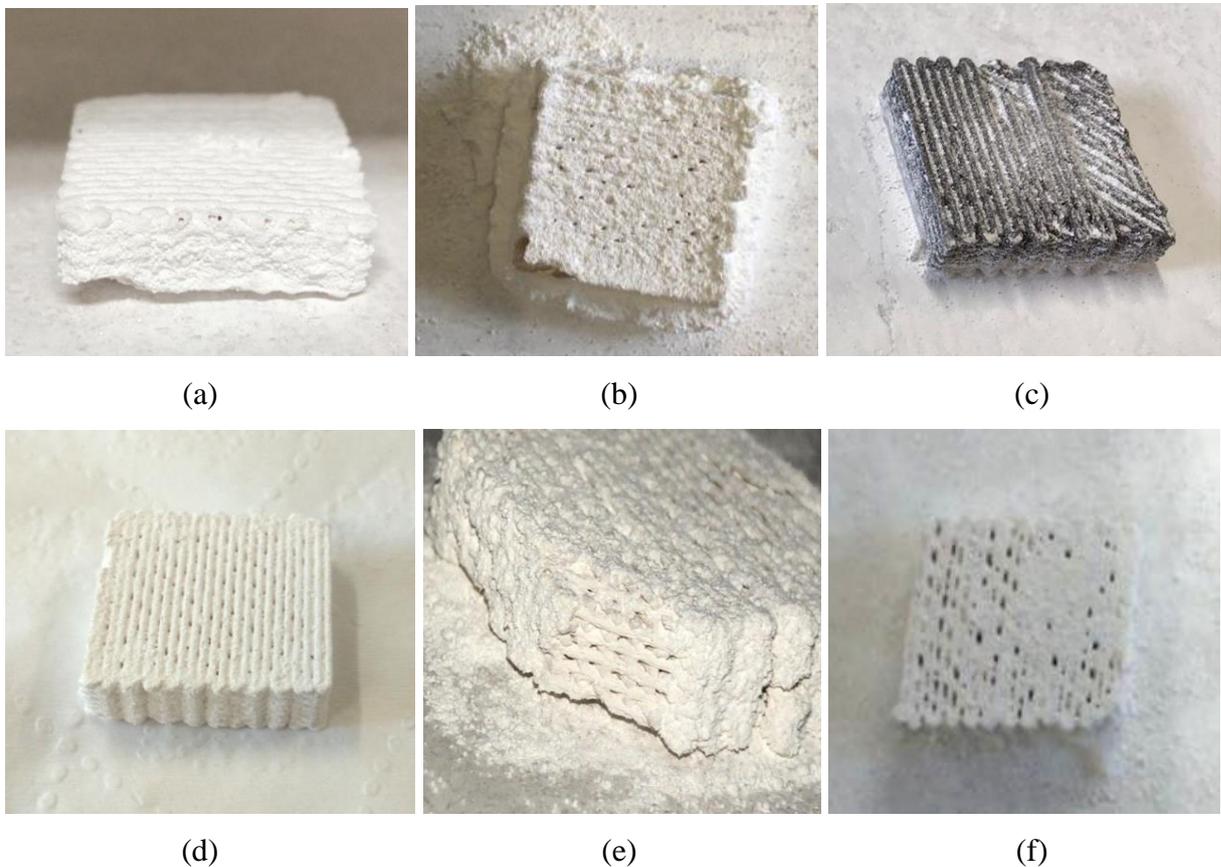
A análise de TGA do PLA (curva vermelha), não permitiu evidenciar a perda de massa característica do ácido esteárico, neste caso foi realizada uma análise de DSC em atmosfera de nitrogênio, Figura 23 (d), a fim de identificarmos os eventos térmicos. A reação foi exotérmica com  $T_g$  (temperatura de transição vítrea do PLA) = 60,48 °C,  $T_{cc}$  (temperatura de cristalização a frio do PLA) = 82,63 °C e  $T_m$  (temperatura de fusão do PLA e do ácido esteárico) = 174,53 °C, resultados estes avaliados em estudos já realizados (SOUSA *et al.*, 2019).

Como já foi dito, o principal objetivo da obtenção das curvas de TGA/DTG das misturas de cerâmicas com polímeros e ácido esteárico foi determinar a temperatura e o tempo de permanência nas etapas de *debinding*, de modo a evitar a formação de defeitos, como bolhas e rachaduras. Como o ácido esteárico apresenta menor temperatura de fusão, além de atuar como dispersante, ele migra para a superfície da peça antes dos polímeros, deixando canais abertos que, após, serão utilizados pelos polímeros para evaporar/degradar termicamente (GORJAN *et al.*, 2020; ZORZI, 2001). O ácido esteárico é responsável pela pequena perda de massa entre 185 °C e 300 °C; neste caso, foi calculado um tempo de permanência maior neste intervalo de temperatura, de modo a evitar a formação de defeitos.

Na região observada nos TGA com as altas taxas de perda de massa descritas anteriormente ( $T_{degradação}$  e  $T_{onset}$ ), para cada material foi determinado um tempo maior de permanência no forno, para que uma remoção gradual do ligante pudesse ser alcançada.

A Figura 24, apresenta os *scaffolds* consolidados após a etapa de *debinding* em leito de pó (*wicking*).

Figura 24 – *Scaffolds* após a etapa de *debinding* por *wicking* (leito de pó): (a) e (b) alumina/PEBD (c/AE e s/AE); (c) e (d) alumina/ABS (c/AE e s/AE); (e) e (f) alumina/PLA (c/AE e s/AE).



Fonte: O Autor.

Após a etapa de *debinding*, foi possível visualizar a consolidação externa, com presença de porosidade remanescente na parte superior, em todas as amostras, característica considerada essencial para aplicações, em que a estrutura necessita de porosidade controlada, que é o caso dos *scaffolds* para crescimento celular. Como já foi dito, o ácido esteárico facilita o processo de impressão, forma uma rede que resiste a ruptura, além de manter a forma peça, sem comprometer a estrutura. A capacidade das matérias-primas de reterem a forma e a estrutura da peça é um requisito essencial para que o processo de remoção do veículo orgânico seja considerado bem sucedido (GORJAN *et al.*, 2018).

Segundo González-Gutiérrez *et al.* (2018) e Rane e Strano (2019), o componente principal do veículo orgânico é o material presente em maior quantidade, 50 % a 90 % em volume, chamado também de *backbone* ou suporte espinhal, responsável por manter a forma da peça moldada até as fases finais de extração. Como a maioria dos ligantes misturados à cerâmica é composto por multicomponentes (pelo menos dois componentes), o componente

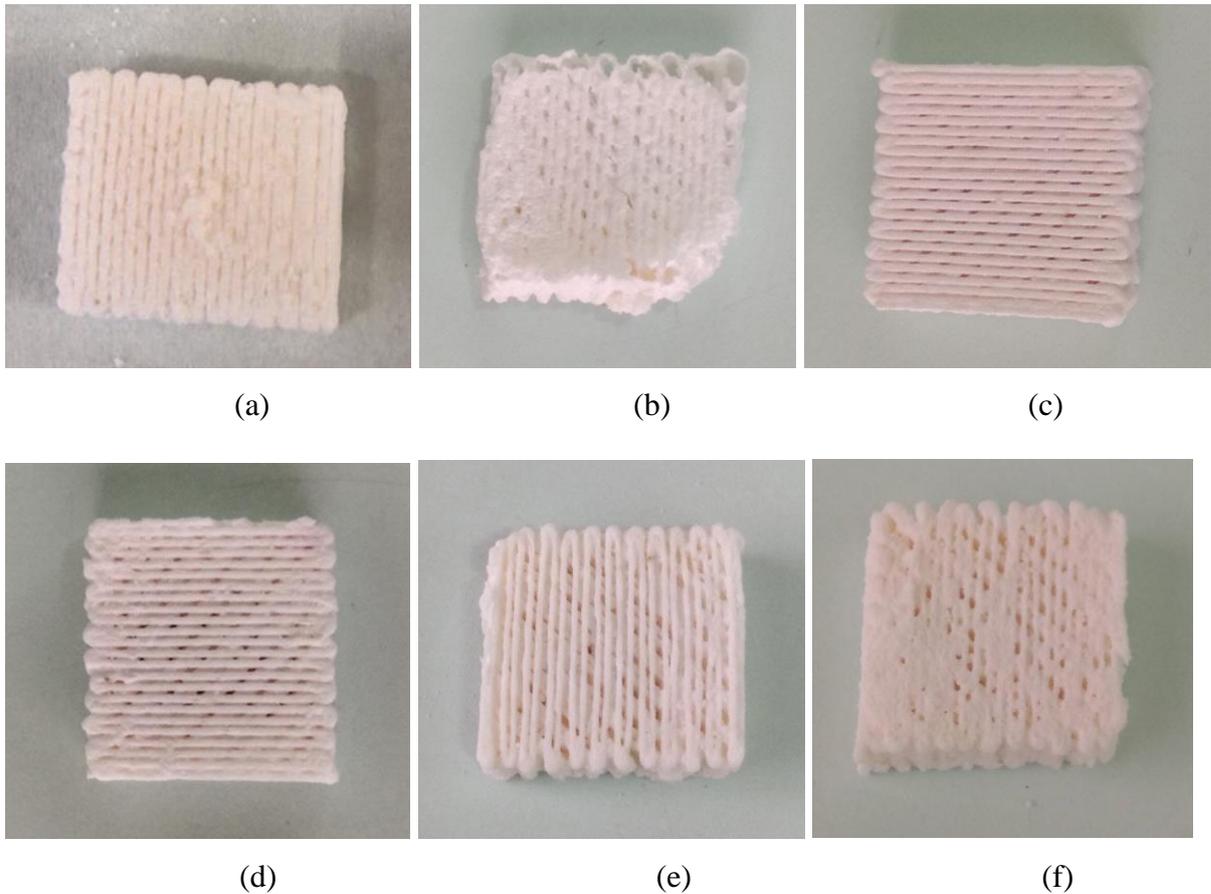
secundário do veículo orgânico (sacrificial), é removido primeiro durante a etapa de *debinding* e o suporte espinhal é decomposto termicamente antes da sinterização. Neste caso, os *scaffolds* produzidos possuem como veículos orgânicos principais o PEBD, ABS e PLA denominados *backbone* e o ácido esteárico atuou como o componente sacrificial.

Os principais *backbones* citados na literatura são poliolefinas, polímeros termoplásticos como o polietileno (PE), polietileno de alta e baixa densidade (PEBD e PEAD), polipropileno (PP), poliestireno (PS), polietileno glicol (PEG), entre outros, caracterizados por apresentarem maior resistência à degradação, não reagir com vapores ácidos e degradar somente antes da sinterização (GONZÁLEZ-GUTIÉRREZ; STRINGARI; EMRI, 2011).

A etapa de *debinding*, realizada antes da sinterização é um processo fundamental para obtenção de peças cerâmicas, uma vez que o componente de menor temperatura de fusão do veículo orgânico é removido nos estágios iniciais, ele abre canais para que o componente do veículo orgânico com maior temperatura de fusão (ligante principal), possa ser eliminado através dos poros abertos. O restante do veículo orgânico é evaporado durante a pré-sinterização em temperaturas mais elevadas. Após a remoção total do veículo orgânico, durante a sinterização, as partículas de alumina por meio do processo de difusão formam um pescoço em seus pontos de contato, enquanto ainda está porosa. É necessária uma maior temperatura para ser totalmente sinterizada. Assim, o tamanho dos poros no corpo a verde reduzirá e, após a sinterização, o resultado é uma maior resistência à fratura, com redução dos poros grandes nos corpos sinterizados (ARNESANO *et al.*, 2020).

Após a sinterização as peças apresentam uma contração entre 12 % e 20 %, as espessuras das camadas e os filamentos diminuem, como também a porosidade. Nenhum *scaffold* apresentou defeitos como rachaduras na superfície, nem defeitos de interface entre filamentos depositados, conforme pode ser visto na Figura 25, o que caracteriza um processo de impressão com uma união entre camadas no momento da deposição do filamento fundido e solidificado.

Figura 25 – *Scaffolds* sinterizados a 1600 °C: (a) e (b) alumina/PEBD (c/AE e s/AE); (c) e (d) alumina/ABS (c/AE e s/AE); (e) e (f) alumina/PLA (c/AE e s/AE).



Fonte: O Autor.

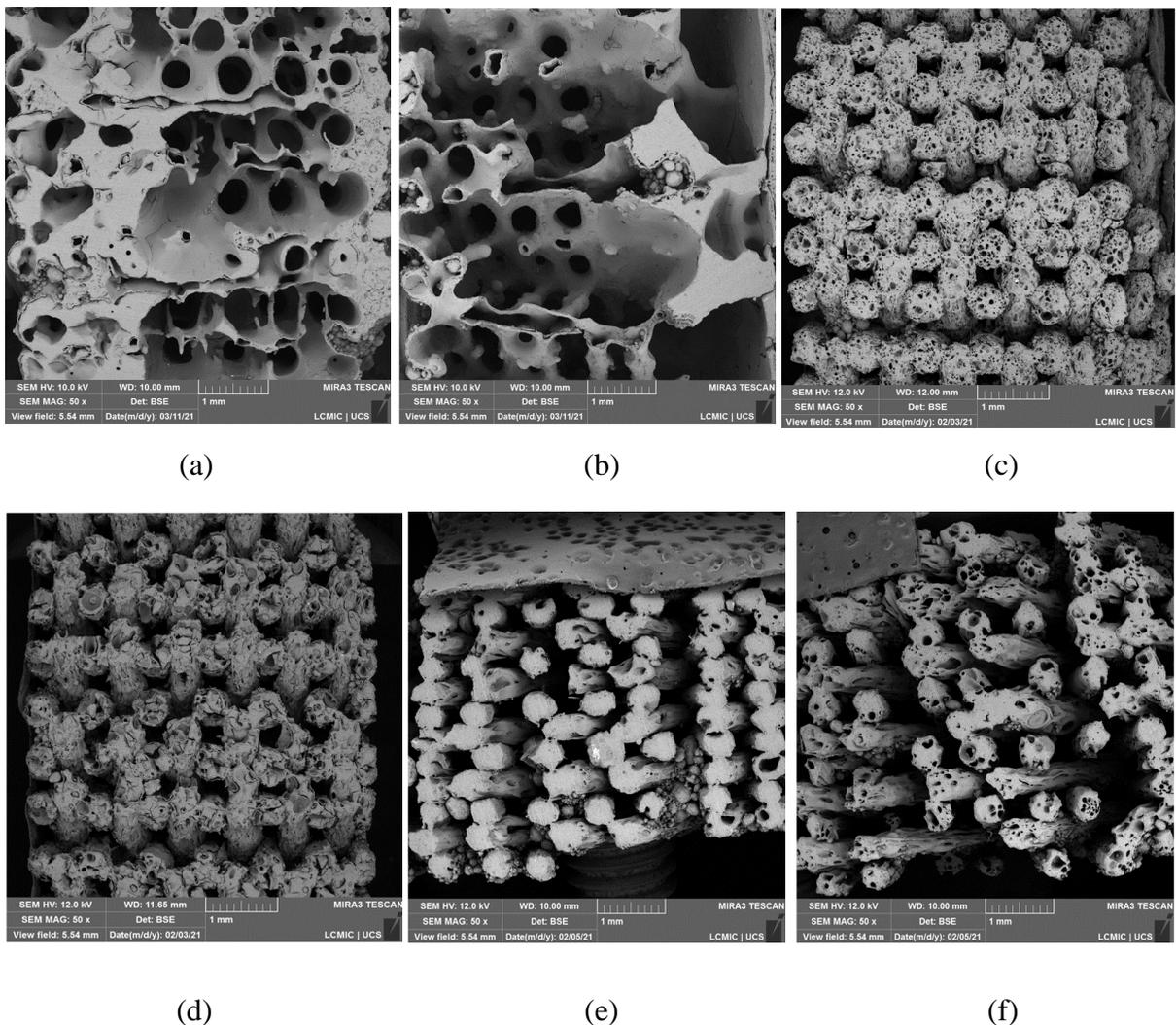
A sinterização da amostra do *scaffold* obtido a partir da mistura com ABS foi satisfatória, com características de compactação ideais, coalescimento total das partículas de alumina, melhor interação entre as camadas depositadas, apresentando uma estrutura resistente mesmo com porosidade elevada (entre os filamentos), sem presença de defeitos (nos filamentos). As peças também foram avaliadas na Etapa 2, em que a facilidade de impressão se mostrou mais adequada, com maior fluidez de processo.

As amostras de PEBD e PLA também apresentaram resultado satisfatório para o processo de sinterização, com uma estrutura resistente, eliminação total do veículo orgânico e porosidade adequada para as aplicações propostas. Mas é possível observar que, os filamentos cerâmicos mais finos, Figura 25 (b) e (e) característicos da Etapa 2 (processo de impressão), apresentaram limitações de fluxo de escoamento (não tão contínuo), bem como cisalhamento do bico em relação à mesa, que resultaram em defeitos, como empenamento da estrutura e falta de preenchimento de material nos filamentos, sendo necessárias diversas impressões e alterações de parâmetros para sua finalização. Mesmo com todas as dificuldades enfrentadas

durante as etapas, as rampas pré-definidas para a remoção térmica do veículo orgânico mostraram-se adequadas, pois possibilitaram a remoção total dos polímeros, resultando em uma estrutura de vazios internos e superficiais preservada.

As amostras foram analisadas novamente por MEV, após a sinterização. A Figura 26 após corte transversal do *scaffold* sinterizado e a Figura 27 a micrografia da região entre os poros (filamento).

Figura 26 – *Scaffolds* sinterizados com corte transversal (ampliação de 50x): (a) e (b) alumina/PEBD (c/AE e s/AE); (c) e (d) alumina/ABS (c/AE e s/AE); (e) e (f) alumina/PLA (c/AE e s/AE).



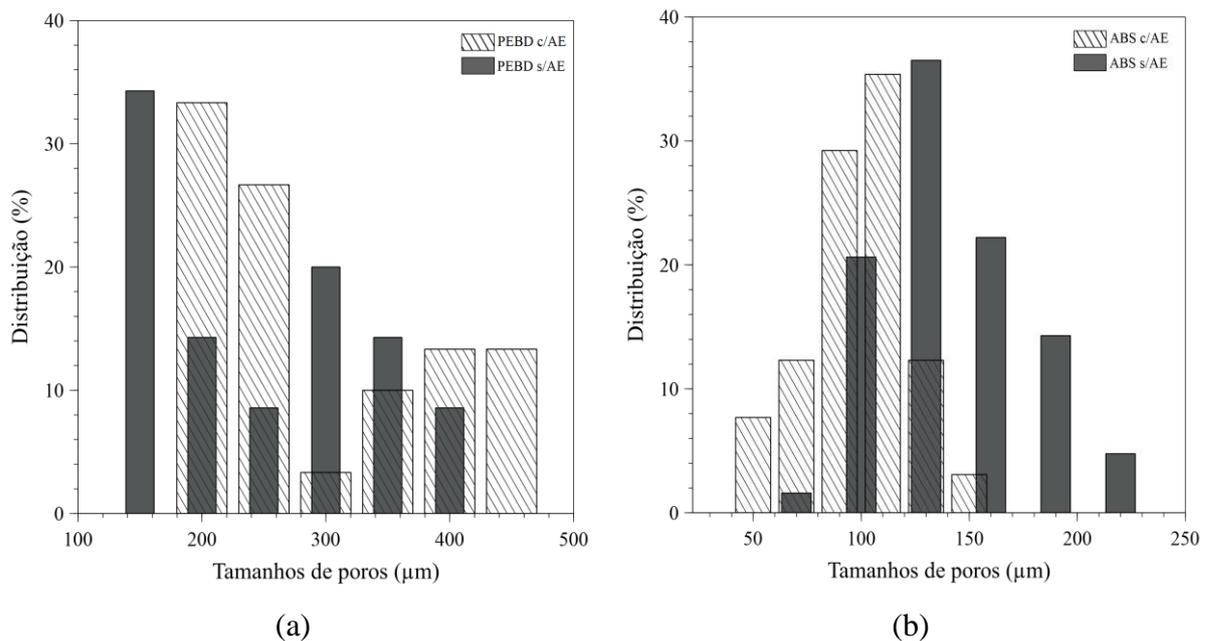
Fonte: O Autor.

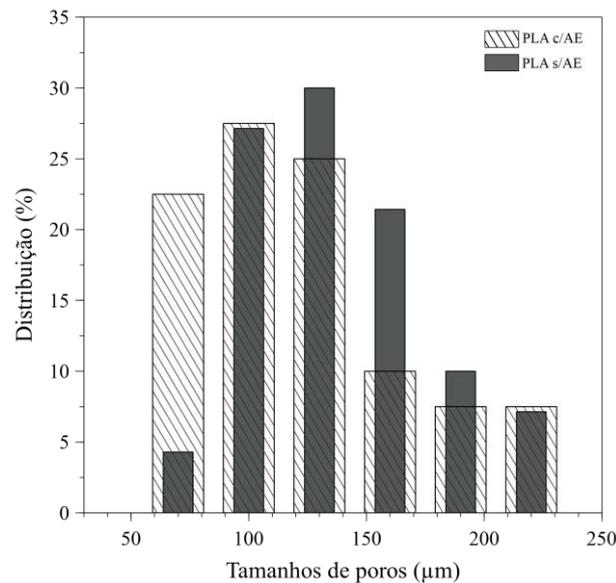
Como podemos ver nas macroestruturas (50x) da Figura 26, os *scaffolds* apresentaram uma porosidade inerente em toda a estrutura como também no filamento. Nas misturas de PEBD, Figura 26 (a) e (b), é possível observar poros grandes, comparada com os demais

mesmo em uma ampliação de 50x, indicativo das características de processamento observadas anteriormente na etapa de extrusão com presença dos vazios, como também na etapa de impressão, que criam tensões residuais dentro da peça, o que pode ter gerado essa porosidade de maiores dimensões. Além disso, ele não é utilizado normalmente no processo de impressão o que se tornou um desafio para a produção dos *scaffolds* utilizando-o como veículo orgânico. Já nas demais misturas é possível observar uma boa distribuição de poros internos, no filamento, e um tamanho de poro adequado, o que confirma uma boa impressão dos *scaffolds*, como também um processo de *debinding* satisfatórios que permitiu uma eliminação veículo orgânico e sinterização completa com manutenção da estrutura cerâmica.

De acordo com diversos estudos, uma das variáveis mais importantes para construção do *scaffold* é o tamanho final do poro, avaliado utilizando o *software* ImageJ. Na Figura 27, foram obtidas as distribuições de tamanho de poro para as três misturas PEBD, ABS e PLA.

Figura 27 – Distribuição dos tamanhos de poros nos *scaffolds* sinterizados: (a) alumina/PEBD (c/AE e s/AE); (b) alumina/ABS (c/AE e s/AE); (c) alumina/PLA (c/AE e s/AE).





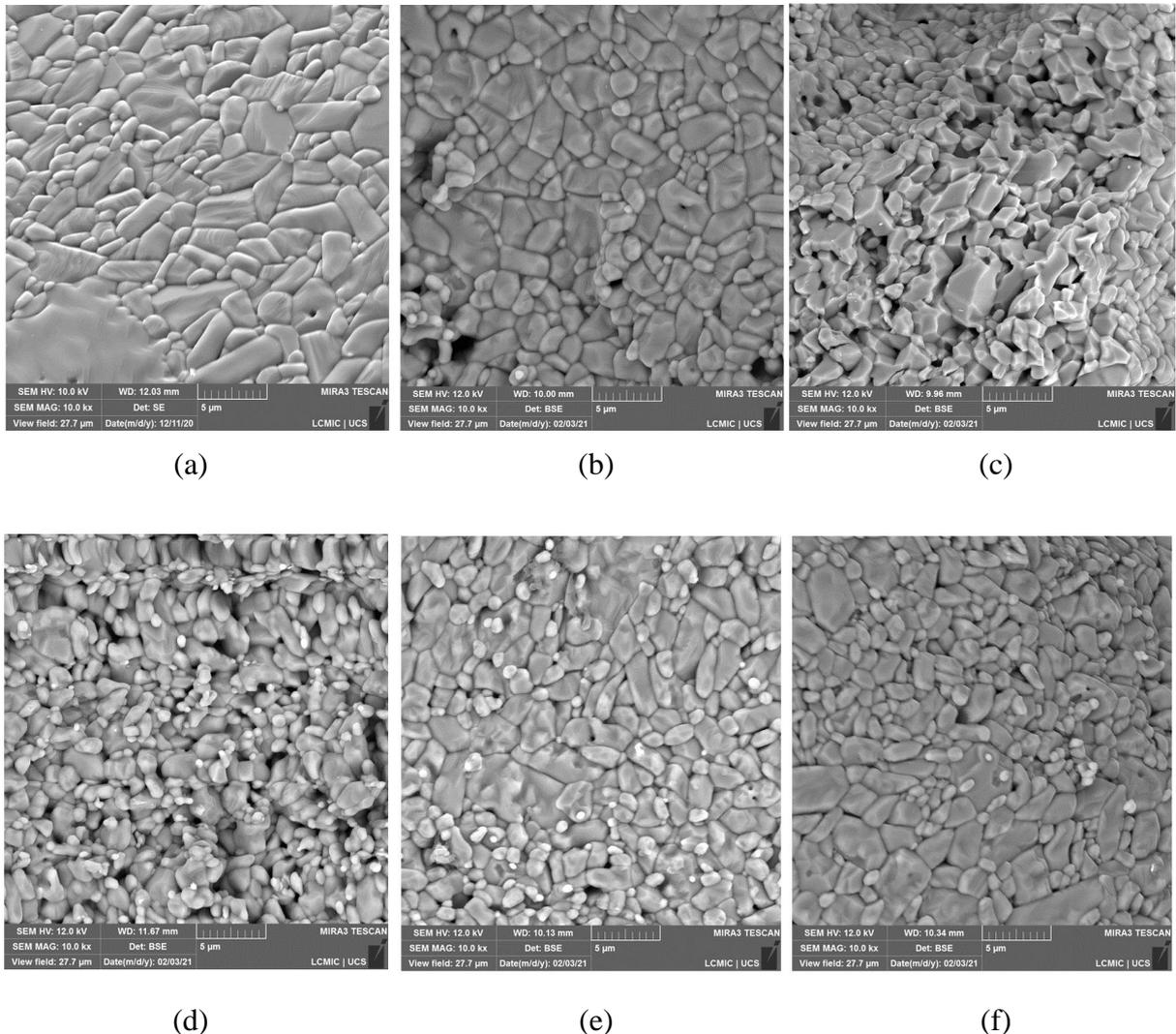
(c)

Fonte: O Autor.

De acordo com a análise, os tamanhos de poros presentes nas misturas estão distribuídos nas mais diversas dimensões, sendo no PEBD de 200-400 µm, para o ABS estão entre 110-200 µm e para o PLA está entre 100-200 µm. Uma porosidade desejada para aplicação de *scaffold* na área da saúde, é aquela que promove o crescimento celular, como também na área industrial em catalisadores, que permitem a dispersão de sítios ativos, meio filtrante, adsorvente e suporte catalítico para diversas reações químicas e tratamentos ambientais. Abbasi *et al.*, (2020) determinaram que uma melhor interação tecido ósseo, crescimento celular, vascularização e permeabilidade, com formação de osso maduro, uma faixa de trabalho aceitável de tamanho de poro é de 100 a 600 µm para aplicação em tecido ósseo, compatibilizando a estrutura obtida neste estudo (ABBASI *et al.*, 2020). Mesmo com dificuldade de processamento e impressão as misturas de alumina/PEBD (c/AE e s/AE), se destacaram nesta etapa como compatíveis para aplicação de biomaterial pelo tamanho de poro obtido e distribuição aleatória, observada também nas Figuras 26 (a) e (b).

O ácido esteárico foi fundamental para o processamento, pois além de melhorar a impressão, facilitou a etapa de *debinding* e sinterização, permitido deixar os poros abertos a fim de que o veículo orgânico pudesse ser eliminado totalmente sem prejudicar a peça, formar uma rede que resiste à ruptura, além de manter a forma peça, sem comprometer a estrutura observado no estudo anterior desenvolvido para todos os *scaffolds* (GORJAN *et al.*, 2018).

Figura 28 – Microestrutura da alumina após sinterização dos *scaffolds* (ampliação 10.000x): (a) e (b) alumina/PEBD (c/AE e s/AE); (c) e (d) alumina/ABS (c/AE e s/AE); (e) e (f) alumina/PLA (c/AE e s/AE).



Fonte: O Autor.

Nas micrografias (10.000x), Figura 28, é possível observar uma microestrutura sem presença de poros ou inclusões, sem presença de fases secundárias, com distribuição de tamanho de grão uniforme, qualidade superficial, como também resistência estrutural conforme estudos já realizados para sinterização da alumina (CARLONI; ZHANG; WU, 2021). Finalmente, a etapa de sinterização sempre pode ser otimizada de acordo com sua composição química, presença de veículos orgânicos, temperatura utilizada e tempo de permanência, viabilizando um processo de obtenção de peças cada vez mais eficiente, com propriedades adequadas para cada aplicação (JANEK *et al.*, 2020).

É importante salientar que o veículo orgânico tem papel fundamental em todo o

processo desenvolvido, pois é ele que favorece a concepção dos filamentos altamente carregados com as partículas cerâmicas, concede a impressão das peças mantendo unida a forma e estrutura, como também no processo de *debinding* após sua extração é eliminado totalmente favorecendo a conclusão final da peça cerâmica.

## 5 CONCLUSÕES

Este estudo teve como proposta obter *scaffolds* de alumina por processo de manufatura aditiva, com potencial de utilização nas áreas da saúde e indústria química.

Com relação ao processo de produção do filamento, foi possível obter, pelo método de extrusão contínua, as misturas propostas, de forma prática e homogênea, com diâmetro médio de filamento de 1,75 mm, conforme especificação desejada e com características necessárias para utilização na impressora 3D. As micrografias dos filamentos permitiram observar que, a presença de ácido esteárico promove uma maior dispersão das partículas cerâmicas no polímero. Pela análise granulométrica, observou-se que a alumina ficou bem distribuída no filamento, não prejudicando as etapas posteriores devido ao tamanho de partícula estar dentro dos valores adequados para impressão, evitando assim a obstrução do bico na etapa de impressão. Por fim, a análise reológica permitiu identificar um comportamento pseudoplástico com diminuição da viscosidade, com adição do ácido esteárico, pois ele atua como um lubrificante interno, diminuindo a aglomeração do sistema e homogeneizando a mistura (*feedstock*).

Na etapa de impressão 3D do *scaffold* desenvolvido via *software*, a mistura alumina com PEBD apresentou pequenos defeitos no processo de impressão, devido às características do PEBD, em que o resfriamento e a secagem do filamento ocorrem instantaneamente, provocando empenamento/distorção da estrutura. Possivelmente, este defeito de empenamento pode estar associado ao fluxo de escoamento descontínuo, por ser um polímero com maior taxa de encolhimento de volume após solidificação, com alto grau de empenamento, não aderindo facilmente à plataforma de impressão. As demais misturas foram satisfatórias mesmo com uma alta quantidade de carga sólida de partículas cerâmicas.

A etapa de pré-sinterização do *scaffold* se revelou um desafio, pois é neste momento que o veículo orgânico é decomposto e eliminado (processos de pré-sinterização e *debinding*), permanecendo apenas a estrutura cerâmica. As curvas de aquecimento foram desenvolvidas a partir da análise termogravimétrica de cada mistura. Foi possível visualizar a consolidação das peças, com presença de poros remanescentes na parte superior em todas as misturas, característica essencial quando se deseja que esta estrutura seja aplicada para o crescimento celular, bem como em reações catalíticas. O ácido esteárico facilitou o processo de impressão, e também, permitiu formar uma rede que resiste a ruptura, com capacidade de manter a forma sem comprometer a estrutura das peças.

A sinterização dos *scaffolds*, em todas as misturas, com PEBD, ABS e PLA foram satisfatórias, com características de compactação ideais, coalescimento total das partículas de alumina, boa interação entre as camadas depositadas, apresentando uma estrutura resistente mesmo com porosidade elevada, sem presença de defeitos tanto na macroestrutura quanto na microestrutura. Deve-se levar em consideração que a mistura com ABS, apresentou melhores propriedades de desempenho nas Etapas 1, 2 e 3, sem presença de defeitos, com facilidade no processo de impressão e pré-sinterização, porém as misturas de PEBD apresentaram maiores tamanhos de poros, acima de 200  $\mu\text{m}$ , característica necessária para aplicação de crescimento ósseo devido ao aumento da permeabilidade, vascularização e melhora a integração com o tecido ósseo do hospedeiro.

Assim, avaliando o que foi desenvolvido neste trabalho conclui-se que, produzir *scaffolds* cerâmicos por manufatura aditiva utilizando FFF de mistura cerâmico/polímero, é possível e, neste processo, o veículo orgânico possui um papel fundamental. É necessário obedecer às etapas de processo, para que a consolidação final da peça cerâmica possa ser obtida. A otimização de fatores como a presença de aditivos, temperatura utilizada e tempo de permanência, permitem a obtenção de peças cada vez mais eficientes com propriedades adequadas para cada aplicação, sem perder o apelo para utilização nas áreas da saúde, como também na indústria química para aplicação catalítica.

Como proposta de trabalhos futuros, para aplicação biomédica, existe a possibilidade destes *scaffolds* serem aprimorados, podendo-se infiltrar estas estruturas com outros materiais, na forma de gel, como por exemplo, biovidros ou hidroxiapatita.

## REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, E. G. F. de. **Propriedades vibracionais dos ácidos esteárico e palmítico**. 2014. 73 f. Dissertação (Programa de Pós- Graduação Stricto Sensu em Recursos Naturais da Amazônia) - Universidade Federal do Oeste do Pará. Santarém, 2014.
- ABBASI, N. *et al.* Porous scaffolds for bone regeneration. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, [S.l.], v. 5, n. 1, p. 1–9, 2020.
- AGARWAL, K. M. *et al.* Comprehensive study related to advancement in biomaterials for medical applications. **Sensors International**, [S.l.], v. 1, n. November, p. 100055, 2020.
- ALASVAND, N. *et al.* Cellular response to alumina. In: **Handbook of Biomaterials Biocompatibility**. [S.l.], LTD, 2020. p. 335–352.
- ALVES, A. M. *et al.* Influência do Processamento e da Alumina Sintetizada em Laboratório nas Propriedades do Polipropileno. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, n. 2016, p. 155–163, 2017.
- AMARAL, L. J. D. do *et al.* Obtenção de amidos termoplásticos para a extrusão de pós cerâmicos. **Polímeros**, São Carlos, v. 26, p. 60–67, 2016.
- ARAIEDH, F. *et al.* Photodegradation mode of stearic acid crystal on heterogeneous anatase/amorphous titania films observed by differential interference contrast microscopy. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.l.], v. 187, p. 350–356, 2016.
- ARNESANO, A. *et al.* Fused deposition modeling shaping of glass infiltrated alumina for dental restoration. **Ceramics International**, [S.l.], v. 46, n. 2, p. 2206–2212, 2020.
- AYTIMUR, A.; KOÇYIĞIT, S.; USLU, İ. Calcia stabilized ceria doped zirconia nanocrystalline ceramic. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, [S.l.], v. 24, n. 6, p. 927–932, 2014.
- AZIZI, S. *et al.* Electrical, thermal and rheological properties of low-density polyethylene/ethylene vinyl acetate/graphene-like composite. **Composites Part B: Engineering**, [S.l.], v. 177, n. March, p. 107288, 2019.
- BÄHR, F.; WESTKÄMPER, E. Correlations between influencing parameters and quality properties of components produced by fused deposition modeling. **Procedia CIRP**, [S.l.], v. 72, p. 1214–1219, 2018.
- BARBIERI, R. A. **Influência da temperatura de sinterização nas propriedades mecânicas de molas de alumina injetadas em baixa pressão**. 2011. 138 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, 2011.
- BEKAS, D. G. *et al.* 3D printing to enable multifunctionality in polymer-based composites: A review. **Composites Part B: Engineering**, [S.l.], v. 179, p. 107540, 2019.
- BOKTOR, J. *et al.* **In vivo models for biomaterials: applications from cardiovascular tissue engineering**. [S.l.], LTD, 2020.
- BOSE, S. *et al.* Additive manufacturing of biomaterials. **Progress in Materials Science**, [S.l.], v. 93, p. 45–111, 2018.
- CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.
- CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros**. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda,

2006.

CARLONI, D.; ZHANG, G.; WU, Y. Transparent alumina ceramics fabricated by 3D printing and vacuum sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, [S.l.], v. 41, n. 1, p. 781–791, 2021.

CARLOS, A. L. M. **Utilização de tecnologia de impressão 3D para fabricação de arcabouços de pla/hidroxiapatita carbonatada para regeneração óssea**. 2016. 76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2016.

CASTRO, R. H. R. de; GOUVÊA, D. Estudo da estabilidade de dispersões de SnO<sub>2</sub> utilizando L-Arginina ou quitosana como dispersantes. **Cerâmica**, São Paulo, v. 46, n. 300, p. 214–219, 2000.

CHEN, Q.; ZHU, C.; THOUAS, G. A. Progress and challenges in biomaterials used for bone tissue engineering: bioactive glasses and elastomeric composites. **Progress in Biomaterials**, [S.l.], v. 1, n. 1, p. 2, 2012.

CORREIA, T. R. **Desenvolvimento de novos biomateriais para aplicação na área de engenharia de tecidos**. 2017. 189 f. Tese (Doutorado em Bioquímica) - Universidade da Beira Interior. Covilhã, Portugal, 2017.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. D. S. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 13, n. 1, p. 1–13, 2003.

DE LEÓN, A. S.; DOMÍNGUEZ-CALVO, A.; MOLINA, S. I. Materials with enhanced adhesive properties based on acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS)/thermoplastic polyurethane (TPU) blends for fused filament fabrication (FFF). **Materials and Design**, [S.l.], v. 182, p. 108044, 2019.

ERGUL, N. M. *et al.* Production of hard tissue scaffold with synthesized hydroxyapatite added chitosan/Poly(vinyl alcohol) hydrogel via 3D printing. **Polymer Testing**, [S.l.], v. 79, p. 106006, Oct. 2019.

FALK, G. S. *et al.* Impregnação de catalisadores em suporte de espuma cerâmica de alumina. **Cerâmica**, São Paulo, v. 60, p. 102–107, 2014.

FERNANDEZ-YAGUE, M. A. *et al.* Biomimetic approaches in bone tissue engineering: Integrating biological and physicommechanical strategies. **Advanced Drug Delivery Reviews**, [S.l.], v. 84, p. 1–29, 2015.

GEBHARDT, A.; KESSLER, J.; THURN, L. **3D printing understanding additive manufacturing**. 2nd. ed. Munich: Hanser, 2019.

GENG, P. *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.

GOHARIBAJESTANI, Z. *et al.* Incorporating steric hindrance into the additive design enables a robust formulation of alumina ink for extrusion-based 3D printing. **ACS Applied Polymer Materials**, [S.l.], v. 1, n. 12, p. 3279–3285, 2019.

GONZALEZ-GUTIERREZ, J. *et al.* Models to predict the viscosity of metal injection molding feedstock materials as function of their formulation. **Metals**, [S.l.] v. 6, n. 6, p. 129, May. 2016.

GONZÁLEZ-GUTIÉRREZ, J. *et al.* Additive manufacturing of metallic and ceramic

components by the material extrusion of highly-filled polymers: a review and future perspective. **Materials**, [S.l.], v. 11, p. 1–36, 2018.

GONZÁLEZ-GUTIÉRREZ, J.; STRINGARI, G. B.; EMRI, I. Powder injection molding of metal and ceramic parts. *In*: WANG, J. (Ed.). **Some Critical Issues for Injection Molding**. Londres: IntechOpen ed. p. 65–88.

GORJAN, L. *et al.* Ethylene vinyl acetate as a binder for additive manufacturing of tricalcium phosphate bio-ceramics. **Ceramics International**, [S.l.], v. 44, n. 13, p. 15817–15823, 2018.

GORJAN, L. *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, p. 101391, 2020.

GRISKEY, R. G. **Polymer process engineering**. New York: Chapman & Hall ed., 1995.

GU, B. K. *et al.* 3D Bioprinting technologies for tissue engineering applications. *In*: **Cutting-Edge Enabling Technologies for Regenerative Medicine**, Springer: Singapore. v. 1078, p. 15–28.

GUTIERRES, M. *et al.* Substitutos ósseos: conceitos gerais e estado actual. **Arquivos de Medicina**, Porto, v. 19, n. 4, p. 153-162, 2006.

HE, Q. *et al.* Additive manufacturing of dense zirconia ceramics by fused deposition modeling via screw extrusion. **Journal of the European Ceramic Society**, [S.l.], v. 41, n. 1, p. 1033–1040, 2021.

HNATKOVA, E.; HAUSNEROVA, B.; FILIP, P. 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.

HUO, C. *et al.* Hierarchically porous alumina ceramic catalyst carrier prepared by powder bed fusion. **Journal of the European Ceramic Society**, [S.l.], v. 40, n. 12, p. 4253–4264, 2020.

**ImageJ - Image processing and analysis in Java**. Disponível em: <https://imagej.nih.gov/ij/>. Acesso em: 10 de setembro de 2020.

INDURKAR, A. *et al.* Plant-based biomaterials in tissue engineering. **Bioprinting**, [S.l.] v. 21, n. Jul. 2020, p. 00127, 2021.

JANEK, M. *et al.* Mechanical testing of hydroxyapatite filaments for tissue scaffolds preparation by fused deposition of ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, [S.l.], v. 40, n. 14, p. 4932–4938, 2020.

JIAO, C. *et al.* Preparation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> scaffolds with controllable multi-level pores via digital light processing. **Journal of the European Ceramic Society**, [S.l.], v. 40, n. 15, p. 6087–6094, 2020.

KIM, C. Y.; KIM, D. H. Hydroxyapatite formation on cellular alumina coated with bioactive glasses. **Key Engineering Materials**, [S.l.], v. 309–311, p. 1027–1030, 2006. Doi:10.4028/www.scientific.net/kem.309-311.1027.

KOKUBO, T.; KIM, H. M.; KAWASHITA, M. Novel bioactive materials with different mechanical properties. **Biomaterials**, [S.l.], v. 24, n. 13, p. 2161–2175, 2003.

KUANG, X. *et al.* Grayscale digital light processing 3D printing for highly functionally graded materials. **Science Advances**, [S.l.], v. 5, n. 5, p. 1–10, 2019.

KUKLA, C. *et al.* **Effect of particle size on the properties of highly-filled polymers for fused filament fabrication**. AIP Conference Proceedings. **Anais**: American Institute of

Physics, France, 2017.

LARRY L, H.; JULIA M, P. Third-generation biomedical materials. **Science**, [S.l.], v. 295, n. 5557, p. 1014–1017, 2002.

LIND, A. *et al.* Multi-purpose structured catalysts designed and manufactured by 3D printing. **Materials and Design**, [S.l.], v. 187, p. 1–8, 2020.

LIU, C. *et al.* Image analysis-based closed loop quality control for additive manufacturing with fused filament fabrication. **Journal of Manufacturing Systems**, [S.l.], v. 51, p. 75–86, Apr. 2019.

MADRID, A. P. M.; VRECH, S. M.; SANCHEZ, M. A. Advances in additive manufacturing for bone tissue engineering scaffolds. **Materials Science & Engineering C**, [S.l.], v. 100, p. 631–644, July. 2019.

MAMATHA, S. *et al.* 3D printing of complex shaped alumina parts. **Ceramics International**, [S.l.], v. 44, n. 16, p. 19278–19281, 2018.

MANISHA, D. G.; SHARMA, S.; AKASHA, M. S. A Review on testing methods of recycled Acrylonitrile Butadiene-Styrene. **Materials Today: Proceedings**, [S.l.], v. 5, n. 14, p. 28296–28304, 2018.

MARK, H. F. **Encyclopedia of polymer science and technology**. 4. ed. [S.l.]: Wiley, 2014. v. 6

NATIONS, U. World population ageing 2019. **Economic and Social Affairs, Population Division**, [S.l.], p. 1–37, 2020.

NGO, T. 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, June 2018.

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

OLAKANMI, E. O.; COCHRANE, R. F.; DALGARNO, K. W. A review on selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of aluminium alloy powders: Processing, microstructure, and properties. **Progress in Materials Science**, [S.l.], v. 74, p. 401–477, 2015.

OLIVEIRA, J. M. de. **Obtenção e caracterização de compósitos biodegradáveis de Políácido Láctico (PLA) reforçados com fibras de curauá**. 2016. 67 f. Dissertação (Mestrado em Integridade de Materiais da Engenharia) - Universidade de Brasília. Brasília, 2016.

OURIQUE, P. A.; CRUZ, R. C. D.; ZORZI, J. E. Influência da cera de carnaúba no comportamento reológico de misturas usadas na moldagem por injeção em baixa pressão. **Cerâmica**, São Paulo, v. 61, p. 71–76, 2015.

PAXTON, N. C. *et al.* Biomedical applications of polyethylene. **European Polymer Journal**, [S.l.], v. 118, n. January, p. 412–428, 2019.

PENUMAKALA, P. K.; SANTO, J.; THOMAS, A. A critical review on the fused deposition modeling of thermoplastic polymer composites. **Composites Part B: Engineering**, [S.l.], v. 201, p. 108336, Nov 2020.

PETERSON, A. M. Review of acrylonitrile butadiene styrene in fused filament fabrication: A plastics engineering-focused perspective. **Additive Manufacturing**, [S.l.], v. 27, p. 363–371, Nov 2019.

- PIAIA, L.; SALMORIA, G. V.; HOTZA, D. Additive manufacturing of nanostructured bone scaffolds. Cap. 10. *In*: SOUZA, J. C.M; HOTZA, D.; HENRIQUES, B.; BOCCACCINI, A. R. (Eds.). **Advanced nanomaterials, nanostructured biomaterials for cranio-maxillofacial and oral application**. [S.l.]: Elsevier Inc., 2018. p. 181-210.
- PICONI, C. Alumina. *In*: DUCHEYNE, P. (Ed.). **Comprehensive biomaterials II**. [S.l.]: Elsevier. 2017. v. 1, p. 92–121.
- PINTO, M. O. C. M.; MAIA, M. C.; THIRÉ, R. M. S. M. Estudo da biocompatibilidade in vivo de arcabouço de poli(ácido láctico) (PLA) fabricados por impressão 3D para aplicações em engenharia tecidual. *In*: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE ORGÃOS ARTIFICIAIS E BIOMATERIAIS. 9., CONGRESSO DA SOCIEDADE LATINO AMERICANA DE BIOMATERIAIS, ORGÃOS ARTIFICIAIS E ENGENHARIA DE TECIDOS - SLABO. 13. 2016, Foz do Iguaçu. **Anais [...]**. Foz do Iguaçu, 2016.
- PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, Â. M. Biomateriais: Tipos, aplicações e mercado. **Química Nova**, São Paulo, v. 38, n. 7, p. 957–971, 2015.
- RAJAPAKSE, C. S. *et al.* Volumetric cortical bone porosity assessment with MR imaging: validation and clinical feasibility. **Radiology**, [S.l.], v. 276, n. 2, p. 526–535, 2015.
- RAMÍREZ, J. A. *et al.* Influence of geometry on cell proliferation of PLA and alumina scaffolds constructed by additive manufacturing. **Journal of Materials Research**, [S.l.], v. 34, n. 22, p. 3757–3765, 2019.
- RANE, K.; STRANO, M. A comprehensive review of extrusion-based additive manufacturing processes for rapid production of metallic and ceramic parts. **Advances in Manufacturing**, [S.l.], v. 7, n. 2, p. 155–173, 2019.
- RAQUEZ, J. M. *et al.* Polylactide (PLA)-based nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, [S.l.], v. 38, n. 10–11, p. 1504–1542, 2013.
- RATNER, B. D. *et al.* **Introduction to biomaterials science: an evolving, multidisciplinary endeavor**. 4. ed. [S.l.], Elsevier, 2020.
- RAUWENDAAL, C. **Polymer extrusion**. 5. ed. Munich: Hanser, 2013.
- RAUWENDAAL, C. Effective troubleshooting of extrusion problems. *In*: **AIP Conference Proceedings**, [S.l.], v. 1779, n. 030021, 2016.
- REGGIO, D. *et al.* Characterization of contemporary and historical acrylonitrile butadiene styrene (ABS)-based objects: Pilot study for handheld Raman analysis in collections. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S.l.], v. 242, p. 118733, 2020.
- REZWAN, K. *et al.* Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering. **Biomaterials**, [S.l.], v. 27, n. 18, p. 3413–3431, 2006.
- RICHERSON, D. W. **Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design**. 3. ed. New York: CRC Press, 2006.
- RODOLFO, L. M. *et al.* Substitutos ósseos alógenos e xenógenos comparados ao enxerto autógeno: reações biológicas. **Revista Brasileira Multidisciplinar - ReBraM**, Araraquara, v. 20, n. 1, p. 94-105, jul. 2017.

- RUYS, A. Refining of alumina: The Bayer process. **Alumina Ceramics**, [S.l.], p. 49–70, 2019.
- RUYS, A. Dental, tissue scaffold, and other specialized biomedical applications of alumina. **Alumina Ceramics**, [S.l.] p. 123-137, 2019.
- SAEIDLOU, S. *et al.* Poly(lactic acid) crystallization. **Progress in Polymer Science**, [S.l.], v. 37, n. 12, p. 1657–1677, 2012.
- SALEHI, M. *et al.* Debinding mechanisms in thermoplastic processing of a  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ -stearic acid-polystyrene mixture. **ChemSusChem**, [S.l.], v. 6, n. 2, p. 336–344, 2013.
- SALEM, R. E. P.; CHINELATTO, A. S. A.; CHINELATTO, A. L. Síntese de pós de alumina por meio de um método Pechini modificado com adição de sementes em diferentes atmosferas de calcinação. **Cerâmica**, São Paulo, v. 60, n. 353, p. 108–116, 2014.
- SANTANA, L. *et al.* Avaliação da composição química e das características térmicas de filamentos de pla para impressoras 3D de código aberto. In: CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA. 9., 2016, Fortaleza. **Anais** [...]. Fortaleza: Associação Brasileira de Engenharia e Ciências Mecânicas. 2016.
- SANTOS, W. N. dos. Aplicação da técnica de fio quente na determinação das propriedades térmicas de polímeros fundidos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 15, n. 4, p. 289–295, 2005.
- SHIRAZI, F. S. *et al.* Mechanical and physical properties of calcium silicate/alumina composite for biomedical engineering applications. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, [S.l.], v. 30, p. 168–175, 2014.
- SHUMILOV, V. *et al.* Preparation of  $\gamma$ - $Al_2O_3/\alpha$ - $Al_2O_3$  ceramic foams as catalyst carriers via the replica technique. **Catalysis Today**, [S.l.], *in press*, Sept. 2020.
- SILVA, F. M. N.; LIMA, E. G.; RODRIGUES, M. G. F. Influência da calcinação nas transformações de fase da gibsit-boemita-gama/alumina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 60., 2016, Águas de Lindóia. **Anais** [...]. Águas de Lindóia: ABCeram. 2016. p. 69-79. Disponível em : <http://metallum.com.br/60cbc/anais/PDF/01-036TT.pdf>. Acesso em: 16 jan. 2021.
- SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; DA MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 2, p. 322–338, 2007.
- SINHORETI, M. A. C.; VITTI, R. P.; SOBRINHO, L. C. Biomateriais na odontologia: panorama atual e perspectivas futuras. **RevOdonto - Revista da Associação Paulista de Cirurgiões Dentistas**, São Paulo, v. 67, n. 3, p. 178–183, 2013.
- SOLOMON, I. J.; SEVVEL, P.; GUNASEKARAN, J. A review on the various processing parameters in FDM. **Materials Today: Proceedings**, [S.l.], *in press*, June 2020.
- SOUSA, S. *et al.* Poly(lactic acid)/cellulose films produced from composite spheres prepared by emulsion-solvent evaporation method. **Polymers**, [S.l.], v. 11, n. 66, p. 1–19, 2019.
- STUMPF, M. *et al.* Sol-gel infiltration of complex cellular indirect 3D printed alumina. **Journal of the European Ceramic Society**, [S.l.], v. 38, n. 10, p. 3603–3609, 2018.
- THIIMMLER, F.; THOMMA, W. The sintering process. **Metallurgical Reviews**, [S.l.], p.

69–108, 2013.

TORRES, A. L. *et al.* Bioactive polymeric – ceramic hybrid 3D scaffold for application in bone tissue regeneration. **Materials Science & Engineering C**, [S.l.], v. 33, n. 7, p. 4460–4469, 2013.

USGS. Bauxite and alumina. **Science for a Changing World - National Minerals Information Center**, [S.l.], p. 30–31, 2019.

VENKATESAN, J. *et al.* Alginate composites for bone tissue engineering: a review. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S.l.], v. 72, p. 269–281, 2015.

WANG, J. C.; DOMMATI, H.; HSIEH, S. J. Review of additive manufacturing methods for high-performance ceramic materials. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, [S.l.], v. 103, n. 5–8, p. 2627–2647, 2019.

WENG, Z. *et al.* Mechanical and thermal properties of ABS/montmorillonite nanocomposites for fused deposition modeling 3D printing. **Materials and Design**, [S.l.], v. 102, p. 276–283, 2016.

WILLIAMS, D. F. On the nature of biomaterials. **Biomaterials**, [S.l.], v. 30, n. 30, p. 5897–5909, 2009.

WOLFF, S. J. *et al.* A framework to link localized cooling and properties of directed energy deposition (DED) -processed Ti-6Al-4V. **Acta Materialia**, [S.l.], v. 132, p. 106–117, 2017.

ZHANG, M.; WEISS, R. G. Self-assembled networks and molecular gels derived from long-chain, naturally-occurring fatty acids. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [S.l.], v. 27, n. 2, p. 239–255, 2016.

ZORZI, J. E. **Produção de peças de cerâmica avançada com perfil complexo**. 2001. 165 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2001.

ZORZI, J. E.; PEROTTONI, C. A.; DA JORNADA, J. A. H. da. Moldagem por injeção em baixa pressão de peças complexas de cerâmicas avançadas produzidas com pós submicrométricos. **Cerâmica**, São Paulo, v. 50, p. 202–208, 2004.