

Parametrização do processo de manufatura aditiva do polímero PEEK (Poli-éter-éter-cetona) e impressão de células de metamateriais.

Brunna S. Souza^{1,2}, Gustavo H. M. Gomes², Leonardo M. R. Machado²
`{brunna.souza; gustavo.gomes; leonardo.machado}@cti.gov.br`

**¹Faculdade de Engenharia Mecânica –
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)**

**²Laboratório Aberto de Impressão 3D –
Divisão de Tecnologias para Produção e Saúde - LApint/DITPS
CTI/MCTI Renato Archer – Campinas/SP**

Resumo:

Poli(éter-éter-cetona), conhecido como PEEK, é um polímero biocompatível amplamente estudado para aplicação na área médica, com boa resistência mecânica e alta temperatura de fusão ($> 340^{\circ}\text{C}$), sendo uma promessa para substituição do titânio metálico em implantes. Atualmente, sua produção por manufatura aditiva é feita por extrusão de filamento a quente (FDM), e por se tratar de um processo ainda em estudo, existem diversos desafios para que os modelos 3D fabricados sejam utilizados em pacientes reais, tais como otimização dos parâmetros de impressão, correlação com suas propriedades mecânicas, pós-processamento da peça produzida, estabilidade química e outros fatores importantes. O presente projeto tem o objetivo principal de parametrizar a produção de PEEK por impressão 3D usando o novo equipamento adquirido pelo CTI Renato Archer (Parceria UFABC), otimizar e validar o processo através de técnicas de caracterização avançadas, como microscopia eletrônica de varredura e microtomografia de raios X.

Abstract:

Poly(ether-ether-ketone), known as PEEK, is a biocompatible polymer widely studied for medical applications, with good mechanical resistance and a high melting point ($> 340^{\circ}\text{C}$), making it a promising substitute for metallic titanium in implants. Currently, its production through additive manufacturing is done by hot filament extrusion (FDM). Since this process is still under study, there are several challenges for the 3D models produced to be used in real patients, such as optimizing printing parameters, correlating them with mechanical properties, post-processing of the produced part, chemical stability, and other important factors. The main goal of this project is to parameterize the production of PEEK through 3D printing using the new equipment acquired by CTI Renato Archer (UFABC Partnership), optimize and validate the process through advanced characterization techniques, such as scanning electron microscopy and X-ray microtomography.

1. Introdução

A manufatura aditiva, também conhecida como impressão 3D, tem se consolidado como uma tecnologia promissora para a produção de peças complexas em diversas áreas, especialmente na medicina e na indústria aeroespacial [1-3]. Entre os materiais utilizados nesse processo, o Poli(éter-éter-cetona) (PEEK) destaca-se por suas propriedades excepcionais, como alta resistência mecânica, biocompatibilidade e elevada temperatura de fusão (superior a 340°C) [4] [5]. Essas características tornam o PEEK uma alternativa atrativa aos materiais tradicionais, como o titânio, em aplicações de implantes médicos.

No entanto, a impressão 3D do PEEK apresenta desafios significativos como ponto de fusão elevado e a grande influência da temperatura na cristalinidade do material. O processo mais comum para a fabricação aditiva desse polímero é a extrusão de filamento à quente (FDM), que exige um controle preciso de parâmetros como temperatura, velocidade de extrusão e espessura de camadas. A otimização desses parâmetros é essencial para garantir que as peças produzidas possuam as propriedades mecânicas necessárias e sejam adequadas para uso clínico [6-8]. Além disso, questões relacionadas ao pós-processamento, estabilidade química e caracterização avançada das peças fabricadas também precisam ser cuidadosamente abordadas para que o PEEK possa substituir com sucesso materiais implantáveis.

A impressora 3D por FDM desenvolvida pela empresa chinesa CreateBot é a primeira com tecnologia Direct Annealing System (DAS), que garante que as peças produzidas não necessitem de tratamentos adicionais. Durante a impressão, a peça é constantemente submetida a uma temperatura acima da transição vítreia do material (142°C), mas abaixo do seu ponto de fusão (340°C). Isso gera um maior grau de cristalinidade no resultado final, resultando em uma peça mais rígida, mais resistente à tração e à fadiga, aliviando as tensões internas da pele e reduzindo a possibilidade de deformações [9].



Figura 1 - CreateBot PEEK 300

O presente artigo tem como objetivo investigar a parametrização do processo de manufatura aditiva do material utilizando o novo equipamento adquirido pelo Centro de Tecnologia da Informação (CTI) Renato Archer em parceria com a UFABC. Para isso, serão realizadas análises dos principais parâmetros de impressão e suas correlações com as propriedades mecânicas das peças produzidas. Técnicas avançadas de caracterização, como microscopia eletrônica de varredura e microtomografia de raios X, serão utilizadas para validar os resultados e otimizar o processo, visando tornar a produção de peças de PEEK por impressão 3D uma realidade viável no laboratório.

2. Metodologia

2.1 Análise térmica do material via DSC

O processo de definição dos parâmetros ideais de impressão teve como ponto inicial a realização da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC, do inglês *Differential Scanning Calorimetry*), utilizada para quantificar o calor absorvido ou liberado por um material durante o aquecimento ou resfriamento, permitindo assim a determinação das propriedades térmicas de transição do filamento de PEEK comercial puro [10].

As figuras 2 e 3 apresentam gráficos obtidos em colaboração com o Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro, professor da USP e especialista em calorimetria e análises térmicas. A análise possibilitou uma estimativa robusta das condições ideais de impressão, deixando apenas a necessidade de ajustes menores que dependem da variação do modelo de impressão e do filamento utilizado. As propriedades térmicas obtidas por DSC e correlacionados com os parâmetros de impressão são mostradas na Tabela 1, auxiliando na escolha das temperaturas de trabalho do bico, mesa, e *annealing*. Embora existam compósitos do material, como composições com biovidro e carbono, o foco desta pesquisa permaneceu nas propriedades do polímero puro.

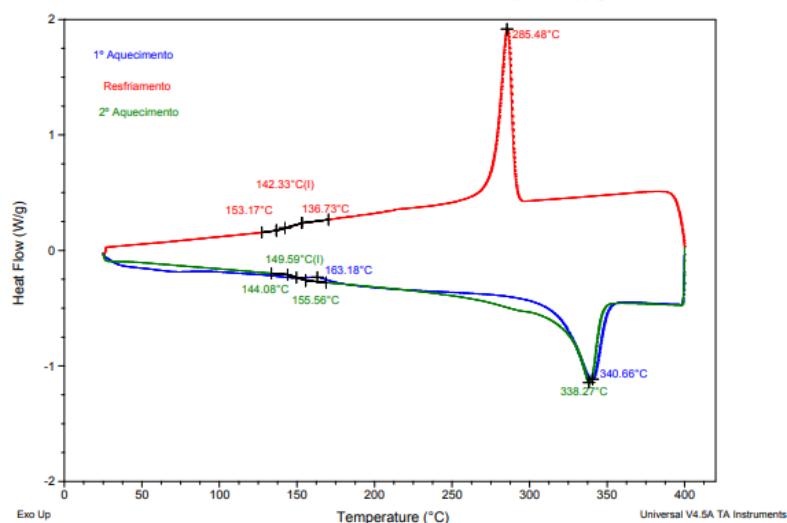


Figura 2 - Gráfico DSC PEEK comercial puro.

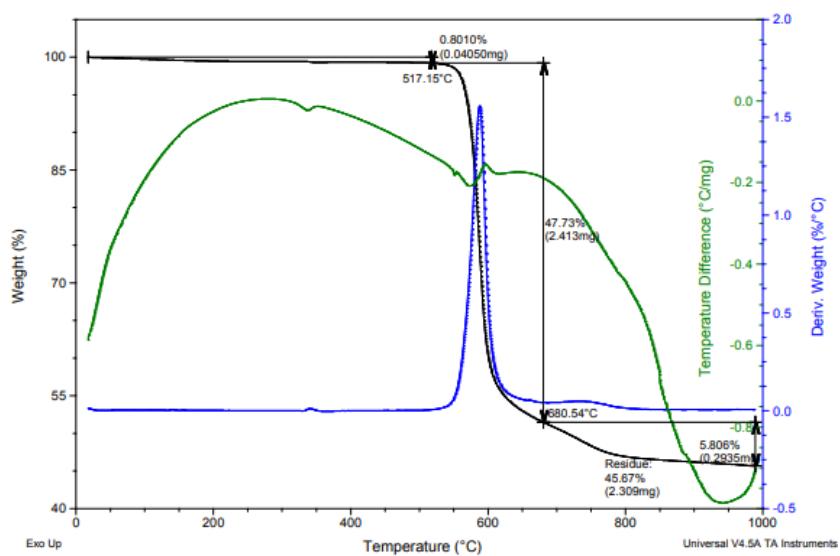


Figura 3 - Gráfico de TGA do PEEK comercial puro.

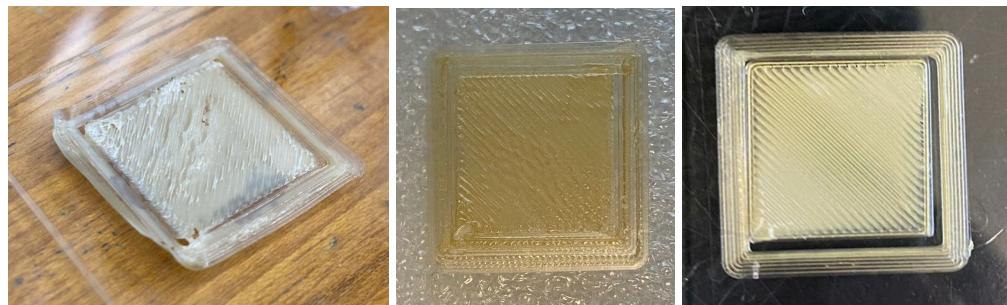
Dados DSC-TGA	Temperatura	Parâmetro de impressão influenciado
Transição vítreia (T _g)	136,73°C	Mesa aquecida
Pico de fusão (T _m)	285,48°C	Annealing
Cristalização (T _c)	340,88°C	Bico extrusor

Tabela 1 - Correlação dos dados obtidos por DSC com os parâmetros de impressão.

2.2 Calibração e otimização dos parâmetros de impressão

Antes da fabricação de qualquer amostra para testes, foram conduzidos ensaios preliminares para validar os parâmetros de impressão, garantindo que eventuais interferências do equipamento não comprometessem os resultados finais. As técnicas utilizadas incluíram verificação da adesão da primeira camada, construção de torre de temperatura, análise de *overhang*, testes de retração e variação de preenchimento. Cada um desses parâmetros foi rigorosamente avaliado, assegurando que a impressora operasse dentro das condições ideais.

Após a obtenção de resultados satisfatórios em todas as verificações, o equipamento foi aprovado para a realização das impressões definitivas, minimizando a possibilidade de variabilidade induzida pela máquina e assegurando a reproduzibilidade dos experimentos. Esses testes iniciais foram fundamentais para assegurar a integridade dos dados experimentais nas etapas subsequentes.



(A) Sem auto leveling e (B) Com auto leveling e (C) Com auto leveling e sem calibração manual. sem calibração manual. com calibração manual.

Figura 4 - Influência do processo de calibração no resultado final da impressão.

Com base nos parâmetros iniciais obtidos através da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e após vários meses de calibração e testes de impressão, foi possível atingir um conjunto de parâmetros com alta confiabilidade e boa repetibilidade. Os valores apresentados na Tabela 1 refletem as condições otimizadas que foram aplicadas na produção das amostras mais recentes.

Até o momento, os resultados obtidos utilizando esses parâmetros têm demonstrado consistência e desempenho satisfatório, sugerindo a adequação das condições de impressão para a fabricação de peças com qualidade reproduzível. Esses parâmetros foram essenciais para garantir a precisão dimensional e as propriedades mecânicas das peças impressas, reduzindo a necessidade de ajustes posteriores.

2.3 Análise de μ CT de uma peça utilizando a técnica de annealing

Após o início da produção das amostras, foram empregadas técnicas de caracterização avançada, como a microtomografia computadorizada, para avaliar a integridade estrutural, cristalinidade e densidade interna das peças. Para tal, foi utilizado o microtomógrafo SKYSCAN 1272 CMOS, da Bruker, que emprega raios X para gerar imagens tridimensionais de alta resolução, proporcionando uma visualização completa de 360° das amostras. Esse equipamento, capaz de processar objetos com dimensões de até 7x7 cm, permite a análise de parâmetros como a distribuição de poros, opacidade e cristalinidade.

Além disso, a microtomografia de raios X se destacou como uma técnica não destrutiva essencial para validar o processo de manufatura aditiva, permitindo a detecção

de falhas de impressão e danos estruturais em diferentes camadas das amostras. As imagens geradas pelo equipamento permitem a reconstrução detalhada de modelos tridimensionais, que revelam características internas invisíveis a métodos convencionais. A Figura 6 ilustra a imagem capturada, onde as áreas de maior densidade são representadas por tonalidades mais escuras. Essas imagens, capturadas durante a rotação da peça, são integradas em um software de reconstrução para gerar o modelo 3D final, conforme apresentado na Figura 7.

Essas análises são fundamentais para garantir a qualidade e a confiabilidade das propriedades mecânicas das peças produzidas, assegurando a precisão dos parâmetros de impressão e a integridade estrutural do material final.



Figura 5 - Peça referência utilizando a técnica de annealing

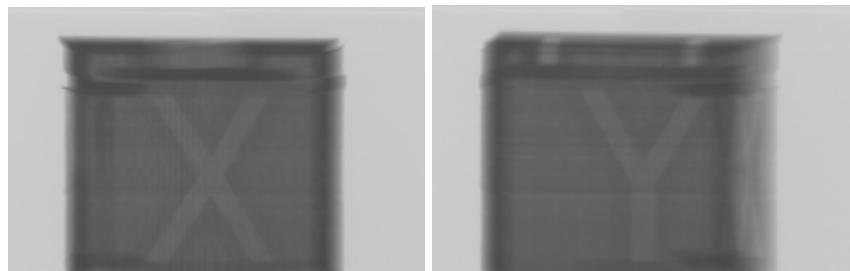


Figura 6 - Imagem de transmissão de raios X obtida no μ CT.

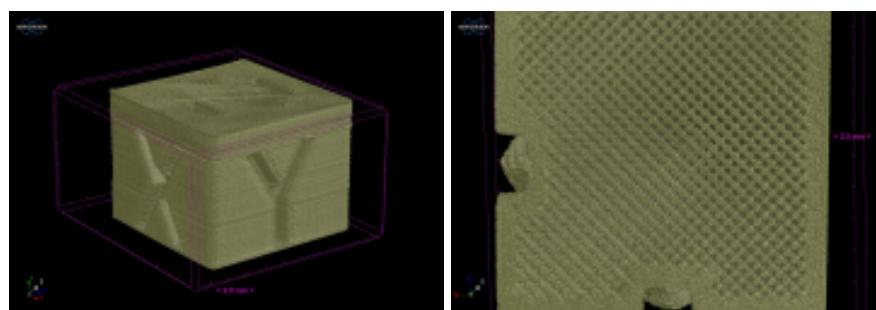


Figura 7 - Modelo 3D reconstruído a partir de imagens de raio X.

3. Resultados

3.1 Parâmetro finais de impressão

Temperatura	Temperatura do bico	420°C
	Temperatura da mesa	120°C
	Temperatura da câmara aquecida	100°C
	Temperatura annealing	300°C
Fluxo	First Layer Flow Ratio	120%
	Relação de fluxo da ponte	1
1º Camada	Altura da camada	0,1 mm
Preenchimento	Densidade	50%
	Padrão	Rectilíneo
	Padrão do topo e base	Monotônico
	Ângulo	45°

Tabela 2 - Parâmetros de impressão PEEK comercial puro

3.2 Células de metamateriais impressas

Metamateriais mecânicos são materiais avançados cujas propriedades mecânicas especiais decorrem de suas arquiteturas estruturais projetadas, e não da composição química. Essas estruturas consistem em unidades repetitivas e podem apresentar comportamentos incomuns, como módulos de elasticidade negativos e propriedades auxéticas, caracterizadas pela expansão lateral sob tração longitudinal. A capacidade de personalizar as respostas mecânicas com alta precisão abre novas possibilidades no desenvolvimento de materiais funcionais, destacando sua versatilidade e adaptabilidade.

O primeiro modelo analisado foi o das células mesoestruturadas, projetadas para reduzir a massa, enquanto maximizam resistência e flexibilidade. A geometria dessas células é baseada em cálculos numéricos para otimizar o desempenho mecânico.

Além disso, foi testado o sistema de recozimento embutido na impressora, o processo de annealing, que aprimora as propriedades mecânicas e térmicas das peças fabricadas. Na Figura 8, observa-se que a peça à esquerda, submetida ao annealing, apresenta uma tonalidade mais clara, indicando as alterações estruturais decorrentes do tratamento térmico. Esse processo melhora a integridade e as propriedades do material final.

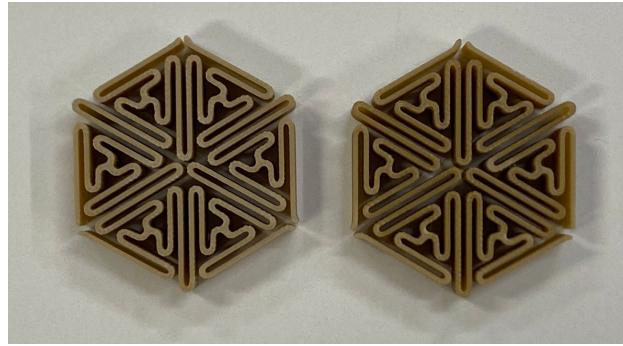


Figura 8 - Células de metamaterial impressas em PEEK

4. Conclusão

A pesquisa sobre a manufatura aditiva do polímero PEEK permitiu otimizar os parâmetros de impressão e caracterizar detalhadamente as peças produzidas. O uso da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi crucial para determinar as propriedades térmicas ideais, resultando em parâmetros de impressão com boa repetibilidade. A validação desses parâmetros foi complementada por técnicas de análise avançada, como a microtomografia computadorizada, que possibilitou uma avaliação minuciosa da densidade interna, cristalinidade e integridade estrutural das peças. O processo de recocimento (annealing) também se mostrou eficaz em melhorar as propriedades mecânicas e térmicas das amostras.

No entanto, a impressão de modelos tridimensionais complexos apresentou desafios significativos, principalmente devido à incompatibilidade do PEEK com materiais de suporte convencionais, como PLA e ABS, devido às suas diferenças de ponto de fusão superiores a 300°C [11]. Além disso, a alta viscosidade do PEEK fundido e o tempo de resfriamento insuficiente causaram o colapso de estruturas finas. Apesar desses obstáculos, os avanços na otimização dos parâmetros de impressão e na caracterização das peças reforçam a relevância do PEEK na manufatura aditiva, destacando a necessidade de continuar aprimorando técnicas e materiais para superar essas limitações e expandir suas aplicações em alta performance.

5.Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, ao meu orientador Gustavo H. M. Gomes por todo o aprendizado e inspiração. Sua dedicação em me ensinar e encorajar diariamente foi fundamental para o desenvolvimento deste trabalho e para o meu crescimento profissional e pessoal.

Agradeço também ao Leonardo pelo suporte técnico incansável diante das adversidades, e por sua convivência sempre animada, que tornava os dias de

trabalho mais leves e produtivos. Meu sincero agradecimento ao professor Dr. Éder Tadeu Gomes, cujo apoio foi essencial para o desenvolvimento desta pesquisa.

Expresso minha gratidão ao CTI pela oportunidade de desenvolver minhas habilidades e me aprimorar de forma tão significativa, superando todas as minhas expectativas.

Por fim, agradeço à minha família e aos meus amigos, cujo apoio incondicional foi essencial durante todo esse período. Um agradecimento especial ao meu namorado, Arthur Maldonado Valvezon, que me incentivou todos os dias e foi meu principal apoio, sempre ao meu lado em cada desafio.

6. Bibliografia

- [1] Sunpreet Singha. 3D printing of polyether-ether-ketone for biomedical applications. European Polymer Journal. School of Mechanical Engineering, Lovely Professional University. 2019.
- [2] Rupak Dua. Applications of 3D-Printed PEEK via Fused Filament Fabrication: A Systematic Review. Department of Chemical Engineering, School of Engineering & Technology, Hampton University. 2021.
- [3] Abid Haleem. Polyether ether ketone (PEEK) and its 3D printed implants applications in medical field: An overview. Elsevier. Department of Mechanical Engineering, Jamia Millia Islamia. 2019.
- [4] T.J. Hoskinsa. Mechanical performance of PEEK produced by additive manufacturing. Polymer Testing. School of Metallurgy and Materials. University of Birmingham. 2018.
- [5] S. Berretta. Fused Deposition Modelling of high temperature polymers: Exploring CNT PEEK composites. Polymer Testing. College of Engineering, Mathematics and Physical Sciences. 2017.
- [6] Chuncheng Yang. Influence of thermal processing conditions in 3D printing on the crystallinity and mechanical properties of PEEK material. Journal of Materials Processing Tech. State Key Laboratory for Manufacturing Systems Engineering, Xi'an Jiaotong University. 2017.
- [7] Wenzheng Wu. Influence of Layer Thickness and Raster Angle on the Mechanical Properties of 3D-Printed PEEK and a Comparative Mechanical Study between PEEK and ABS. Materials. School of Mechanical Science and Engineering, Jilin University. 2015.

[8] Chya-Yan Liaw. Interlayer bonding strength of 3D printed PEEK specimens. Soft Matter. Otto H. York Department of Chemical and Materials Engineering, New Jersey Institute of Technology. 2021.

[9] Lin Jin. Crystallization behavior and morphological characterization of poly(ether ether ketone). Polymer. Polymer Technology Center, Department of Mechanical Engineering, Texas A&M University. 2014.

[10] Ionashiro, Massao. Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial. Araraquara - BR. GIZ. 2004.

[11] Mano, Eloisa. Introdução a Polímeros. 2^a Edição. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Edgard Blücher. 1999.