

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
PEDRO RAFAEL DELLA RICCO FIGUEIREDO

**PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPONENTES EM PEEK PRODUZIDOS
POR MANUFATURA ADITIVA: Uma Investigação Pré e Pós-Recozimento.**

São Bernardo do Campo

2024

PEDRO RAFAEL DELLA RICCO FIGUEIREDO

**PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPONENTES EM PEEK PRODUZIDOS
POR MANUFATURA ADITIVA: Uma Investigação Pré e Pós-Recozimento.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro Universitário FEI, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais. Orientado pelo Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco.

São Bernardo do Campo

2024

Figueiredo, Pedro Rafael.

Propriedades mecânicas de componentes em peek produzidos por manufatura aditiva: uma Investigação Pré e Pós-Recozimento / Pedro Rafael Figueiredo. São Bernardo do Campo , 2024.

101 p. : il.

Trabalho de Conclusão de Curso - Centro Universitário FEI.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco.

1. PEEK. 2. Recozimento. 3. Manufatura Aditiva. 4. Propriedades Mecânicas. 5. Cristalinidade.. I. Magnabosco, Rodrigo , orient. II. Título.

Pedro Rafael Della Ricco Figueiredo

**PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPONENTES EM PEEK PRODUZIDOS
ATRAVÉS DE MANUFATURA ADITIVA: Uma Investigação Pré e Pós-Recozimento.**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado
ao Centro Universitário FEI, como parte dos
requisitos necessários para obtenção do título
de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Comissão julgadora

Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

Prof. Dr. Baltus Cornelius Bonse

Prof. Dr. Patrícia Schmid Calvão

São Bernardo do Campo

2024

Dedico este trabalho aos meus pais, meus heróis silenciosos, cujo apoio e fé inabaláveis sempre estiveram ao meu lado. Suas palavras gentis e amor incondicional foram meu refúgio nos momentos de dúvida e minha força nos desafios. A vocês, que sempre acreditaram em mim mesmo quando eu duvidava, eu dedico este trabalho com todo o meu amor e gratidão. Vocês são a razão pela qual nunca desisti.

RESUMO

Este estudo investigou os efeitos do processo de recozimento no PEEK (poliéter-éter-cetona) produzido por manufatura aditiva FFF (Fabricação por Filamento Fundido). Os corpos de prova foram submetidos a análises de dimensões, difração de raios-X, calorimetria diferencial e ensaios de flexão. Os resultados revelaram que o recozimento não apenas alterou as dimensões dos corpos de prova, com uma redução na largura e espessura, mas também promoveu aumento na cristalinidade do material. A análise por difração de raios-X mostrou que as amostras recozidas apresentaram uma média de cristalinidade de 11%, enquanto as amostras não tratadas termicamente tinham uma média de 7%. Essa mudança estrutural resultou em um aumento da resistência e rigidez das amostras recozidas, com um limite de escoamento médio de 110 MPa e um módulo de elasticidade médio de 3,4 GPa, em comparação com 81 MPa e 2,4 GPa, respectivamente, para as amostras não tratadas termicamente. Apesar do recozimento realizado em moldes de gesso, ainda ocorreram alterações dimensionais nas amostras, mas sem distorções.

Palavras-chave: PEEK. Recozimento. Manufatura Aditiva. Propriedades Mecânicas. Cristalinidade.

ABSTRACT

This study investigated the effects of annealing process on polyetheretherketone (PEEK) produced by additive manufacturing FFF (Fused Filament Fabrication). Specimens were subjected to dimensional analysis, X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, and flexural tests. The results revealed that annealing not only altered the dimensions of the specimens, with a reduction in width and thickness, but also increased the material's crystallinity. X-ray diffraction analysis showed that annealed samples had an average crystallinity of 11%, while untreated thermally samples had an average of 7%. This structural change resulted in an increase in the strength and stiffness of the annealed samples, with an average yield strength of 110 MPa and an average modulus of elasticity of 3.4 GPa, compared to 81 MPa and 2.4 GPa, respectively, for untreated thermally samples. Despite annealing being performed in plaster molds, dimensional changes still occurred in the samples, but without distortions.

Keywords: PEEK. Annealing. Additive Manufacturing. Mechanical Properties. Crystallinity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquemática do processo de fabricação por fusão de filamento.	15
Figura 2 - Síntese química de PEEK.	16
Figura 3 – Estrutura molecular do PEEK.	17
Figura 4 - Agitação da mistura de água e pó de gesso.	20
Figura 5 - Peças impressas em INTAMSYS®PEEK posicionadas dentro do molde de vazamento.	20
Figura 6 - Molde de vazamento com a suspensão de gesso.	21
Figura 7 - Tratamento Térmico para peças feitas em INTAMSYS®PEEK.	22
Figura 8 - Amolecimento do gesso em água.	23
Figura 9 - Imagem comparativa das peças impressas em INTAMSYS®PEEK, antes e após o tratamento térmico.	24
Figura 10 - Representação esquemática de uma matriz polimérica contendo parte cristalina e parte amorfa.	25
Figura 11 - Termograma didático característico do DSC.	26
Figura 12 - Difratoograma do polipropileno isotático.	27
Figura 13 - Ilustração das etapas do ciclo de moldagem por compressão.	29
Figura 14 – Molde ferramental de 25,4 centímetros para confecção de amostras com cristalinidade superiores a 25%.	29
Figura 15 - Molde ferramental de 15,24 centímetros para confecção de amostras com cristalinidade inferiores a 20%.	30
Figura 16 – Cristalinidade do PEEK em função da taxa de resfriamento.	32
Figura 17 – Varredura típica por raios-x do PEEK 150P semicristalino.	33
Figura 18 – Comparação das cristalinidades do PEEK 150P, mensuradas por DSC e DRX.	34
Figura 19 – Geometria dos corpos de prova de PEEK 150P utilizados nos ensaios mecânicos.	35
Figura 20 - (a) Corpo de prova para teste de tração; (b) Corpo de prova para teste de flexão; e (c) Corpo de prova para teste de compressão (dimensões em mm).	38
Figura 21 - (a) Resultados de resistência à tração em MPa; (b) Alongamento na ruptura em %.	38
Figura 22 - Resultados de resistência à flexão em MPa.	39
Figura 23 - Localização da amostragem para o teste de DSC.	40
Figura 24 - Grau de cristalinidade para as amostras com parâmetros de impressão variados.	41

Figura 25 - Relação entre resistência à tração e cristalinidade.....	42
Figura 26 - Efeito da temperatura de tratamento térmico no comportamento de cristalização.	43
Figura 27 - (a) Resultados de resistência à tração em MPa; (b) Alongamento na ruptura em %; (c) Resultados de resistência à flexão em MPa.	44
Figura 28 - Termograma para a amostra não tratada de PEEK (aquecimento e resfriamento).	46
Figura 29- Difratogramas de raios X para todas as amostras estudadas.	48
Figura 30 - Grau de cristalinidade calculado por DSC para a amostra de PEEK obtida: a) do estado vítreo; b) do estado fundido.....	50
Figura 31 - Grau de cristalinidade calculado por DRX para a amostra de PEEK obtida: a) do estado vítreo; b) do estado fundido.....	51
Figura 32- (a) Impressora FUNMAT HT; (b) Filamento INTAMSYS®PEEK.	52
Figura 33 – Estufa utilizada para a secagem do filamento.	54
Figura 34– Vistas do corpo de prova de flexão.	55
Figura 35 – Vistas dos corpos de prova de flexão no ambiente de fatiamento.	56
Figura 36 – Cola Vision Miner, aplicada durante o processo de impressão.	57
Figura 37 – (a) Estágio inicial de impressão dos corpos de prova: (b) Estágio final de impressão dos corpos de prova.	57
Figura 38– Corpo de prova de flexão impressos em PEEK.	58
Figura 39 – Vistas dos corpos de prova do ensaio de DRX.	59
Figura 40– Corpos de prova do ensaio de DRX no ambiente de fatiamento.	60
Figura 41 – Corpos de prova do ensaio de DRX impressos em PEEK.	60
Figura 42 – Moldes de ABS envoltos de plástico filme.	62
Figura 43 – Moldes de ABS com primeira camada de gesso.	63
Figura 44 – Corpo de prova centralizado no molde.	63
Figura 45 – (a) Gesso no molde de ABS; (b) Gesso removido dos moldes de ABS.	64
Figura 46 - Forno mufla utilizado no tratamento térmico.	64
Figura 47 – Ciclo térmico utilizado no forno mufla.	65
Figura 48 - Moldes de gesso dispostos no forno mufla.	66
Figura 49 – Remoção dos corpos de prova.....	66
Figura 50- Difrátômetro de raios-X Shimadzu XRD-7000.	67
Figura 51 – Corpo de prova fixado no difratômetro de raios-X Shimadzu XRD-7000.	68
Figura 52– Calorímetro TA Q20.	69

Figura 53– Posicionamento dos corpos de prova no DRX.....	70
Figura 54 - Marcação para a realização do corte.....	71
Figura 55– (a) Guilhotina utilizada; (b) Amostras cortadas e separadas.....	71
Figura 56 – (a) Amostra no cadinho de alumínio; (b) Fechamento do cadinho.....	72
Figura 57– Máquina de ensaios universais Instron 5567.	73
Figura 58 – (a), (b) e (c) Amostras recozidas; (d), (e) e (f) Amostras como impressas.	77
Figura 59 - Comparação dos picos de difração da amostra tratada e a amostra não tratada termicamente.	78
Figura 60 – Definição do halo amorfo pelo software do equipamento, (a) Amostra tratadas termicamente; (b) Amostra impressa.....	78
Figura 61 – Curva DSC para Amostra 2 de PEEK tratada termicamente.	80
Figura 62 - Curvas DSC para Amostra 3 de PEEK tratada termicamente.	81
Figura 63 – Curva DSC para Amostra 5 de PEEK não tratado termicamente.	82
Figura 64– Curva DSC para Amostra 6 de PEEK não tratado termicamente.	83
Figura 65 - Comparação da cristalinidade do PEEK mensuradas por DSC e DRX.....	85
Figura 66 - Curvas de Tensão-Deformação das Amostras de PEEK: (a) Amostras Recozidas (A, B, C); (b) Amostras Como Impressas (D, E, F).	86
Figura 67 - Comparação das Curvas de Tensão-Deformação para Todas as Amostras de PEEK.	87
Figura 68 – Vistas dos moldes para os corpos de prova de flexão.....	97
Figura 69 – Moldes para os corpos de prova de flexão no ambiente de fatiamento.	98
Figura 70 – Moldes para os corpos de prova de flexão impressos em ABS.	98
Figura 71– Vistas dos moldes para os corpos de prova de flexão.....	99
Figura 72 – Moldes para os corpos de prova para o DRX no ambiente de fatiamento.	100
Figura 73 – Moldes para os corpos de prova para DRX impressos em ABS.....	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físicas de peças feitas com o filamento INTAMSYS®PEEK.....	18
Tabela 2 - Propriedades mecânicas de peças feitas com o filamento INTAMSYS®PEEK, após o recozimento.	18
Tabela 3 – Resultados do ensaio de tração para corpos de prova de PEEK 150P.....	36
Tabela 4 – Parâmetros do processo de fabricação por FDM.	37
Tabela 5- Resultados do grau de cristalinidade de acordo com a condição de recozimento....	43
Tabela 6 – Grau de cristalinidade calculado por DSC das amostras vítreas de PEEK.....	47
Tabela 7- Grau de cristalinidade calculado por DSC das amostras fundidas de PEEK.	47
Tabela 8 – Valores calculados a partir de DRX das amostras vítreas de PEEK.	49
Tabela 9 - Valores calculados a partir de DRX das amostras fundidas de PEEK.	50
Tabela 10 – Parâmetros de impressão do PEEK para impressora FUNMAT HT.....	53
Tabela 11 - Dimensionamento dos corpos de prova de flexão (ASTM D-790).....	54
Tabela 12– Massa a ser analisada dos corpos de prova.....	72
Tabela 13 - Medidas dos corpos de prova de flexão após a impressão.	74
Tabela 14 - Medidas dos corpos de prova para DRX após a impressão.	75
Tabela 15 - Medidas dos corpos de prova de flexão após o recozimento.	75
Tabela 16 – Comparação das Dimensões Antes e Após o Recozimento.	76
Tabela 17- Porcentagens de Cristalinidade das Amostras de PEEK mensuradas por DRX. ...	79
Tabela 18 – Resultados de DSC das amostras recozidas de PEEK.....	81
Tabela 19– Resultados de DSC das amostras de PEEK não tratadas termicamente.	83
Tabela 20 - Limite de Escoamento 0,2% para Amostras de PEEK em Diferentes Condições.	88
Tabela 21- Módulo de Elasticidade para Amostras de PEEK em Diferentes Condições.....	88

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 JUSTIFICATIVA	12
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	13
3.1 HISTÓRICO DA REPRESENTAÇÃO DE OBJETOS EM 3D	13
3.2 FABRICAÇÃO POR FILAMENTO FUNDIDO (FFF)	14
3.3 POLIÉTER-ÉTER-CETONA (PEEK).....	16
3.4 CRISTALINIDADE	24
3.5 EFEITO DA CRISTALINIDADE NAS PROPRIEDADES MECANICAS DO PEEK ...	28
4 METODOLOGIA.....	52
4.1 PRODUÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	52
4.1.1 Manufatura dos corpos de prova de flexão	54
4.1.2 Manufatura dos corpos de prova de DRX.....	58
4.2 TRATAMENTO TÉRMICO DOS CORPOS DE PROVA	61
4.3 MENSURAÇÃO DO GRAU CRISTALINIDADE DOS CORPOS DE PROVA	67
4.3.1 Mensuração da cristalinidade por DRX.....	67
4.3.2 Mensuração da cristalinidade por DSC.....	69
4.4 ANÁLISE DE PROPRIEDADES MECÂNICAS POR ENSAIO DE FLEXÃO	73
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	74
5.1 MEDIÇÕES DE COMPRIMENTO, LARGURA E ESPESSURA	74
5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X	76
5.3 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA.....	79
5.3.1 Comparação do Grau de Cristalinidade Mensurado por DRX e DSC	84
5.4 PROPRIEDADES EM FLEXÃO	85
6 CONCLUSÃO.....	90
7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	91
REFERÊNCIAS.....	92
APÊNDICE A- MANUFATURA DOS MOLDES	95

1 INTRODUÇÃO

A manufatura aditiva tem emergido nos últimos anos como uma técnica inovadora para a produção de peças personalizadas, complexas e com alto grau de precisão. A técnica consiste em criar objetos tridimensionais camada por camada, a partir de um modelo digital específico. Esse tipo de manufatura tem sido amplamente empregada em diferentes setores industriais, como por exemplos a indústria aeronáutica, automotiva, engenharia, médica, entre outras (LIRA, 2021).

A manufatura aditiva desempenha um papel fundamental na chamada Indústria 4.0, também conhecida como a Quarta Revolução Industrial (SCHWAB, 2017). Esse conceito engloba a integração de tecnologias avançadas, como a Internet das Coisas, a Inteligência Artificial e a Manufatura Aditiva, para proporcionar uma produção mais eficiente, flexível e personalizada.

Segundo o engenheiro e economista alemão Klaus Schwab, fundador do Fórum Econômico Mundial, a capacidade da manufatura aditiva de produzir peças altamente personalizadas e sob demanda está no cerne dessa transformação, permitindo uma resposta ágil às necessidades do mercado e uma otimização significativa dos processos de fabricação. Essa integração da manufatura aditiva na Indústria 4.0 está revolucionando como as empresas produzem e entregam produtos, impulsionando a inovação e a competitividade em vários setores industriais (SCHWAB, 2017).

Entre o leque de possibilidades de materiais para a manufatura, o polímero PEEK (Poli(éter-éter-cetona)) tem sido muito utilizado na indústria médica e em outras áreas devido às suas características únicas, como alta resistência mecânica, excelente resistência química e biocompatibilidade. O PEEK é frequentemente utilizado na fabricação de implantes ortopédicos, instrumentos cirúrgicos e dispositivos médicos (SAEED et al., 2023). Além da ampla aplicação no ramo médico, o PEEK também tem sido empregado na aeronáutica para a produção de componentes leves e resistentes.

Com o objetivo de otimizar as propriedades do PEEK, é comum realizar o tratamento térmico de recozimento. Esse tratamento consiste em aquecer o material a uma temperatura específica e, em seguida, resfriá-lo lentamente, visando aumentar a cristalinidade do polímero.

2 JUSTIFICATIVA

Diante deste contexto, o objetivo deste estudo é conduzir uma análise comparativa das propriedades mecânicas de componentes de PEEK fabricados por Manufatura Aditiva, tanto antes como após a etapa de tratamento térmico de recozimento. A ênfase do estudo será a investigação dos efeitos desse tratamento na cristalização do polímero, usando técnicas como Difração de Raios-X (DRX) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para mensurar o impacto do tratamento térmico. Adicionalmente, o estudo busca compreender as implicações dessas alterações nas propriedades mecânicas por meio de ensaio de flexão.

Os resultados obtidos no estudo têm o potencial de impulsionar o desenvolvimento de novas aplicações e promover o uso do PEEK em diferentes setores industriais por meio de manufatura aditiva, na área médica e em quaisquer outras que possam se beneficiar dessa tecnologia.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo, realiza-se uma revisão da evolução histórica da representação de objetos em três dimensões (3D), desde o século XIX até as modernas técnicas de manufatura aditiva, com foco em marcos que moldaram esse cenário. Explora-se a Fabricação por Filamento Fundido (FFF) e o polímero PEEK (Poli(éter-éter-cetona)). Nas seções subsequentes, será abordada a cristalinidade do PEEK e os métodos empregados para sua mensuração, com o propósito de compreender o impacto da cristalinidade nas propriedades mecânicas do material.

3.1 HISTÓRICO DA REPRESENTAÇÃO DE OBJETOS EM 3D

A história da representação de objetos tridimensionais remonta à segunda metade do século XIX. François Willème, um artista francês, patenteou em 1864 a técnica precursora da fotoescultura. Esse método inovador compreendia o posicionamento do objeto ou indivíduo a ser representado no centro de uma plataforma, cercado por diversas câmeras uniformemente dispostas. Essa sobreposição das imagens capturadas resultava na criação de uma representação tridimensional, marcando um momento seminal nas origens da representação 3D (LIRA, 2021).

Em 1892, Joseph E. Blather introduziu uma técnica pioneira para a produção de mapas topográficos. Seu procedimento envolvia a sobreposição de camadas de folhas de cera, fornecendo uma representação tridimensional precisa. Esse avanço contribuiu significativamente para o desenvolvimento de técnicas de representação e fabricação tridimensional (VOLPATO, 2017).

Na década de 1920, Frederick Hutchinson Monteath concebeu um processo fotomecânico para a produção de imagens em baixo relevo. Isso implicava a utilização de materiais como gesso ou cera com revestimento de bronze. Essa técnica demonstrou sua aplicabilidade na produção de moldes para fabricação em série, destacando sua versatilidade e potencial industrial (LIRA, 2021).

Em 1935, Isao Morioka propôs um processo inovador para a produção de estátuas, unindo princípios fotográficos com a sobreposição de camadas para criar representações tridimensionais de alta qualidade, o método desenvolvido por Morioka consistia fundamentalmente na aplicação de luz estruturada (luz negra) para formar linhas de contorno do objeto a ser reproduzido. Posteriormente, essas linhas eram transferidas para folhas, que passavam por processo de corte, empilhamento ou projeção sobre o material a ser esculpido.

(VOLPATO, 2017). Esse enfoque inovador representou um avanço significativo na representação 3D.

Em 1951, Otto John Munz patenteou um dispositivo fundamentado no princípio de fotosuspensão, estabelecendo assim as bases da estereolitografia moderna (LIRA, 2021). Essa técnica precursora, que envolvia a solidificação de materiais mediante a exposição à luz, lançou os alicerces para muitas tecnologias subsequentes de manufatura aditiva.

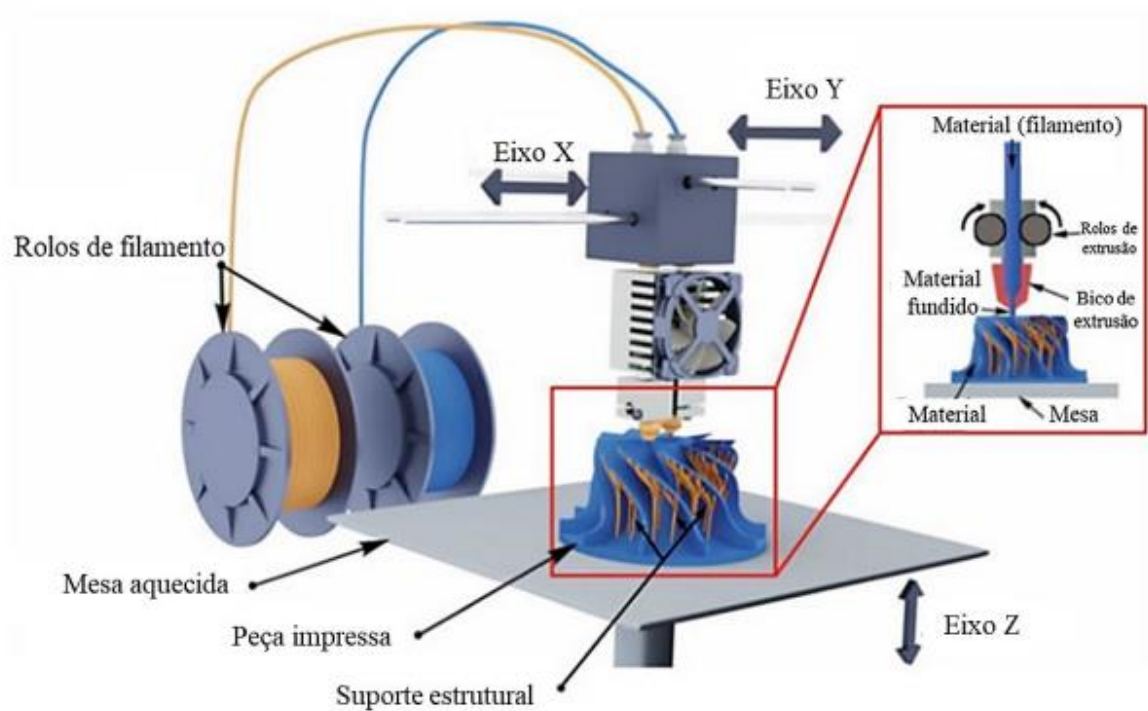
Após décadas de pesquisa e desenvolvimento, as técnicas modernas de manufatura aditiva começaram a emergir comercialmente no início da década de 1980 (LIRA, 2021).

A International Organization for Standardization (ISO) e a American Society for Testing Materials (ASTM) definem manufatura aditiva como um processo de produção de peças a partir de modelos tridimensionais digitalizados, normalmente por deposição de camadas de material (ISO/ASTM, 2021).

3.2 FABRICAÇÃO POR FILAMENTO FUNDIDO (FFF)

A Fabricação por Filamento Fundido (FFF), também conhecida como Fused Filament Fabrication, é um método amplamente utilizado na impressão 3D. Nesse processo, ocorre a deposição controlada de material termoplástico, tipicamente na forma de filamento, camada por camada, para a construção de objetos tridimensionais. Esse processo envolve a movimentação de um cabeçote, que compreende o conjunto da câmara quente e de extrusão, sendo controlado pelos eixos X e Y, enquanto a mesa de impressão se desloca ao longo do eixo Z, que é normal à mesa de impressão (DAVE e PATEL, 2021). A esquematização do processo de fabricação por fusão de filamento (FFF), pode ser melhor observada na Figura 1.

Figura 1 - Esquemática do processo de fabricação por fusão de filamento.



Fonte: Dave e Patel, 2021.

De acordo com Lira (2021), esse processo se baseia na criação de um modelo tridimensional digital, frequentemente em formato STL (Stereolithography), que é subdividido num software de comando de máquina em seções finas, chamadas de camadas. A impressora 3D utiliza essas camadas como guia para depositar o material de forma precisa, construindo o objeto, camada após camada.

A escolha do material é fundamental na FFF, comum sendo o uso de termoplásticos como PLA, ABS, PETG e outros materiais, sendo que cada material possui propriedades físicas específicas e requer configurações de impressão adequadas. A versatilidade da FFF é evidente em sua ampla gama de aplicações, abrangendo desde prototipagem rápida até a fabricação de peças finais (LIRA, 2021). Isso se deve à capacidade da técnica de criar objetos com geometrias complexas, muitas vezes impossíveis de serem produzidas por métodos tradicionais.

A evolução da impressão 3D por FFF tem sido notável ao longo dos anos, resultando em melhorias na precisão, velocidade e disponibilidade de materiais (LIRA, 2021). Essa constante inovação expande ainda mais as possibilidades de aplicação da FFF, consolidando-a como uma ferramenta essencial na fabricação moderna.

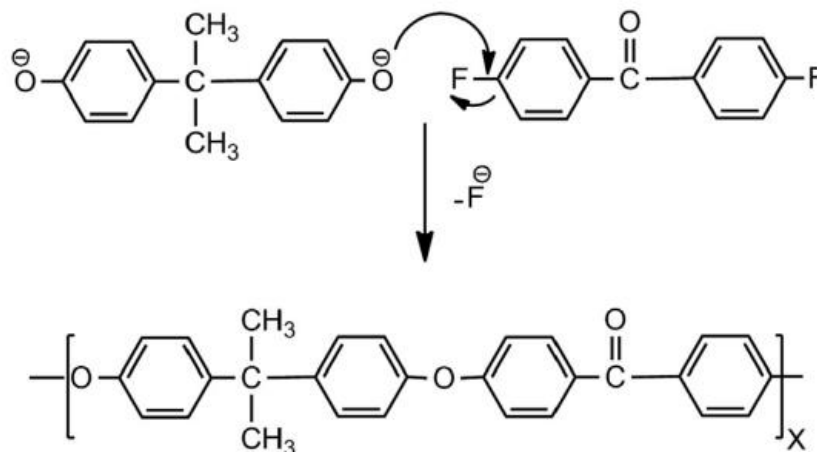
3.3 POLIÉTER-ÉTER-CETONA (PEEK)

O polímero conhecido como poli(éter-éter-cetona), ou PEEK, derivando de sua abreviação em inglês polyetheretherketone (STOLARSKI, 1992), destaca-se como um dos termoplásticos de maior desempenho, especialmente quando se trata de resistência a altas temperaturas (suportando até 260 °C em uso contínuo). Além disso, apresenta baixa densidade, aproximadamente 1,3 g/cm³, e exibe notável resistência tanto a influências químicas quanto mecânicas (WIEBECK e HARADA, 2012).

O PEEK foi sintetizado pela primeira vez por volta de 1977 e introduzido no mercado no início dos anos 1980. O PEEK pertence à família das policetonas, é autoextinguível com baixa emissão de fumaça, possui excepcional resistência química, térmica e mecânica, resistência ao desgaste e estabilidade hidrolítica (WIEBECK e HARADA, 2012).

A síntese do PEEK é realizada através de uma rota de policondensação especial que envolve substituições nucleofílicas, permitindo a formação subsequente de grupos funcionais éter. Nesse processo, átomos de flúor de um dos precursores são substituídos por átomos de oxigênio, as reações de síntese química do PEEK podem ser observadas na Figura 2 (SOARES, 2021).

Figura 2 - Síntese química de PEEK.

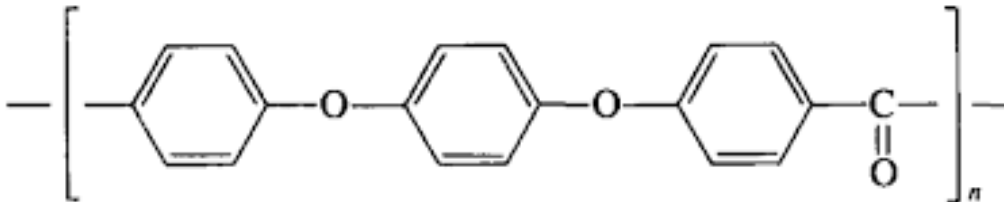


Fonte: GUNATILLAKE, 2016.

A estrutura completamente aromática do PEEK, desempenha um papel fundamental na sua notável resistência a altas temperaturas. Devido à força excepcional das ligações entre as cadeias nessa estrutura complexa, a rotação e o deslizamento das cadeias tornam-se mais

desafiadores, resultando em índices de resistência, dureza e pontos de fusão superiores aos normalmente obtidos por meio da poliadição (WIEBECK e HARADA, 2012). A estrutura do PEEK pode ser observada na Figura 3.

Figura 3 – Estrutura molecular do PEEK.



Fonte: SANTANA, 2019.

Na produção de peças e componentes finais, os semiacabados, como perfis, tarugos, tubos e chapas obtidos por extrusão, podem ser cortados e submetidos a usinagem em máquinas CNC. Adicionalmente, no processo de extrusão de filmes, é possível obter resultados distintos ajustando as condições de resfriamento. A utilização de cilindros de resfriamento a 50 °C resultará em um material amorfo e transparente, enquanto o emprego de cilindros a 170 °C produzirá um material opaco e altamente cristalino (SOARES, 2021).

Devido à natureza termoplástica do PEEK, é teoricamente possível reciclá-lo por meio de métodos mecânicos. No entanto, há algumas considerações cruciais a serem feitas. A reciclagem mecânica do PEEK é viável, mas apresenta desafios significativos, como a necessidade de altas temperaturas para processamento, o custo relativamente elevado do material e a produção em baixa escala, o que pode limitar a viabilidade econômica do processo. Portanto, a reciclagem do PEEK é possível, mas sua implementação prática depende de fatores como a disponibilidade de quantidades significativas de material para reciclagem e a presença de infraestrutura adequada para lidar com as altas temperaturas requeridas no processo de reciclagem (SOARES, 2021).

Neste estudo, destacamos o uso do INTAMSYS®PEEK como componente central. Trata-se de um termoplástico de alto desempenho amplamente reconhecido por suas notáveis características. Este polímero semicristalino oferece uma combinação excepcional de alta resistência, rigidez e capacidade de suportar temperaturas elevadas, tornando-o uma escolha ideal para aplicações desafiadoras. O fabricante forneceu informações sobre suas propriedades, as quais estão detalhadamente apresentadas na Tabela 1, que engloba propriedades físicas, e na

Tabela 2, que descreve as propriedades mecânicas do material que foram recozidos a uma temperatura de 200°C por 2 horas.

Tabela 1 - Propriedades físicas de peças feitas com o filamento INTAMSYS®PEEK.

Propriedades Físicas	Método de Teste	Unidades	Valor Típico
Densidade	ISO 1183, Cristalina	g/cm ³	1,30
Temperatura de transição vítrea	ISO 11357	°C	143
Temperatura de Fusão	ISO 11357	°C	343
Temperatura de Deformação Térmica	ISO 75-f, 1,8 MPa	°C	152
Condutividade Térmica	ISO 22007-4, 23°C	W m ⁻¹ K ⁻¹	0,29
Índice de Fluidez	ISO 1133, 380°C, 5kg	g/10 min	14
Dureza Shore D	ISO 868, 23°C	-	85
Absorção de Água por Imersão (Barra de Tração de 3,2 mm de Espessura)	ISO 62-1, 24h, 23°C	%	0,07
	Equilíbrio, 23°C	%	0,4
Inflamabilidade	UL94	-	V0

Fonte: INTAMSYS, 2021.

Tabela 2 - Propriedades mecânicas de peças feitas com o filamento INTAMSYS®PEEK, após o recozimento.

Propriedades Mecânicas	Método de Teste	Unidades	Valor Típico
Resistência à Tração	ISO 527	MPa	99,9
Módulo de Young	ISO 527	MPa	3738
Alongamento na Ruptura	ISO 527	%	9,1
Resistência à Flexão	ISO 178	MPa	147,0
Módulo de Flexão	ISO 178	MPa	3612
Resistência ao Impacto (entalhado)	ISO 179	kJ/m ²	7,1

Fonte: INTAMSYS, 2021.

De acordo com as especificações do fabricante, todos os corpos de prova foram produzidos utilizando uma impressora 3D FUNMAT HT, como a que será utilizada neste estudo. As condições de impressão incluíram temperatura de extrusão de 400 °C, velocidade de impressão de 45 mm/s, duas cascas (perímetro externo) e preenchimento de 100%.

Adicionalmente, antes de serem submetidos aos testes, todos os espécimes passaram por um processo de recozimento a 200 °C, por 2 horas.

A empresa fabricante do filamento INTAMSYS®PEEK recomenda a aplicação de um tratamento térmico após a impressão das peças. Para a realização desse procedimento, o fabricante destaca a implementação de um molde de gesso, necessário para o recozimento do PEEK.

O gesso, escolhido como material para o molde, demonstra características particulares que o tornam adequado para o processo de recozimento. Sua capacidade de suportar altas temperaturas é fundamental, uma vez que durante esse processo, o objeto impresso em PEEK é submetido a elevadas temperaturas com o intuito de aprimorar suas propriedades mecânicas e térmicas.

Destaca-se a importância significativa dos moldes de gesso na prevenção de deformações ou rachaduras no objeto impresso durante o processo de recozimento. Esses moldes desempenham um papel vital ao preservar a forma e a integridade do objeto, mesmo quando submetido a temperaturas elevadas. Essa função essencial reduz as distorções dimensionais da peça final.

Para dar início ao processo de fabricação do molde de gesso, deve-se realizar a pesagem cuidadosa do pó de gesso e da água numa proporção em massa de 2:1. Essa proporção é essencial, sendo que a adição de água precede a mistura com o pó de gesso. Durante esse processo, é necessário agitar a combinação de forma contínua por aproximadamente 5 minutos para garantir a correta formação da suspensão de gesso. Esse período de agitação é fundamental para assegurar a homogeneidade da mistura, resultando em uma suspensão de gesso consistente e adequada para a confecção do molde. Essa mistura pode ser observada na Figura 4.

As peças impressas em INTAMSYS®PEEK foram posicionadas dentro de um molde cilíndrico metálico (molde de vazamento), conforme ilustrado na Figura 5. Na etapa seguinte, a suspensão de gesso foi cuidadosamente vertida no molde de vazamento e deixada para endurecer por, no mínimo, 2 horas a temperatura ambiente, conforme demonstrado na Figura 6.

Figura 4 - Agitação da mistura de água e pó de gesso.



Fonte: WOSZIDLO, 2020.

Figura 5 - Peças impressas em INTAMSYS®PEEK posicionadas dentro do molde de vazamento.



Fonte: WOSZIDLO, 2020.

Figura 6 - Molde de vazamento com a suspensão de gesso.



Fonte: WOSZIDLO, 2020.

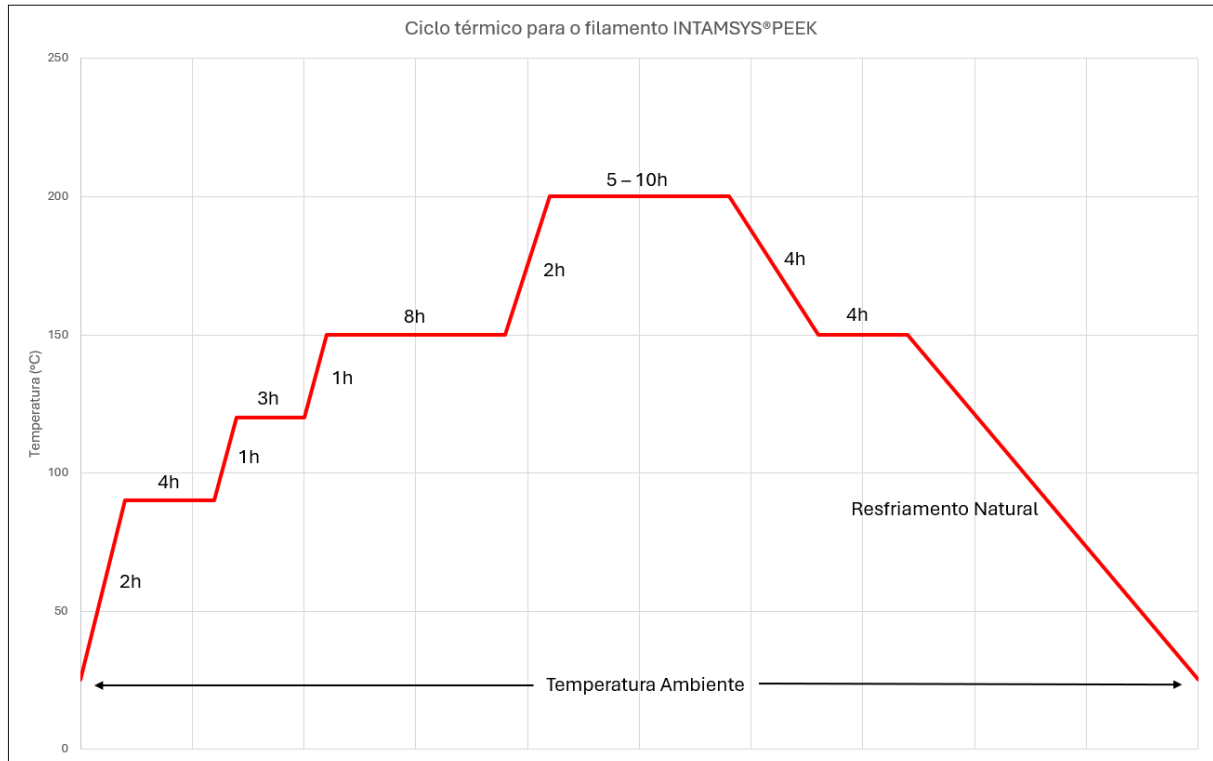
O recipiente foi então inserido em um forno, onde passou por um processo de aquecimento controlado, obedecendo a parâmetros específicos de temperatura e tempo. O procedimento requer um aumento gradual da temperatura, seguindo estritamente o ciclo térmico apresentado na Figura 7, como indicado no material do fabricante do filamento (WOSZIDLO, 2020).

No ciclo térmico, é notável o gradual aumento de temperatura. Essa medida é essencial para prevenir potenciais rachaduras no molde de gesso, uma vez que esse aumento controlado minimiza o risco de estresse térmico excessivo. Além disso, a precisão no controle da temperatura visa evitar choques térmicos, garantindo uma solidificação uniforme e preservando a integridade do molde. Por fim, essa abordagem visa garantir a remoção adequada da água do material, com a progressão gradual da temperatura desempenhando um papel crucial para uma secagem completa e uniforme, um requisito vital para a integridade estrutural durante o subsequente recozimento.

Em cada etapa do ciclo, há objetivos específicos. Por exemplo, no primeiro patamar de temperatura, mantém-se por 4 horas a 90°C, permitindo que toda a umidade residual seja eliminada sem causar vapor, evitando, assim, possíveis rachaduras durante a expansão. Nos patamares de 120°C e 150°C, procura-se garantir a temperatura correta e a homogeneidade,

preparando a peça para a cristalização ideal a 200°C. O patamar de 150°C, próximo à temperatura alvo, estabelece condições ideais para os passos subsequentes do processo.

Figura 7 - Tratamento Térmico para peças feitas em INTAMSYS®PEEK.



Fonte: Adaptado de WOSZIDLO, 2020.

Após o recozimento, o molde de gesso é retirado do forno e colocado em um recipiente com água, conforme a Figura 8. O gesso sólido começa a amolecer e se soltar do objeto impresso em PEEK, permitindo que ele seja removido com mais facilidade. No entanto, é importante não deixar o molde de gesso na água por muito tempo, pois isso pode fazer com que o gesso endureça novamente, tornando a remoção do objeto impresso mais difícil.

Figura 8 - Amolecimento do gesso em água.



Fonte: WOSZIDLO, 2020.

Após a retirada das peças dos moldes de gesso, elas foram limpas utilizando uma escova e água em alta pressão. Além disso, podem ser empregadas ferramentas suplementares, como uma pequena espátula, uma escova de dentes ou limpadores de tubos, para assegurar uma limpeza mais eficaz. Na Figura 9, é apresentada uma comparação visual da peça antes e após o recozimento.

Nota-se a mudança de coloração das peças antes e após o recozimento. A peça inicial apresenta uma coloração marrom característica do PEEK e passa a ter uma coloração mais esbranquiçada após o processo, devido à modificação de sua estrutura. Essa transição de cores é um indicativo da eficácia do tratamento térmico, que promove a reorganização molecular do material, resultando em uma estrutura mais homogênea e cristalina. Esse fenômeno é fundamental para garantir não apenas a estabilidade dimensional da peça, mas também melhorar suas propriedades mecânicas e térmicas, tornando-a mais adequada para suas aplicações específicas. O fabricante do filamento recomenda a realização do tratamento térmico utilizando o gesso, para aplicações com geometrias complexas e tolerâncias rigorosas.

Figura 9 - Imagem comparativa das peças impressas em INTAMSYS®PEEK, antes e após o tratamento térmico.

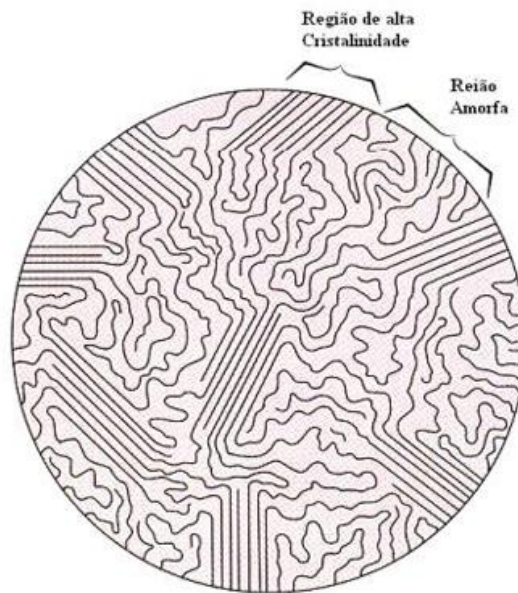


Fonte: Adaptado de WOSZIDLO, 2020.

3.4 CRISTALINIDADE

A cristalinidade corresponde à organização molecular em uma matriz polimérica, na qual as cadeias moleculares se arranjam de modo compacto e em um padrão atômico ordenado. Na Figura 10, pode-se visualizar de forma esquemática uma matriz polimérica, destacando áreas em que as cadeias poliméricas exibem ordem (regiões cristalinas) e desordem (regiões amorfas). A cristalinidade de um polímero pode variar significativamente, indo desde uma completa falta de ordenação (amorficidade) até alcançar aproximadamente 95% de estrutura cristalina. Polímeros com estrutura cristalina possuem uma densidade maior, o que resulta em uma massa específica superior em comparação com polímeros amorfos de mesma massa molar. Essa diferença se deve à compactação mais intensa das cadeias na estrutura cristalina (CALLISTER, 2012).

Figura 10 - Representação esquemática de uma matriz polimérica contendo parte cristalina e parte amorfa.



Fonte: SANTANA, 2019.

A obtenção de uma cristalinidade de 100% em um polímero real é impedida por fatores como a polidispersão, que descreve as variações no peso molecular entre as moléculas do polímero, e a existência de "imperfeições", como, por exemplo, as extremidades das cadeias (SANTANA, 2019).

A cristalização de polímeros desempenha um papel fundamental na determinação da estrutura macroscópica, sendo um fator determinante das propriedades dos produtos resultantes. As condições e os mecanismos de cristalização são cruciais na definição de características essenciais, como o grau de cristalinidade, as dimensões e a estrutura dos cristais, o que, por sua vez, influenciam diretamente na morfologia do polímero. Como resultado desses parâmetros, ocorrem variações substanciais nas propriedades térmicas, físicas e mecânicas de polímeros semicristalinos, o que desempenha um papel de grande relevância em sua aplicação na indústria (AZEREDO, 2010).

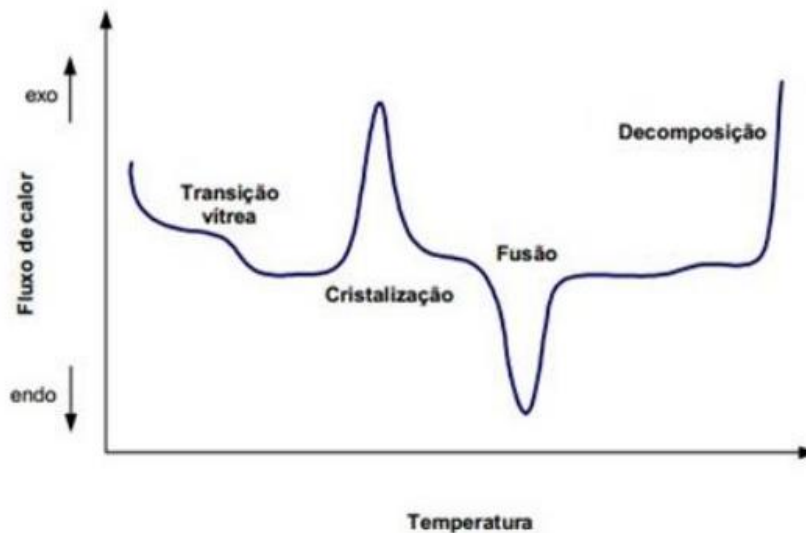
Para mensurar e avaliar a Cristalinidade de um polímero, existem duas abordagens distintas: a DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial), que envolve um procedimento destrutivo, e a DRX (difração de raios-X), que adota um método não destrutivo.

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica importante na análise da transferência de energia térmica relacionada às mudanças de fase em materiais à medida que a temperatura varia. Essa técnica se baseia na observação da variação de entalpia, na qual a

discrepância no aporte de energia térmica entre o material em estudo e um material de referência é medida, ambos submetidos a um protocolo cuidadosamente controlado de aquecimento ou resfriamento (ROQUE-MALHERBE, 2010).

O DSC tem uma função fundamental na detecção de zonas de transição e reações nos polímeros, possibilitando a quantificação de parâmetros como a temperatura de transição vítrea, a temperatura de cristalização, a temperatura de fusão dos cristais, juntamente com temperaturas relacionadas a outras reações (GHOSH, 2002). Na Figura 11, é possível observar o termograma característico do DSC, no qual se evidenciam as regiões de transição vítrea, cristalização, fusão dos cristais e, por último, a decomposição do material analisado, à medida que a temperatura é aumentada.

Figura 11 - Termograma didático característico do DSC.



Fonte: MAGALHÃES, 2017.

Além das temperaturas de transição, o ensaio DSC também consegue calcular o grau de cristalinidade da amostra estudada, utilizando a Equação 1, abaixo:

$$\text{Grau de cristalinidade} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^*} \cdot 100\% = \frac{K \cdot A_f}{m \cdot \Delta H_f^*} \cdot 100\% \quad (1)$$

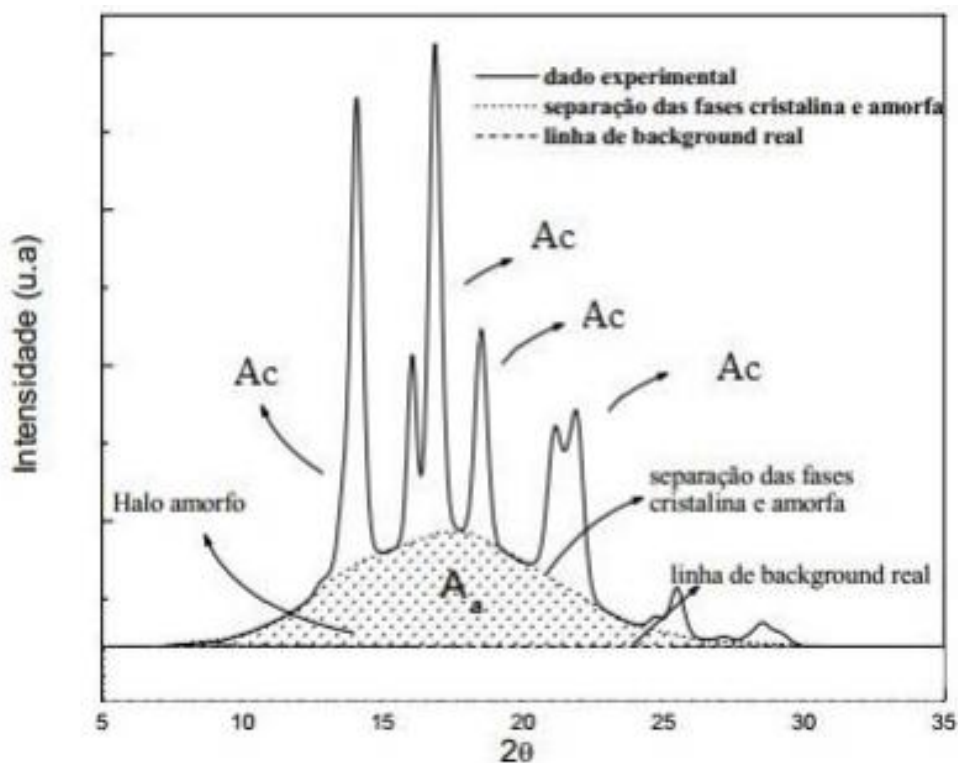
Onde de acordo com Sebastião V. Canevarolo Jr, ΔH_f é a entalpia de fusão, ΔH_f^* é a entalpia teórica do polímero caso ele fosse 100% cristalino, de 130 J/g para o PEEK, K é a

constante térmica do instrumento (constante de calibração), A_f é a área sob o pico de fusão e por fim o m é a massa amorfa.

A técnica de difração de raios-X (DRX) é considerada a mais apropriada para a análise das estruturas cristalinas. Isso se deve ao fato de que, em muitos sólidos cristalinos, os átomos se organizam em planos cristalinos separados por distâncias aproximadas aos comprimentos de onda dos raios-X, essa afinidade intrínseca torna a difração de raios-X uma ferramenta poderosa para a investigação minuciosa da estrutura de materiais (ALBERS, et al, 2002).

O uso de raios-X não causa problemas a integridade das amostras, não interferindo em sua estrutura. Essa técnica proporciona inúmeras vantagens, como a capacidade de penetrar em amostras densas, a habilidade de determinar propriedades específicas e a sensibilidade para detectar alterações estruturais sutis. Além disso, elas se aplicam com êxito a amostras complexas, permitindo o estudo de sistemas em condições realistas, abrangendo estados sólidos, suspensões e hidratação (JAROSLAV; GILBERT, 2011). Na Figura 12, apresenta-se um difratograma característico do DRX, de uma amostra de polipropileno isotático.

Figura 12 - Difratograma do polipropileno isotático.



Fonte: ROE, 1985.

A zona A_a corresponde à área associada à porção amorfa do polímero, enquanto a soma das áreas nas regiões A_c engloba a parte cristalina do polímero. O cálculo do grau de cristalinidade é realizado baseado nessas áreas, pode meio da Equação 2 (AHRENS et al, 2008).

$$\text{Grau de cristalinidade} = \frac{A_c}{A_c + A_a} \cdot 100\% \quad (2)$$

3.5 EFEITO DA CRISTALINIDADE NAS PROPRIEDADES MECANICAS DO PEEK

A cristalinidade, que reflete a organização molecular tridimensional em polímeros, se revela como um componente de suma importância nas propriedades mecânicas. No estudo conduzido por Talbott, Springer e Berglund (1987) sobre o PEEK, a cristalinidade assume uma posição central.

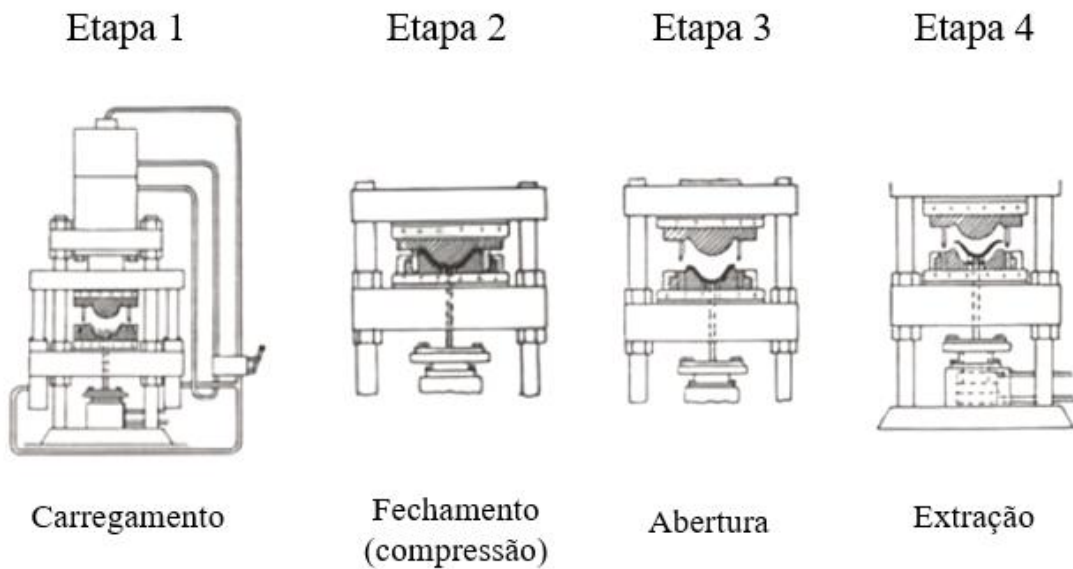
No estudo foram fabricados corpos de prova por moldagem por compressão a quente, utilizando dois moldes distintos, ambos confeccionados em alumínio, cada um projetado para atender requisitos específicos e contribuir para a compreensão das propriedades mecânicas do PEEK em relação à cristalinidade.

O processo de moldagem por compressão a quente envolve a utilização de um molde composto por duas partes, macho e fêmea, posicionado em uma prensa hidráulica. Essa prensa é aquecida a uma temperatura apropriada, adaptada às características do material a ser moldado, conforme descrito por Blass (1988).

A Figura 13 apresenta uma representação visual das etapas do ciclo de moldagem por compressão, oferecendo uma visão mais detalhada do cenário operacional. Este método, utilizado por Talbott e outros (1987) em seu estudo, permitiu a fabricação de amostras de PEEK com variação de cristalinidade de 15 a 40 por cento, enriquecendo a compreensão das propriedades mecânicas do PEEK em relação à cristalinidade.

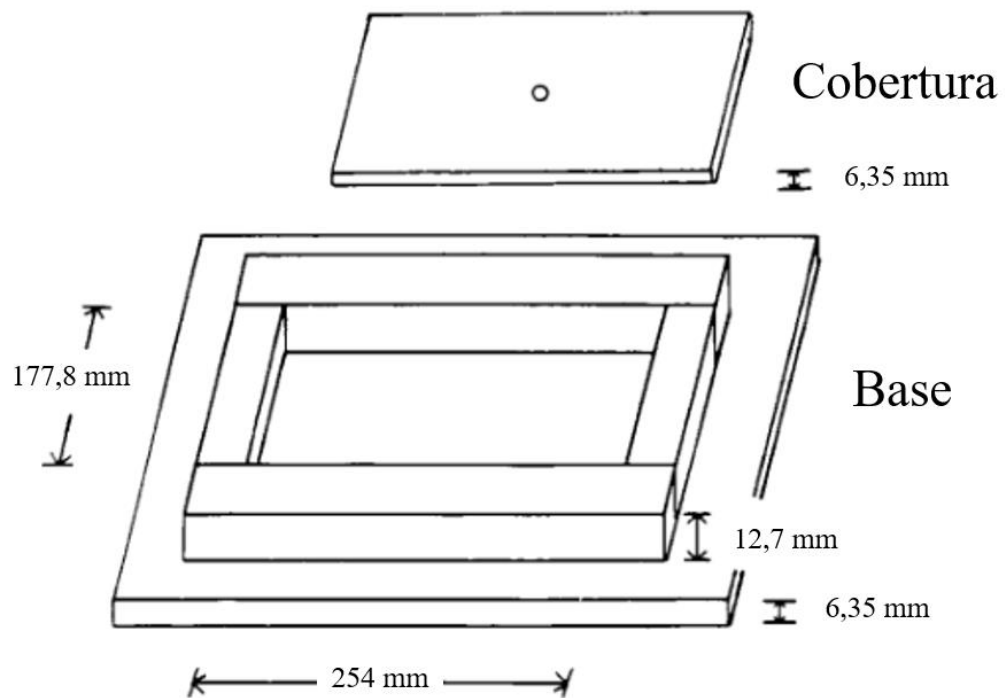
O primeiro molde, de dimensões 254 x 177,8 x 12,7 milímetros, composto por uma base e uma cobertura, foi usado para as amostras destinadas a cristalinidades superiores a 25%. O PEEK 150P em forma de pó foi cuidadosamente posicionado no molde de alumínio, e o conjunto foi aquecido a 400°C. Essa temperatura foi escolhida estrategicamente para garantir a evaporação eficaz de ar e bolhas de vapor do polímero. Após a exposição controlada à alta temperatura, a cobertura foi recolocada sobre o polímero derretido, seguido por um resfriamento controlado através da circulação de ar regulada. Na Figura 14 é possível observar a esquematização utilizada para as amostras de PEEK 150P com cristalinidade superior a 25%.

Figura 13 - Ilustração das etapas do ciclo de moldagem por compressão.



Fonte: Adaptado de Blass, 1988.

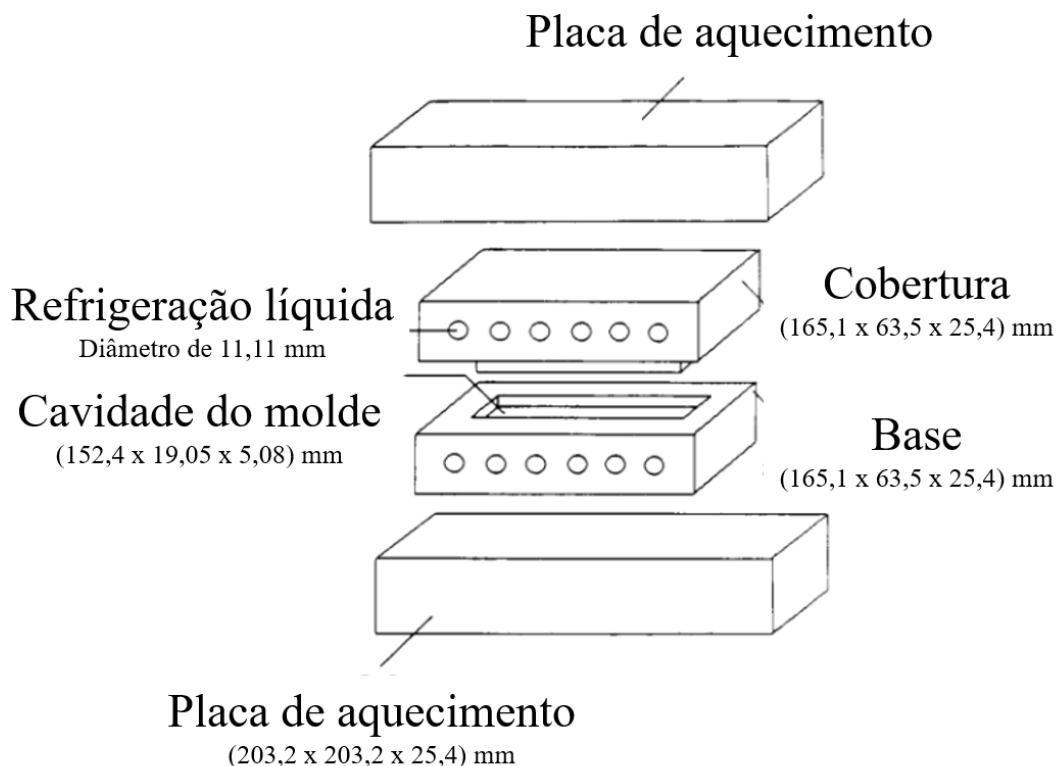
Figura 14 – Molde ferramental de 25,4 centímetros para confecção de amostras com cristalinidade superiores a 25%.



Fonte: Adaptado de Talbott, 1987.

Para o segundo molde, de dimensões 152,4 x 25,4 x 5,08 milímetros, também confeccionado em alumínio, uma configuração mais complexa foi empregada, incorporando aquecedores e canais de resfriamento. Antes do processo de moldagem, o pó de PEEK 150P passou por uma etapa prévia de secagem em um forno a cerca de 150°C por três horas. O molde de alumínio foi preenchido com o pó, e a temperatura foi elevada sob pressão. Incrementos na espessura da placa foram realizados por adição controlada de pó, seguindo um protocolo rigorosamente controlado. O resfriamento rápido foi então executado, com a regulação da taxa de resfriamento através da passagem de água fria pelos canais integrados no molde. Na Figura 15 é possível observar a esquematização utilizada para as amostras de PEEK 150P com cristalinidades inferiores a 20%.

Figura 15 - Molde ferramental de 15,24 centímetros para confecção de amostras com cristalinidade inferiores a 20%.



Fonte: Adaptado de Talbott, 1987.

Algumas placas foram recozidas, após serem processadas no molde de 152,4 mm utilizando uma taxa de resfriamento elevada, resultando em placas com baixas cristalinidades (abaixo de 20 %). Após a placa ser resfriada à temperatura ambiente, o molde foi novamente aquecido em 20 a 25 min até cerca de 250°C, durante esse reaquecimento, nenhuma pressão foi

aplicada para o polímero PEEK 150P, uma vez atingidos os 250°C, a temperatura foi mantida nesse nível por 60 min. O molde foi então resfriado até a temperatura ambiente.

Destaca-se a importância da seleção das condições de temperatura e pressão, uma vez que esses parâmetros desempenharam um papel crucial assegurando a qualidade das amostras produzidas. O monitoramento contínuo da temperatura, durante todo o processo, foi realizado por termopares estrategicamente posicionados nos moldes, proporcionando um controle preciso das variáveis envolvidas. Essa abordagem de fabricação permitiu a obtenção de peças com diferentes níveis de cristalinidade.

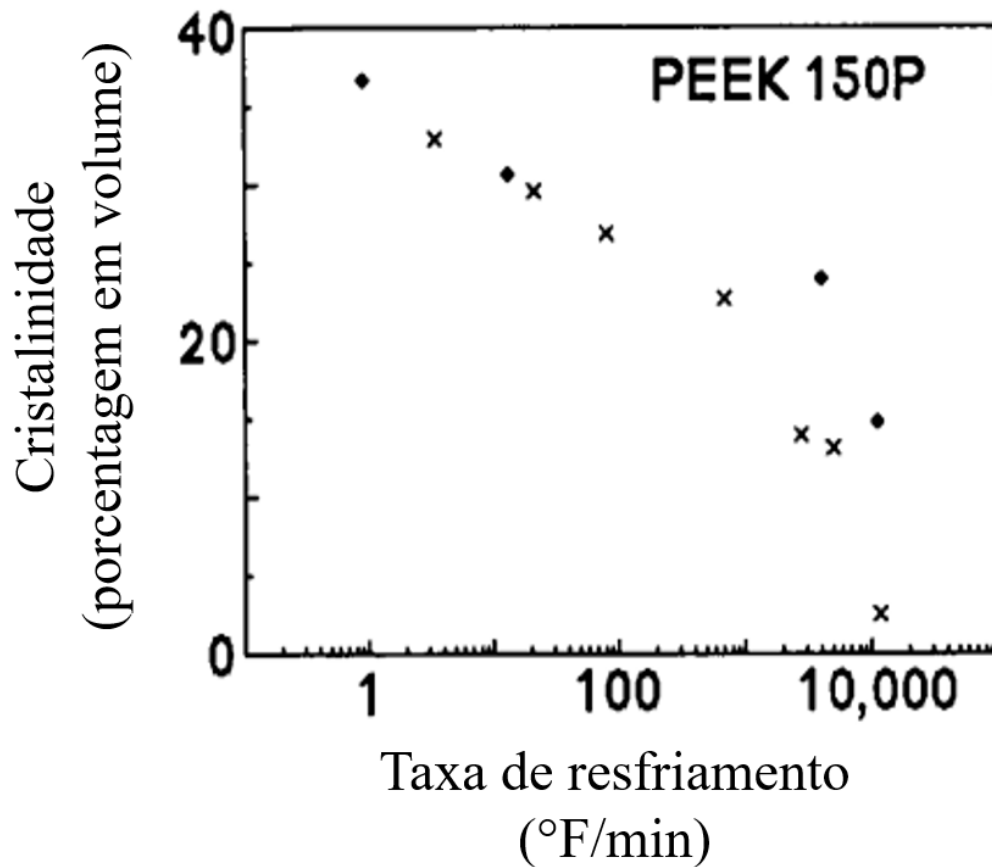
Para a mensuração de cristalinidade das placas fabricadas, foram realizados ensaios de difração de DRX e DSC. Para a realização do ensaio de calorimetria exploratório diferencial (DSC), foram retiradas pequenas amostras das chapas produzidas, cerca de 10 mg, que foram colocada em uma panela de amostra de alumínio e inserida na célula de DSC. A cristalinidade foi determinada pela Equação 3.

$$\text{Cristalinidade} = \frac{H_T}{H_{ULT}} \quad (3)$$

Onde de acordo com o estudo de Talbot e outros (1987), H_T é a quantidade líquida de calor absorvida durante o aquecimento da temperatura de transição vítrea (145°C) até 382°C, conforme medido pelo DSC e H_{ULT} trata-se do calor final de cristalização do polímero 100% cristalino, que foi considerado como 130 J/g.

Na Figura 16, são exibidos os resultados obtidos para o PEEK 150P durante o experimento, em comparação com os dados obtidos por Velisaris e outros (1986) para o PEEK 450P, utilizando a técnica de gradiente de densidade para a medição da cristalinidade. Observa-se que as discrepâncias nas cristalinidades em elevadas taxas de resfriamento podem ser atribuídas a variações no material testado ou nas metodologias de medição.

Figura 16 – Cristalinidade do PEEK em função da taxa de resfriamento.



Fonte: Adaptado de Talbott, 1987.

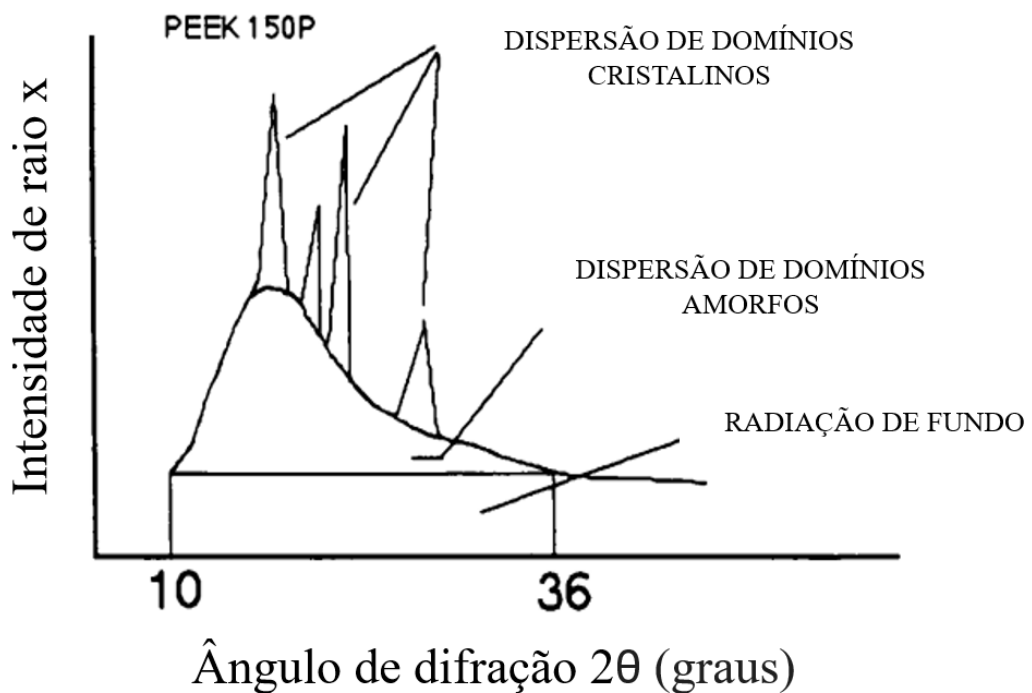
Além da realização da calorimetria exploratória diferencial, as cristalinidades de algumas placas de PEEK 150P foram determinadas por difração de raios-X de amplo ângulo, utilizando um difratômetro Picker com radiação de cobre $K\alpha$, a análise das varreduras foi conduzida por meio de um método previamente aplicado ao PEEK por Blundell e Osborn (1983).

No início do ensaio, uma linha reta é desenhada na varredura de difração, entre os valores de 2θ de 10° e 36° , onde θ representa o ângulo de incidência do feixe de raios-X. Essa linha serve como referência para a subtração da radiação de fundo da curva de difração. A área acima dessa linha na curva de difração é então calculada, abrangendo tanto os picos cristalinos quanto os amorfos. Posteriormente, essa área combinada é dividida em duas partes distintas: o pico cristalino e o pico amorfo, com base na conformação da curva de difração. Essa abordagem permite a quantificação das áreas correspondentes a cada componente estrutural.

A etapa seguinte envolve o cálculo da razão entre a área do pico cristalino e a área do pico amorfo. Essa razão é significativa, pois representa a proporção volumétrica entre o material cristalino e amorfo presente na amostra, oferecendo uma medida precisa da composição.

Na Figura 17, é apresentada uma varredura característica por raios-X do polímero semicristalino PEEK 150P. A figura revela tanto a radiação de fundo quanto a dispersão originada dos domínios cristalinos e amorfos presentes na amostra.

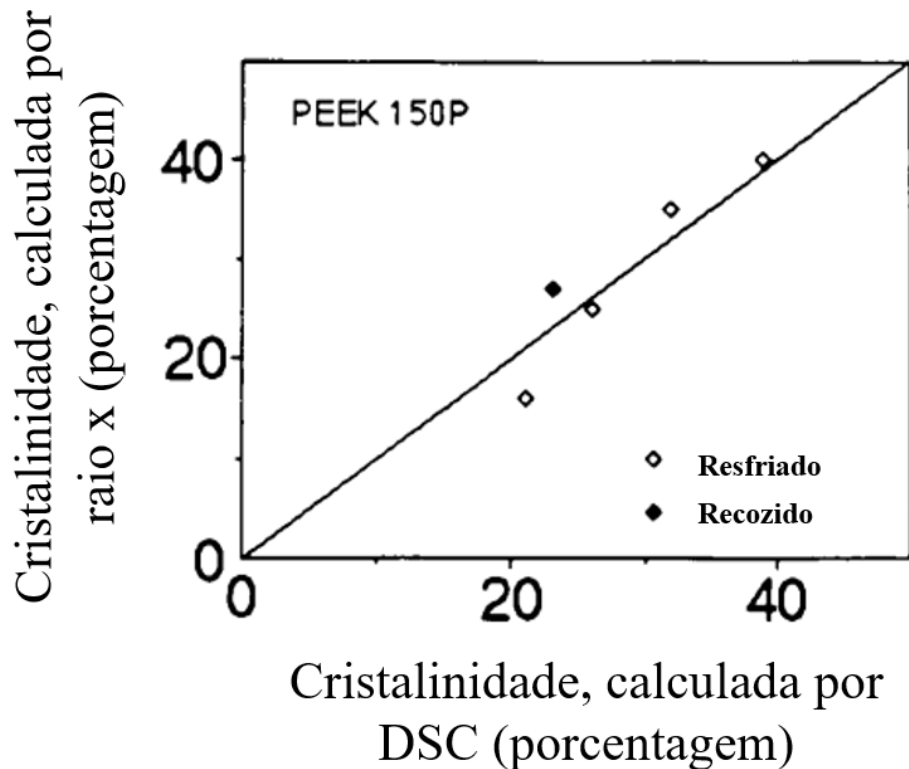
Figura 17 – Varredura típica por raios-x do PEEK 150P semicristalino.



Fonte: Adaptado de Talbott, 1987.

As cristalinidades obtidas por meio da difração de raios-X e da calorimetria diferencial de varredura (DSC) demonstram uma concordância notável, tanto em amostras processadas apenas por resfriamento quanto em amostras que passaram pelo processo de recozimento. Na Figura 18, é apresentada a comparação da cristalinidade do PEEK 150P, medida tanto por difração de raios-X quanto por calorimetria diferencial de varredura.

Figura 18 – Comparação das cristalinidades do PEEK 150P, mensuradas por DSC e DRX.

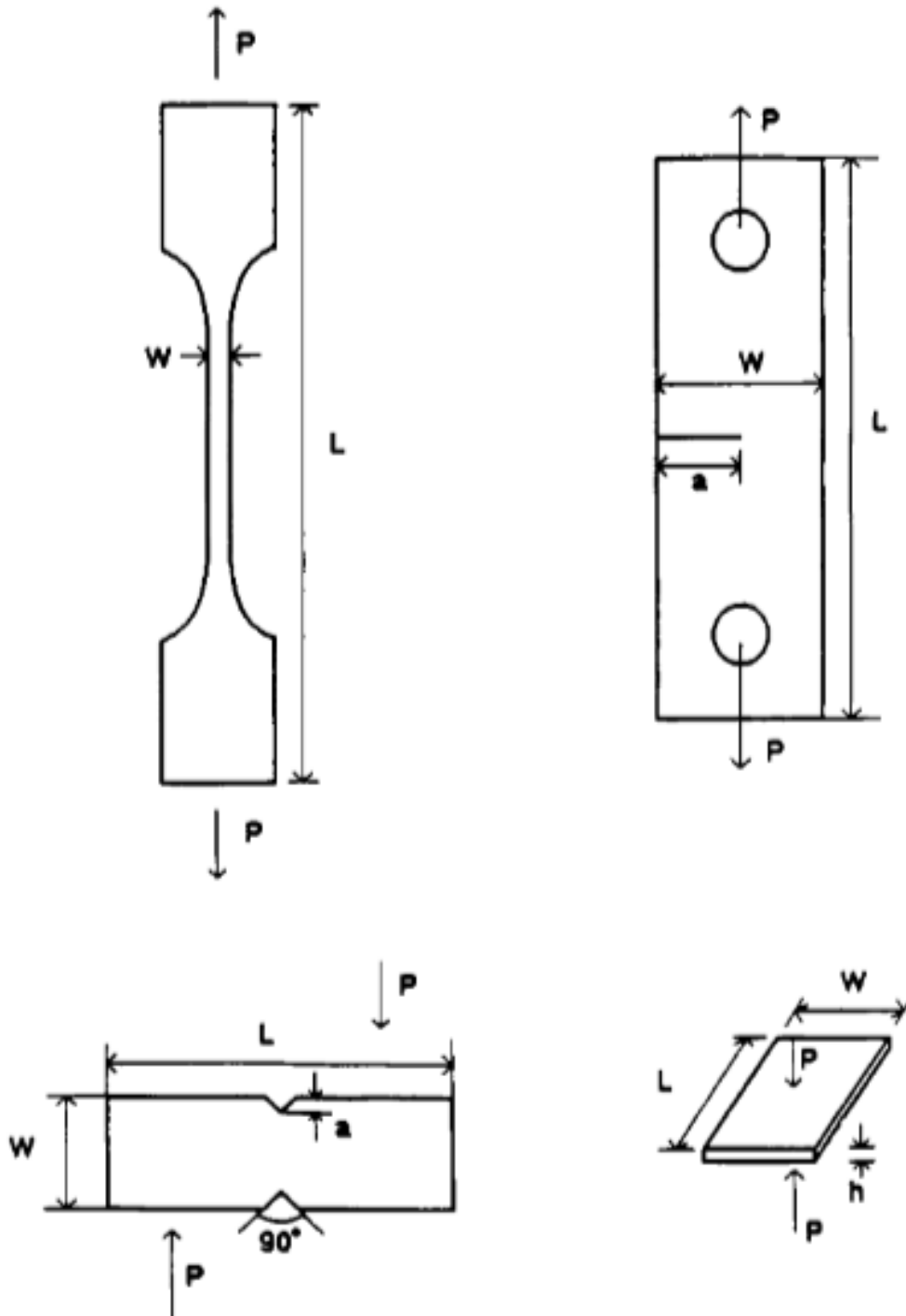


Fonte: Adaptado de Talbott, 1987.

Com a cristalinidade devidamente mensurada, o estudo procedeu-se ao levantamento das propriedades mecânicas. Os corpos de prova do polímero PEEK 150P foram cortados por meio de uma serra de fita a partir de placas confeccionadas previamente. Seis categorias distintas de propriedades mecânicas foram avaliadas em diferentes níveis de cristalinidade, abrangendo resistência à tração, compressão e cisalhamento, assim como os módulos de tração e cisalhamento, além da tenacidade à fratura no modo I.

Na Figura 19, encontra-se a representação geométrica dos corpos de prova, enquanto na Tabela 3 estão registrados os resultados do ensaio de tração para corpos de prova de PEEK 150P

Figura 19 – Geometria dos corpos de prova de PEEK 150P utilizados nos ensaios mecânicos.



Fonte: TALBOTT, 1987.

Tabela 3 – Resultados do ensaio de tração para corpos de prova de PEEK 150P.

Taxa média de resfriamento (°C/min)	Cristalinidade (%)	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Young (MPa)
6111	16	72,4	3516
2222	26	92,4	3585
7,2	33	97,2	4412
0,5	38	100	4619
6111 + recozimento por 1 h em 250°C	27	114	4343

Fonte: Adaptado de Talbott, 1987.

Ao analisar os resultados do trabalho de Talbott (1987), foi observada uma clara correlação entre a cristalinidade do material e suas propriedades mecânicas, como resistência à tração e módulo de Young. Conforme a taxa de resfriamento diminui, a cristalinidade aumenta, proporcionando mais tempo para as cadeias poliméricas se organizarem em estruturas cristalinas. As amostras resfriadas rapidamente, com uma cristalinidade de 16%, exibiram a menor resistência à tração (72,40 MPa) e o menor módulo de Young (3516 MPa). Em contrapartida, as amostras resfriadas lentamente, com uma cristalinidade de 38%, demonstraram a maior resistência à tração (99,97 MPa) e o maior módulo de Young (4619 MPa).

Ao comparar os resultados obtidos com o fabricante do filamento INTAMSYS®PEEK (Tabela 2), é possível observar que, em geral, as propriedades mecânicas das amostras analisadas apresentam valores próximos aos valores típicos fornecidos pelo fabricante. Por exemplo, a resistência à tração média das amostras recozidas após o ensaio de flexão (114 MPa) está ligeiramente acima do valor típico fornecido pelo fabricante (100 MPa). Da mesma forma, o módulo de Young médio das amostras recozidas (4343 MPa) também é superior ao valor típico fornecido pelo fabricante (3738 MPa). No entanto, é importante ressaltar que as condições de processamento foram diferentes: as amostras analisadas no estudo de Talbott foram corpos de prova confeccionados por moldagem por compressão, enquanto as propriedades mecânicas do filamento INTAMSYS®PEEK referem-se à manufatura aditiva.

O estudo conduzido por Yang He (2023) abordou a produção e análise de amostras de PEEK através do processo de modelagem por fusão de filamento (FFF). Neste estudo, as amostras foram fabricadas utilizando uma impressora 3D (MAGIC-HT) de alta temperatura,

empregando filamentos de PEEK de grau médico 551G. Antes da fabricação dos corpos de prova, os filamentos passaram por um processo de secagem em forno a uma temperatura de 130°C por 5 horas.

Posteriormente, as amostras foram impressas em uma temperatura de câmara de 80 °C, com uma densidade de preenchimento de 100%. Os parâmetros de produção das amostras foram previamente definidos e detalhados na Tabela 4.

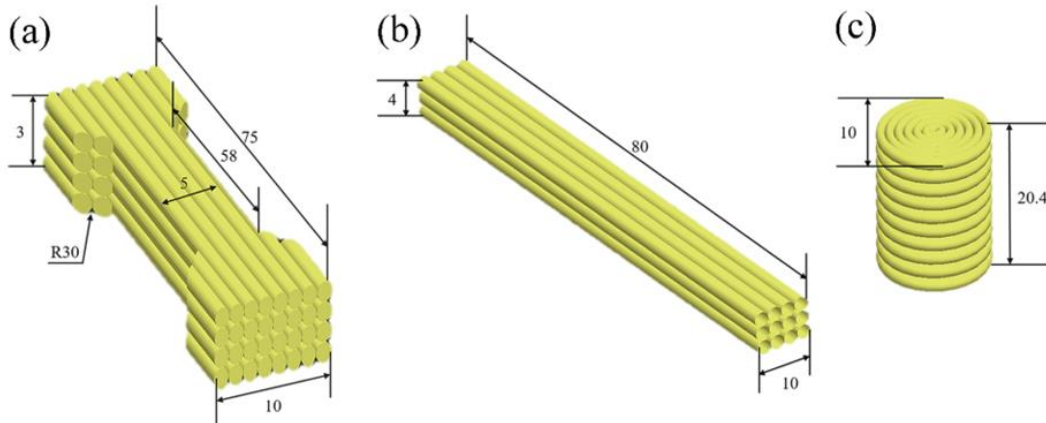
Tabela 4 – Parâmetros do processo de fabricação por FDM.

Projeto	Temperatura do bico (°C)	Temperatura da mesa de impressão (°C)	Velocidade de impressão (mm/s)	Espessura da camada (mm)
PEEK-1	420	100	30	0,1
PEEK-2	420	110	40	0,15
PEEK-3	420	120	50	0,2
PEEK-4	430	100	40	0,2
PEEK-5	430	100	50	0,1
PEEK-6	430	120	30	0,15
PEEK-7	440	100	50	0,15
PEEK-8	440	110	30	0,2
PEEK-9	440	120	40	0,1

Fonte: Adaptado de Yang He, 2023.

Após a conclusão das impressões, o estudo progrediu para a fase de ensaios mecânicos, visando analisar as propriedades mecânicas, incluindo tração, flexão e compressão. Os ensaios foram conduzidos em conforme as normas GB/T1040, GB/T9341 e GB/T1041, respectivamente. Na Figura 20, encontram-se os modelos utilizados, bem como suas dimensões correspondentes.

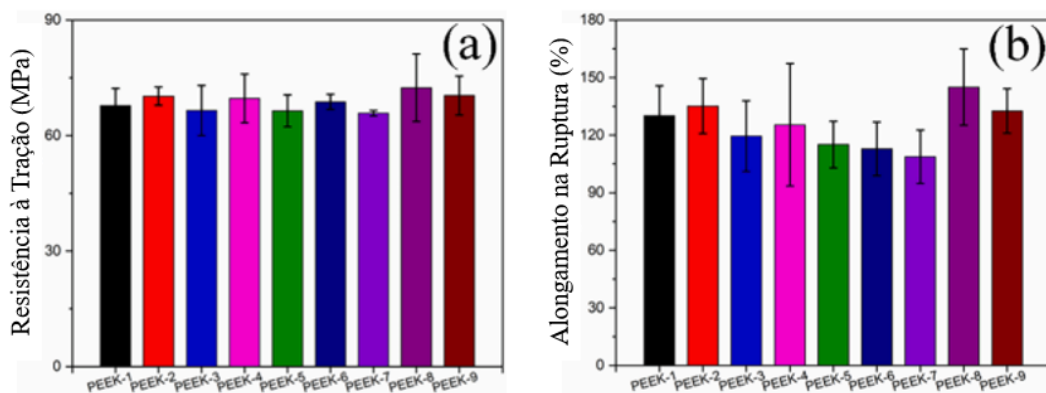
Figura 20 - (a) Corpo de prova para teste de tração; (b) Corpo de prova para teste de flexão; e (c) Corpo de prova para teste de compressão (dimensões em mm).



Fonte: Adaptado de Yang He, 2023.

As medições das propriedades mecânicas foram conduzidas utilizando uma máquina de ensaio de tração da marca Leader II, com uma taxa de carregamento de 1 mm/min para os ensaios de tração e de 2 mm/min para os ensaios de flexão e compressão. Os resultados fornecidos representam a média de pelo menos cinco medições realizadas em cada caso. Os resultados do ensaio de tração e de flexão estão apresentados nas Figuras 21 e 22, respectivamente.

Figura 21 - (a) Resultados de resistência à tração em MPa; (b) Alongamento na ruptura em %.



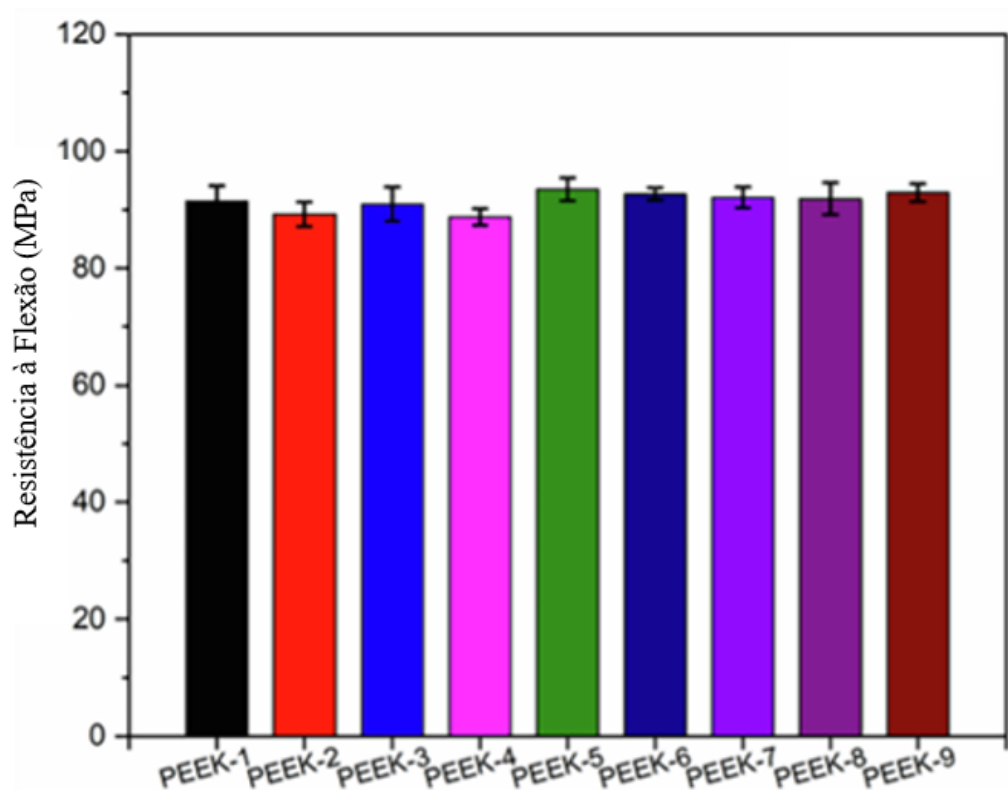
Fonte: Adaptado de Yang He, 2023.

Conforme evidenciado na Figura 20 (a), a resistência à tração variou entre 60 MPa e 70 MPa, revelando uma redução, em velocidades de impressão mais elevadas de 50 mm/s (PEEK-3, PEEK-5, PEEK-7). De acordo com o autor esta diminuição pode ser atribuída à qualidade de ligação deteriorada entre filamentos adjacentes, pois os materiais de filamento extrudados não dispuseram de tempo suficiente para adesão aos anteriormente depositados a uma velocidade de impressão mais alta, o que consequentemente resultou na formação de mais defeitos.

Na figura 20 (b), é evidente que, quando a temperatura do bico é mantida em níveis mais elevados, atingindo 440 °C, e a velocidade de impressão é reduzida para 30 mm/s, conforme observado no caso do PEEK-8, ocorre um significativo aumento no alongamento até a ruptura, alcançando uma marca de 145%.

Observa-se que os parâmetros de impressão não tiveram um impacto significativo no comportamento flexural do PEEK (Figura 22), o autor ressalta que as amostras de PEEK não apresentaram ruptura durante o teste de flexão.

Figura 22 - Resultados de resistência à flexão em MPa.



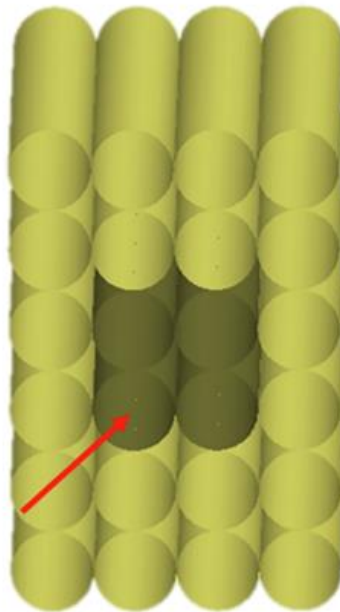
Fonte: Adaptado de Yang He, 2023.

Após a realização dos ensaios mecânicos, o estudo procedeu-se à análise da cristalinidade das amostras utilizando calorimetria diferencial de varredura (DSC). Os corpos de prova foram gradualmente aquecidos da temperatura ambiente até 400 °C, a uma taxa de 10°C/min, em uma atmosfera de nitrogênio com um fluxo de 50 ml/min, e posteriormente resfriados até a temperatura ambiente. As amostras, com uma massa de 5–10 mg, foram retiradas do centro dos corpos de prova de PEEK, conforme ilustrado na Figura 23.

O grau de cristalinidade foi calculado utilizando a equação 3, onde ΔH_m representa a entalpia de fusão e ΔH_{cc} é a entalpia de cristalização a frio. A entalpia de fusão de um cristal ideal de PEEK, $\Delta H_m^{100\%}$, refere-se do calor final de cristalização do polímero 100% cristalino, que foi considerado como 130 J/g. Os respectivos graus de cristalinidade para as amostras de PEEK podem ser observados na Figura 24.

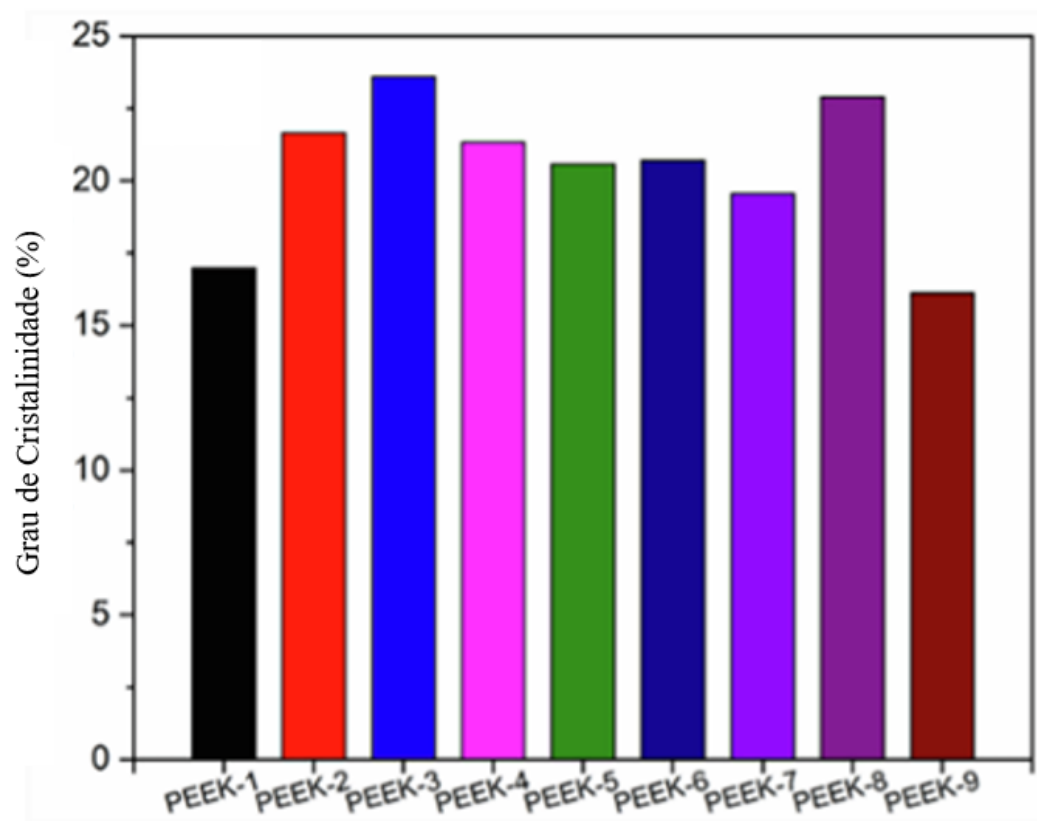
$$\text{Grau de cristalinidade} = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^{100\%}} \% \quad (3)$$

Figura 23 - Localização da amostragem para o teste de DSC.



Fonte: Adaptado de Yang He, 2023.

Figura 24 - Grau de cristalinidade para as amostras com parâmetros de impressão variados.



Fonte: Adaptado de Yang He, 2023.

Após a finalização dos ensaios mecânicos e a obtenção do grau de cristalinidade, um gráfico foi elaborado para correlacionar a resistência à tração com o grau de cristalinidade (Figura 25). Destaca-se que a amostra PEEK-8, com aproximadamente 23% de cristalinidade, exibiu a maior resistência à tração entre todas as amostras analisadas.

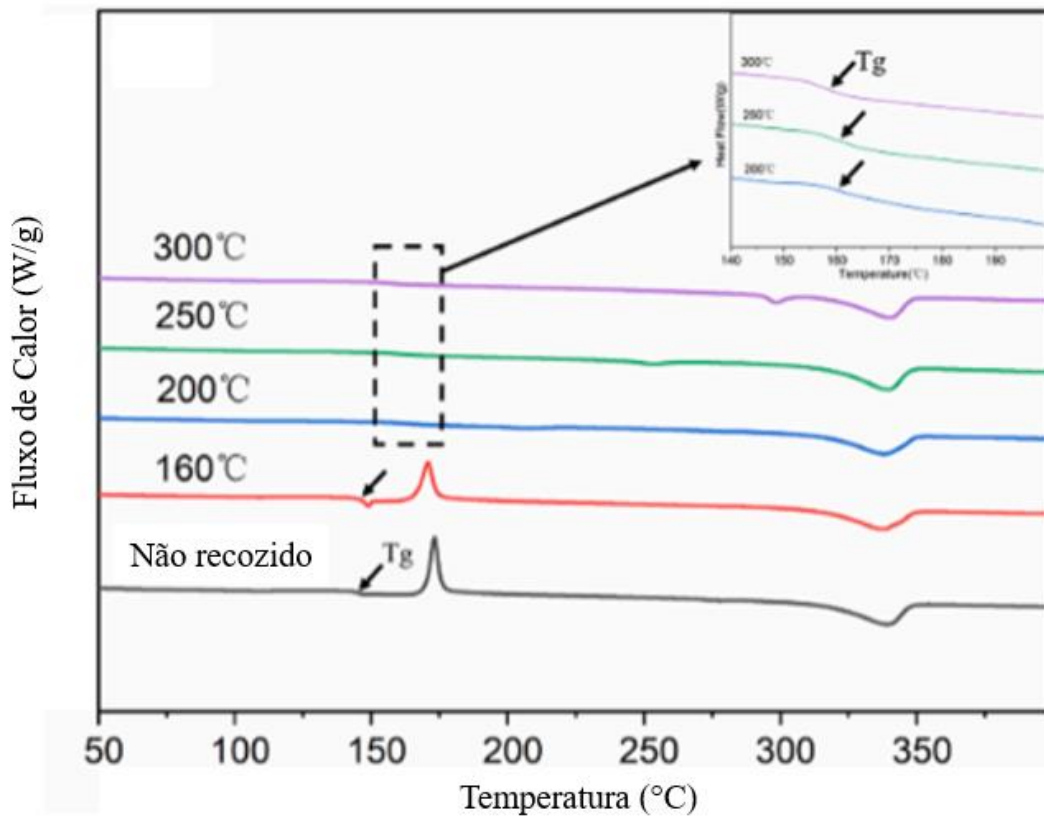
Figura 25 - Relação entre resistência à tração e cristalinidade.



Fonte: Adaptado de Yang He, 2023.

Além da análise do impacto dos parâmetros de impressão na cristalinidade e, consequentemente, nas propriedades mecânicas, foi investigado pelo autor o efeito de um tratamento térmico (recozimento) em diferentes temperaturas (160°C, 200°C, 250°C e 300°C). Para fins de comparação, uma amostra também foi analisada sem o tratamento térmico (não recozida). Na Figura 26, é apresentado o comportamento de múltiplas transições de fase do PEEK com o aumento da temperatura, conforme fornecido pelo ensaio de DSC.

Figura 26 - Efeito da temperatura de tratamento térmico no comportamento de cristalização.



Fonte: Adaptado de Yang He, 2023.

Com base nos dados obtidos pelo ensaio de DSC, os graus de cristalinidade foram calculados utilizando a equação 3. Os resultados foram organizados na Tabela 5.

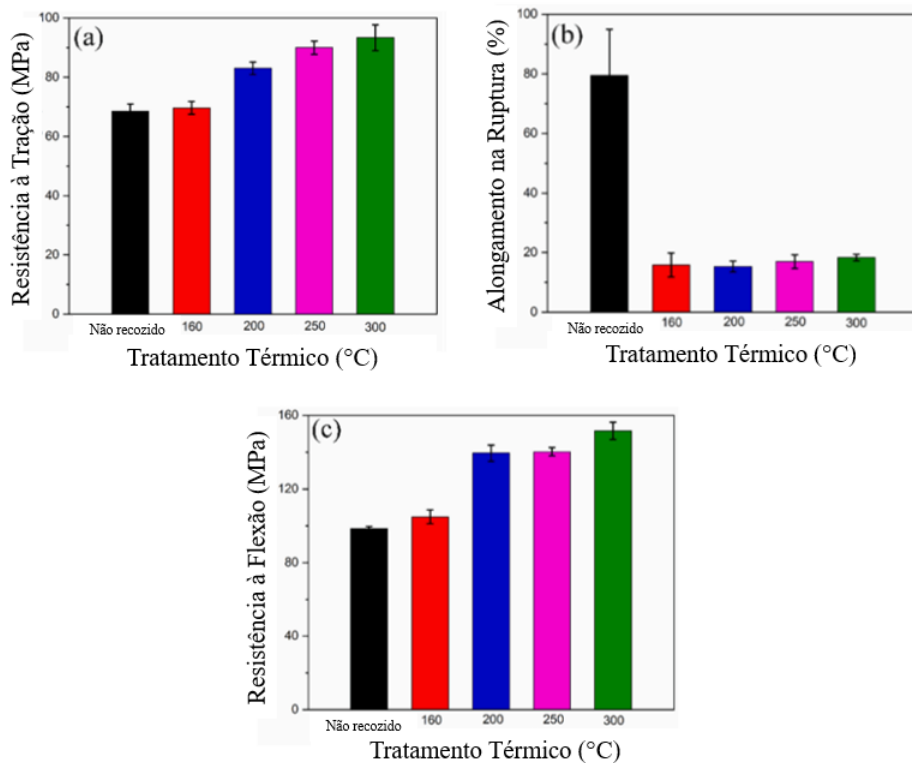
Tabela 5- Resultados do grau de cristalinidade de acordo com a condição de recozimento.

Condição de recozimento	T_g (°C)	T_M (°C)	ΔH_{m1} (J/g)	ΔH_{m2} (J/g)	Grau de cristalinidade (%)
Não recozido	145,72	338,47	-	40,43	15,84
160°C	148,21	336,83	-	39,66	16,57
200°C	160,94	337,60	-	36,26	27,89
250°C	161,62	338,54	2,245	41,94	33,99
300°C	155,96	339,31	3,929	30,08	26,16

Fonte: Adaptado de Yang He, 2023.

Um aumento na cristalinidade foi observado pelo autor, passando de 16,6% nas amostras tratadas termicamente a 160 °C para 34% nas amostras tratadas termicamente a 250 °C. É importante destacar que o grau máximo de cristalinidade foi alcançado quando as amostras foram submetidas a uma temperatura de tratamento térmico de 250 °C. Após o cálculo do grau de cristalinidade, o autor prosseguiu com a avaliação das propriedades mecânicas, incluindo tração, flexão e compressão, seguindo os procedimentos previamente estabelecidos. Os resultados do ensaio de tração e de flexão estão apresentados na Figura 27.

Figura 27 - (a) Resultados de resistência à tração em MPa; (b) Alongamento na ruptura em %; (c) Resultados de resistência à flexão em MPa.



Fonte: Adaptado de Yang He, 2023.

A Figura 26 ilustra os efeitos da temperatura de tratamento térmico nas propriedades mecânicas do PEEK. Conforme demonstrado, a resistência mecânica do PEEK aumentou progressivamente com o aumento da temperatura de tratamento térmico, atingindo seu ponto máximo a 300 °C. Nessa temperatura, a resistência máxima à tração e flexão aumentaram em 36% e 54%, respectivamente. Esse fenômeno está relacionado ao papel do tratamento térmico

em aliviar o estresse térmico gerado no processo de impressão, além de alteração na cristalinidade do material, resultando na melhoria das propriedades mecânicas do material.

Nota-se que um aumento leve na resistência foi observado quando o tratamento térmico foi realizado a 160 °C, sugerindo que parte da energia foi utilizada para tornar as moléculas mais flexíveis e móveis próximo à sua temperatura de transição vítrea (entre 143°C a 150°C). Apenas em temperaturas suficientemente altas, como aquelas próximas à temperatura de cristalização do PEEK, ocorre a cristalização isotérmica durante o tratamento térmico. Entretanto, apesar da melhoria na resistência, o tratamento térmico resultou em uma redução significativa no alongamento na ruptura, indicando uma diminuição na ductilidade do PEEK.

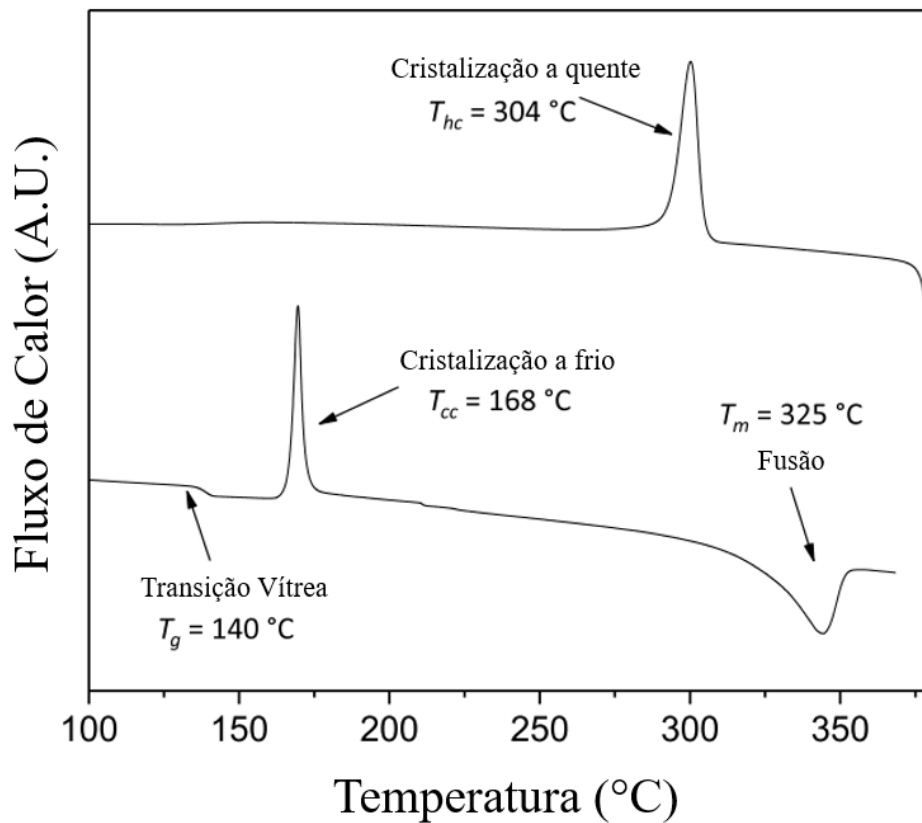
Outro estudo, conduzido por M. Doumeng em 2021, explorou as propriedades de cristalização do filme de PEEK Aptiv 2000, fabricado pela Victrex, com uma espessura de 250 µm. Esse estudo incluiu dois experimentos distintos: um partindo do estado vítreo e outro do estado fundido. No processo, os filmes foram recozidos a 156 °C, que está acima da temperatura de transição vítrea, por períodos variáveis de 5 a 56 minutos no forno de um reômetro, garantindo a precisão da temperatura com uma exatidão de 0,1 °C. Após o recozimento, as amostras foram rapidamente resfriadas com nitrogênio por 1 minuto e armazenadas à temperatura ambiente. Observou-se que a cinética de cristalização do PEEK é altamente dependente da temperatura, e a cristalização não ocorre com uma taxa de resfriamento de 2000 °C/s a partir do estado fundido.

O PEEK foi aquecido a 380 °C e, em seguida, resfriado por 5 minutos a várias temperaturas: 320, 300, 280 e 260 °C, sendo a cristalização interrompida com resfriamento rápido em nitrogênio. A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e DRX foi realizada para mensurar a cristalinidade das amostras. Esses métodos permitiram uma avaliação precisa da quantidade de material cristalino presente após os diferentes tratamentos térmicos, fornecendo informações detalhadas sobre a cinética de cristalização do PEEK em diferentes condições de temperatura

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizada para avaliar as temperaturas características das amostras, incluindo a temperatura de transição vítrea (T_g), fusão (T_m), cristalização a frio (T_{cc}), cristalização a quente (T_{hc}) e o grau de cristalinidade (X_C). Utilizando um equipamento TA Instruments DSC, modelo Q200, as amostras de aproximadamente 10 mg foram submetidas a ciclos de aquecimento e resfriamento de 80 °C a 380 °C, com uma taxa de 10 °C/min e fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. Cada análise foi realizada duas vezes para garantir a reprodutibilidade dos resultados.

Na Figura 28 tem-se o Termograma para a amostra não tratada de PEEK, os resultados mostraram que as temperaturas características para a amostra não tratada foram $T_g = 140\text{ °C}$, $T_{cc} = 168\text{ °C}$, $T_{hc} = 304\text{ °C}$ e $T_m = 325\text{ °C}$. A entalpia de fusão (ΔH_m) e a entalpia de cristalização a frio (ΔH_{cc}) durante o primeiro aquecimento foram usadas para calcular os graus de cristalinidade.

Figura 28 - Termograma para a amostra não tratada de PEEK (aquecimento e resfriamento).



Fonte: Adaptado de M. Doumeng, 2021.

Para as amostras vítreas, observou-se cristalização a frio a 168 °C durante o primeiro aquecimento para amostras recozidas até 15 minutos, com entalpias variando entre 20,1 e 25,5 J/g. O grau de cristalinidade oscilou entre 8,3% e 18,9% para tempos de manutenção de até 15 minutos, aumentando para um intervalo entre 24,2% e 47,2% para tempos de manutenção mais longos. Após 20 minutos de recozimento, não foi observada cristalização a frio.

Para as amostras fundidas, durante o resfriamento até 320 °C , a temperatura de cristalização a quente de 304 °C não foi alcançada. O grau de cristalinidade para essas amostras foi semelhante ao das amostras não tratadas, com valores de 9,4% e 18,4%. Abaixo de 300 °C ,

ocorreu cristalização, aumentando o grau de cristalinidade para quase 50%. Os resultados podem ser vistos na Tabela 6 e na Tabela 7, abaixo.

Tabela 6 – Grau de cristalinidade calculado por DSC das amostras vítreas de PEEK.

Amostra	DSC – 1° Lote			DSC – 2° Lote		
	ΔH_{CC} (J. g ⁻¹)	ΔH_m (J. g ⁻¹)	X_C (%)	ΔH_{CC} (J. g ⁻¹)	ΔH_m (J. g ⁻¹)	X_C (%)
incerteza	1%	1%	± 0,4%	1%	1%	± 0,4%
0	25,5	39,5	10,8	25,1	35,9	8,3
5	25,3	49,8	18,9	24,4	43,5	14,7
10	23,3	43,8	15,7	24,0	48,0	18,4
15	23,1	39,5	12,6	20,1	39,6	15,0
20	0,0	39,1	30,0	0,0	37,0	28,4
28	0,0	61,4	47,2	0,0	37,9	29,1
36	0,0	34,2	26,3	0,0	44,9	34,6
44	0,0	37,2	28,6	0,0	40,2	30,9
56	0,0	31,4	24,2	0,0	45,1	34,7

Fonte: Adaptado de M. Doumeng, 2021.

Tabela 7- Grau de cristalinidade calculado por DSC das amostras fundidas de PEEK.

Amostra	DSC – 1° Lote			DSC – 2° Lote		
	ΔH_{CC} (J. g ⁻¹)	ΔH_m (J. g ⁻¹)	X_C (%)	ΔH_{CC} (J. g ⁻¹)	ΔH_m (J. g ⁻¹)	X_C (%)
incerteza	1%	1%	± 0,4%	1%	1%	± 0,4%
260	0,0	53,7	40,6	0,0	38,5	29,6
280	0,0	40,0	30,8	0,0	61,8	47,5
300	0,0	39,9	30,7	0,0	45,0	38,4
320	25,6	37,8	9,4	26,4	50,4	18,4

Fonte: Adaptado de M. Doumeng, 2021.

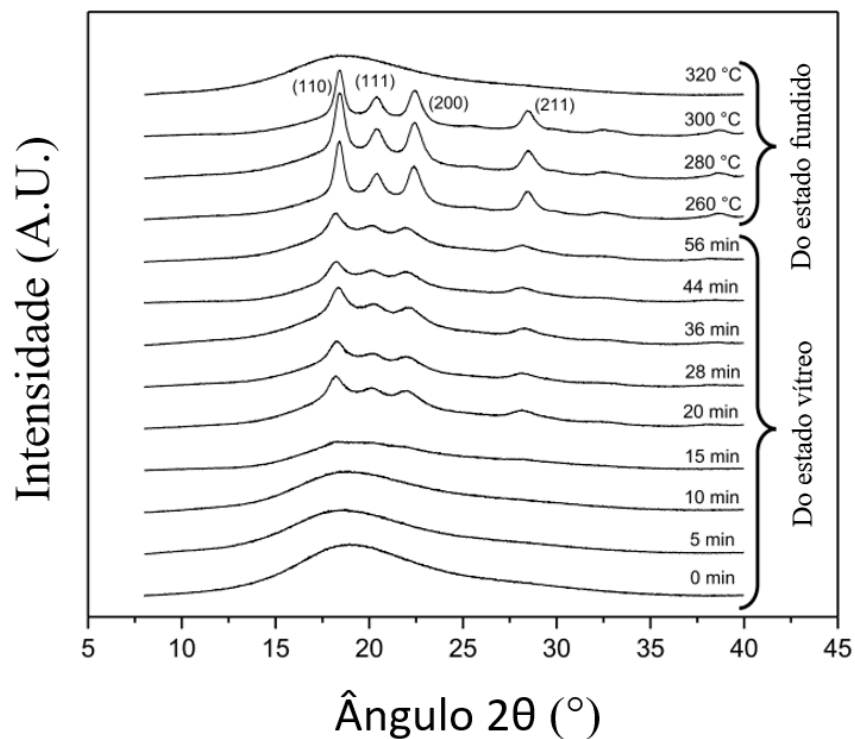
A difração de raios X (XRD) foi realizada utilizando um equipamento Philips, modelo X'Pert Panalytical, para calcular o grau de cristalinidade (X_C) dos filmes de PEEK. O ângulo

de difração 2θ variou de 5° a 40° , com incremento de $0,01^\circ$. O sistema utilizou um tubo de Cobre como fonte de raios-X, com intensidade de 40 mA e tensão de 45 kV.

O cálculo do grau de cristalinidade foi realizado utilizando curvas gaussianas, com 9 curvas para a parte cristalina e 5 curvas para a parte amorfa. O grau de cristalinidade foi determinado pela razão entre a soma das áreas dos picos cristalinos e a soma das áreas dos picos cristalinos e amorfos

Na Figura 29, estão apresentados os difratogramas de raios-X para todas as amostras estudadas, com a indexação dos picos cristalinos. Quando o grau de cristalinidade é baixo, não aparecem picos cristalinos. A intensidade dos picos cristalinos aumenta e os picos se refinam com o aumento do grau de cristalinidade (χ_c). O grau de cristalinidade é calculado a partir da área dos picos cristalinos de difração (A_c) e da área dos picos amorfos de difração (A_a).

Figura 29- Difratogramas de raios X para todas as amostras estudadas.



Fonte: Adaptado de M. Doumeng, 2021.

A cristalinidade da amostra recozida por até 15 minutos é praticamente nula, evidenciada pela ausência de picos cristalinos no espectro (Figura 28). O limite de detecção da cristalinidade pelo DRX é atingido, demonstrando que essa técnica não é sensível para amostras com baixos graus de cristalinidade. No espectro da amostra resfriada a 320°C a partir do estado

fundido, não foram identificados picos de cristalinidade, indicando que o tempo de manutenção de 5 minutos não foi suficiente para a formação da estrutura cristalina.

Os parâmetros a e b calculados estão próximos dos valores encontrados para amostras recozidas a partir do estado vítreo. Os parâmetros c apresentam uma dispersão com desvio padrão em torno de 0,05 nm. Para amostras resfriadas a partir do estado fundido, a evolução dos parâmetros é linear e os valores dos parâmetros a, b e c são, respectivamente, 0,781 nm, 0,593 nm e 1,008 nm para a amostra resfriada a 260 °C, próximos aos valores esperados.

Assim, os parâmetros da célula unitária são utilizados para calcular o volume da célula ortorrômbica apenas para amostras com picos cristalinos no espectro (Tabelas 8 e 9). Para as amostras vítreas recozidas durante 36–56 minutos, o volume da célula unitária varia entre 0,445 nm³ e 0,464 nm³. Para as amostras fundidas, o volume da célula unitária é constante, variando entre 0,464 nm³ e 0,466 nm³, independentemente da temperatura de manutenção, que variou de 260 °C a 300 °C.

Tabela 8 – Valores calculados a partir de DRX das amostras vítreas de PEEK.

Amostra	DRX				
	a (nm)	b (nm)	c (nm)	V _{Célula unitária} (nm ³)	X _C (%)
incerteza	2%	2%	2%	6%	± 0,5%
20	0,798	0,587	0,978	0,458	7,92
28	0,789	0,586	1,004	0,454	8,33
36	0,785	0,587	0,966	0,445	7,28
44	0,787	0,584	0,990	0,455	7,34
56	0,792	0,585	0,989	0,458	8,02

Fonte: Adaptado de M. Doumeng, 2021.

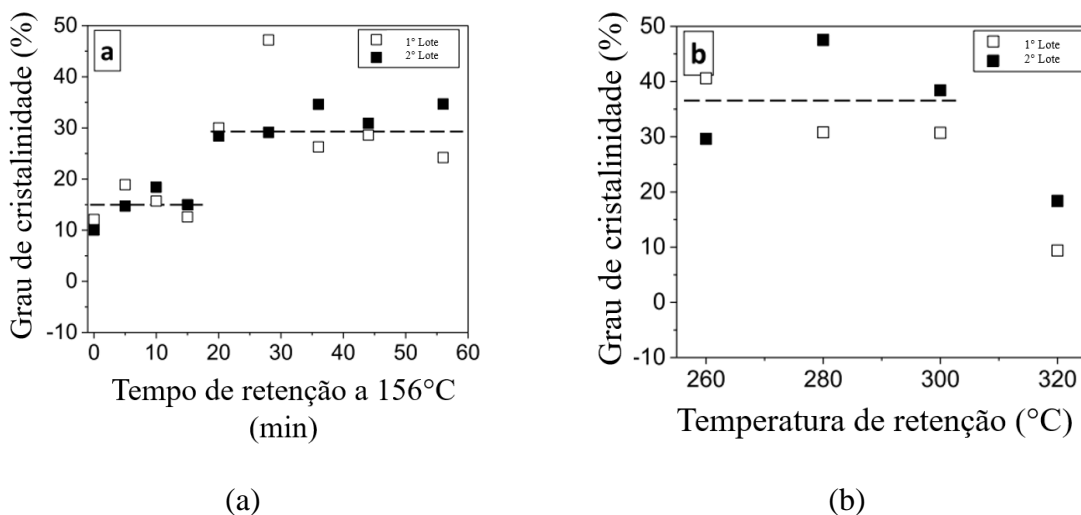
Tabela 9 - Valores calculados a partir de DRX das amostras fundidas de PEEK.

Amostra	DRX				
	a (nm)	b (nm)	c (nm)	$V_{\text{Célula unitária}}$ (nm ³)	X_C (%)
Tempo (minutos)					
incerteza	2%	2%	2%	6%	$\pm 0,5\%$
20	0,781	0,593	1,008	0,466	20,67
28	0,781	0,592	1,004	0,464	21,27
36	0,781	0,591	1,006	0,445	21,74

Fonte: Adaptado de M. Doumeng, 2021.

O autor conclui que o ensaio de DSC tende a estimar os graus de cristalinidade do PEEK de forma mais elevada (Figura 30), alcançando até 40%. Em baixos graus de cristalinidade, essa estimativa varia de aproximadamente 10% a 18%, mostrando-se mais proeminente do que em altos graus de cristalinidade, onde varia de cerca de 2% a 10%. Essa técnica se baseia nas trocas de calor medidas durante as transições térmicas do material. A amostra é submetida a uma rampa de temperatura, induzindo a fusão das zonas cristalinas. No entanto, as janelas de temperatura de cristalização e fusão se sobrepõem no PEEK. Durante o aquecimento, as macromoléculas da fase amorfa ganham mais mobilidade, resultando na cristalização antes da fusão. Isso leva a um aumento na entalpia de fusão medida, sendo então a amostra aquecida para medir sua entalpia de fusão. A DSC é um método destrutivo.

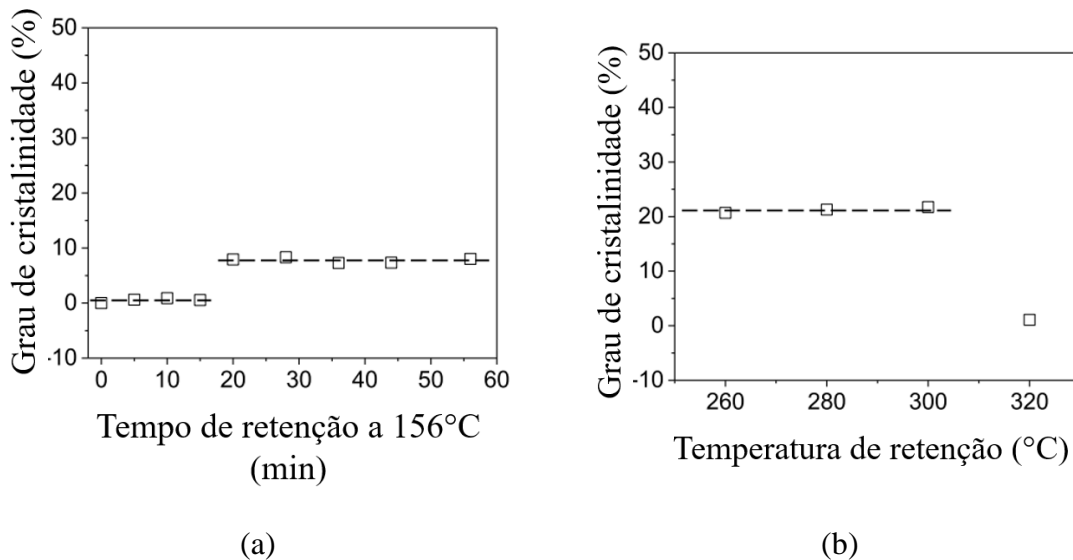
Figura 30 - Grau de cristalinidade calculado por DSC para a amostra de PEEK obtida: a) do estado vítreo; b) do estado fundido.



Fonte: Adaptado de M. Doumeng, 2021.

Por outro lado, a DRX é uma técnica não destrutiva. Ela tende a subestimar os graus de cristalinidade, mostrando valores menores do que os obtidos pela DSC em altos graus de cristalinidade (Figura 31). Em baixos graus de cristalinidade, é desafiador extrair a parte cristalina oculta pelo halo da fase amorfa. Além disso, é difícil estimar a quantidade de fase amorfa em amostras com uma parte cristalina significativa, o que pode potencialmente reduzir o grau de cristalinidade medido. A subestimação não pode ser avaliada para baixos graus de cristalinidade, porém situa-se entre 7% e 11% para valores mais altos.

Figura 31 - Grau de cristalinidade calculado por DRX para a amostra de PEEK obtida: a) do estado vítreo; b) do estado fundido.



Fonte: Adaptado de M. Doumeng, 2021.

4 METODOLOGIA

A partir de uma revisão abrangente da literatura, os parâmetros de impressão e recozimento dos corpos de prova foram definidos, juntamente com os ensaios concebidos para a caracterização da cristalinidade e das propriedades mecânicas do PEEK, tanto no estado impresso quanto após o tratamento térmico.

4.1 PRODUÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Os corpos de prova foram fabricados utilizando uma impressora FUNMAT HT e filamento INTAMSYS®PEEK fornecidos pelo Centro Universitário FEI para este estudo (Figura 32). A produção dos corpos de prova teve início com a elaboração de um desenho detalhado no software Autodesk® AutoCAD® 2024. Esse desenho visou definir as dimensões, geometria e especificações necessárias para atender aos requisitos específicos do estudo. Durante o processo de desenho, as características geométricas, como dimensões, formas e estruturas dos corpos de prova, foram minuciosamente detalhadas, preparando-os para a subsequente etapa de fabricação.

Figura 32- (a) Impressora FUNMAT HT; (b) Filamento INTAMSYS®PEEK.



Fonte: Autor, 2023.

Após a conclusão do desenho no software AutoCAD, o arquivo de saída na extensão STL (Stereolithography) gerado foi encaminhado para um outro software responsável pelo fatiamento, denominado IntamSuite (uma variante do conhecido fatiador CURA otimizado para

a impressora que será usada), no qual os parâmetros de impressão foram configurados. Os parâmetros de impressão utilizados foram obtidos a partir das especificações fornecidas no datasheet pela INTAMSYS, fabricante da impressora FUNMAT HT utilizada no experimento, apresentados na Tabela 10.

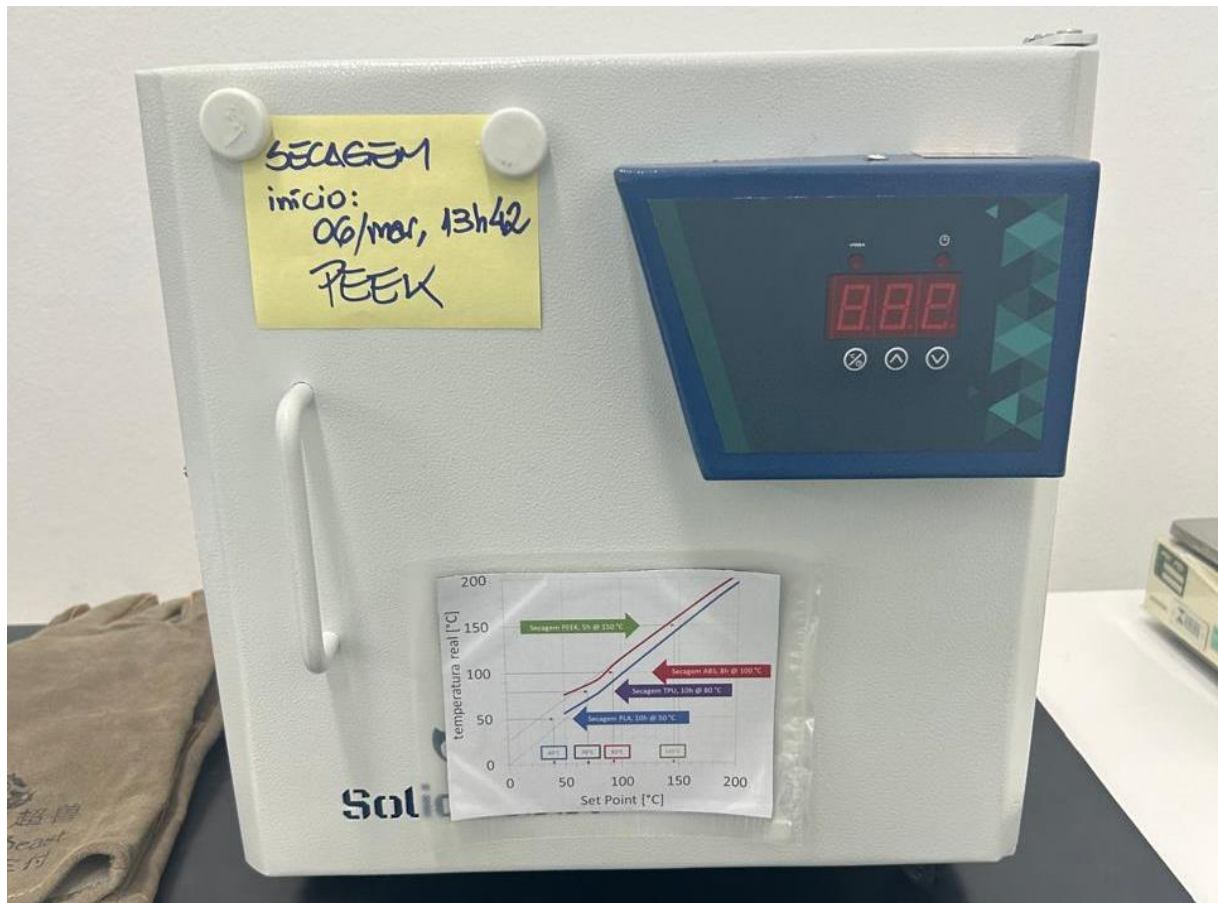
Tabela 10 – Parâmetros de impressão do PEEK para impressora FUNMAT HT.

Parâmetros de impressão do PEEK utilizando a FUNMAT HT	
Bico utilizado	Conjunto de bicos de alta temperatura
Temperatura do bico (°C)	400
Temperatura da mesa de impressão (°C)	130
Temperatura da câmara (°C)	90
Quatro lados fechados	Sim
Velocidade da ventoinha	50%
Espessura da camada (mm)	0,2
Velocidade de impressão (mm/s)	40

Fonte: INTAMSYS, 2022.

Para a realização do experimento, é crucial preservar a integridade do filamento, afastando-o da umidade antes e durante a impressão. Antes do início, é essencial reduzir a umidade residual dos filamentos para menos de 0,02%, evitando, assim, a ocorrência de extrusão espumosa devido à elevada pressão de vapor causada por traços de umidade em temperaturas de impressão elevadas. Com o intuito de prevenir problemas relacionados à umidade, o filamento INTAMSYS®PEEK foi submetido a um processo de secagem prévia a 150°C por 26 horas antes da impressão, para a secagem foi utilizada a estufa apresentada na Figura 33.

Figura 33 – Estufa utilizada para a secagem do filamento.



Fonte: Autor, 2024.

4.1.1 Manufatura dos corpos de prova de flexão

Para a manufatura dos corpos de prova de flexão, foi consultada a ASTM D790, que estabelece as diretrizes para o dimensionamento dos corpos de prova. Na Tabela 11 a seguir, tem-se as medidas de acordo com a norma mencionada.

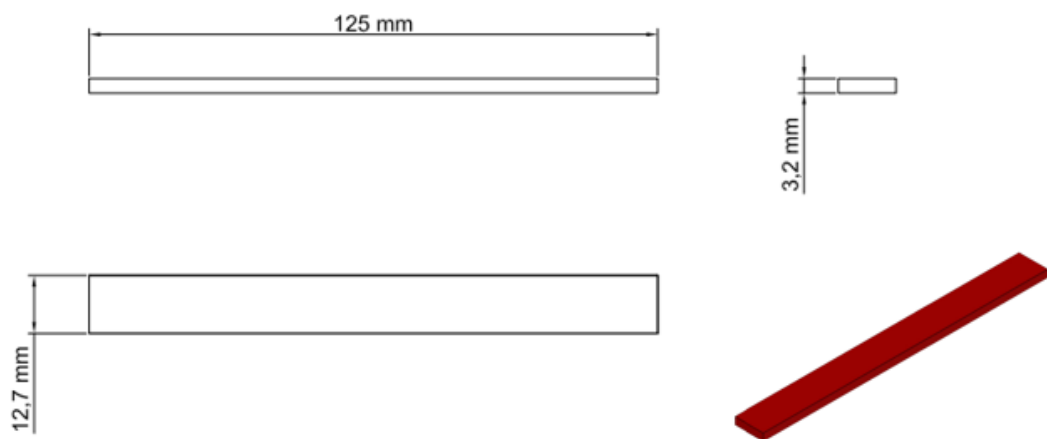
Tabela 11 - Dimensionamento dos corpos de prova de flexão (ASTM D-790).

Parâmetro	Medida Típica	Tolerância
Largura	12,7 mm	-
Comprimento	127 mm	± 2 mm
Espessura	3,2 mm	-
Distância entre apoios	50 mm	-

Fonte: ASTM D790.

Com base nestas especificações dimensionais, empregou-se a ferramenta de modelagem tridimensional Autodesk® AutoCAD® 2024 para a elaboração do desenho 3D do corpo de prova. Na Figura 34, são exibidas representações gráficas sob diferentes perspectivas e dimensões dos corpos de prova. Uma vez concluído o projeto tridimensional, procedeu-se à conversão do arquivo para o formato STL, viabilizando a subdivisão do corpo de prova em camadas finas, prontas para serem interpretadas e processadas por impressoras 3D.

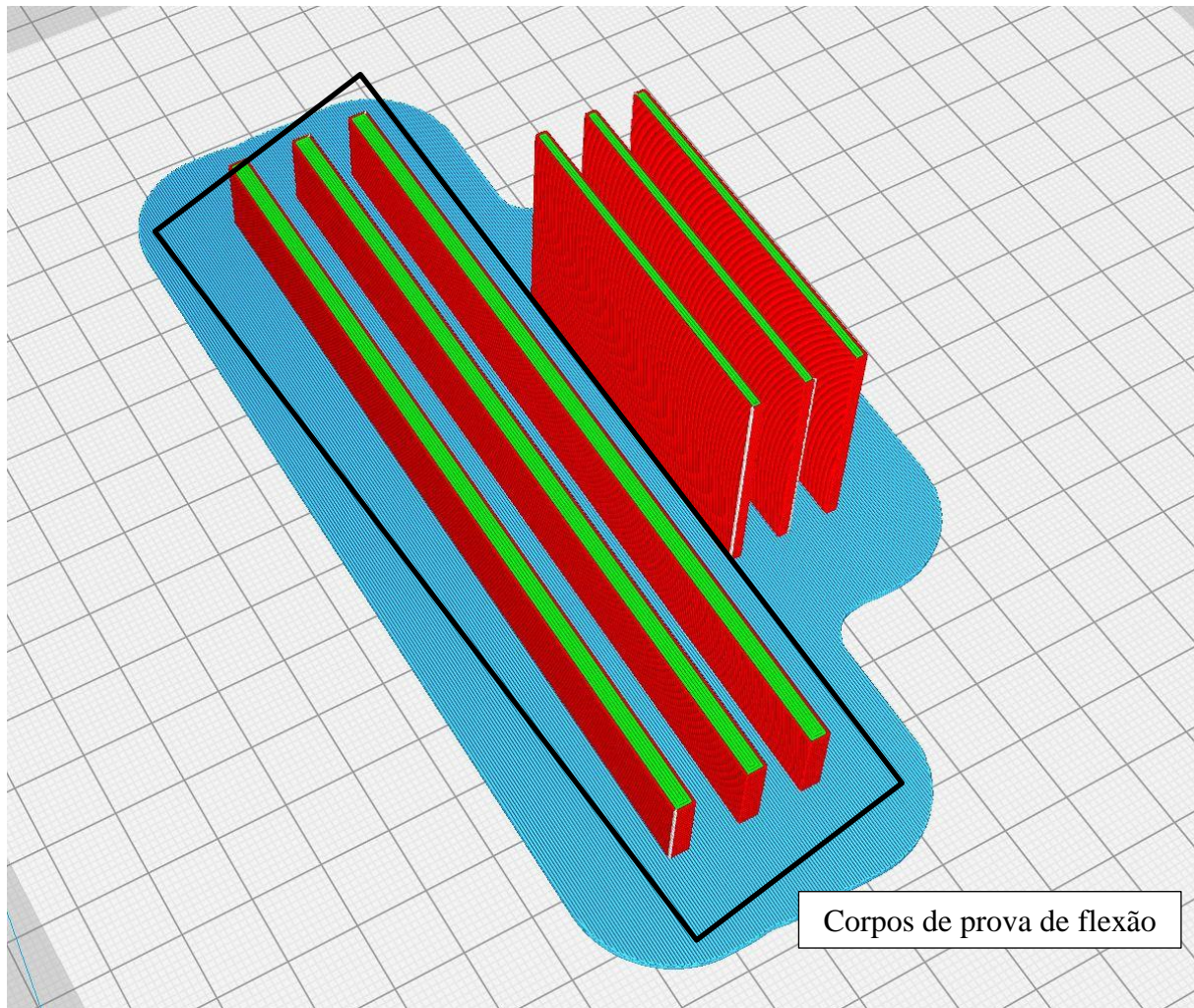
Figura 34– Vistas do corpo de prova de flexão.



Fonte: Autor, 2023.

O arquivo em formato STL foi então encaminhado ao software de fatiamento denominado Intamsuite, para a definição dos parâmetros de impressão e na conversão do modelo 3D em comandos compreensíveis pela impressora 3D. Na Figura 35 são apresentados os corpos de prova, no ambiente do software de fatiamento Intamsuite.

Figura 35 – Vistas dos corpos de prova de flexão no ambiente de fatiamento.



Fonte: Autor, 2023.

No ambiente de fatiamento, nota-se uma estrutura destacada em azul, chamada de Raft, que é responsável por melhorar a aderência da peça à plataforma de construção. Essa estrutura adicional serve como uma base sólida entre a plataforma e a peça, ajudando a evitar deformações e garantindo uma impressão mais estável e precisa.

Com o processo de fatiamento concluído, a pesquisa avançou para a etapa de impressão. Para assegurar a adesão apropriada dos corpos de prova à plataforma de impressão, optou-se pelo uso de um adesivo à base de nanopolímeros da marca Vision Miner (Figura 36). Antes da impressão, o adesivo foi aplicado na área desejada usando um pincel. As impressões foram realizadas de acordo com as orientações do fabricante tanto do filamento quanto da impressora.

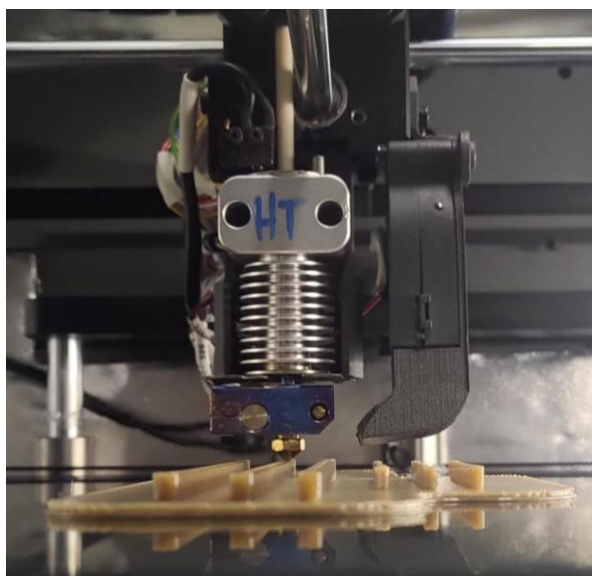
Figura 36 – Cola Vision Miner, aplicada durante o processo de impressão.



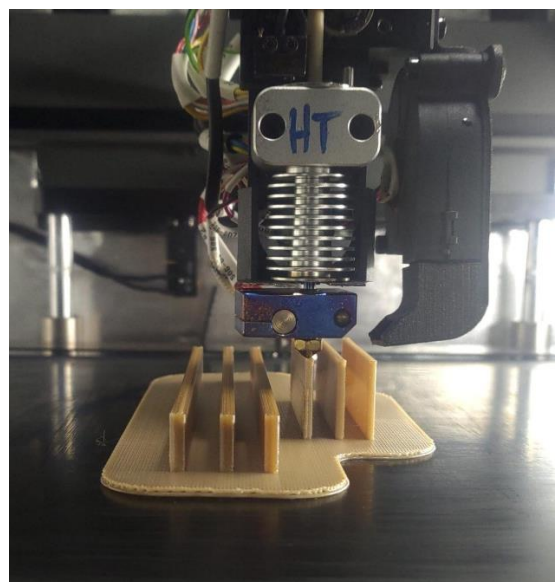
Fonte: Autor, 2024.

Na Figura 37, é possível observar a impressão dos corpos de prova em andamento, permitindo uma visualização clara do processo de Fabricação por Fusão e Filamento (FFF).

Figura 37 – (a) Estágio inicial de impressão dos corpos de prova: (b) Estágio final de impressão dos corpos de prova.



(a)

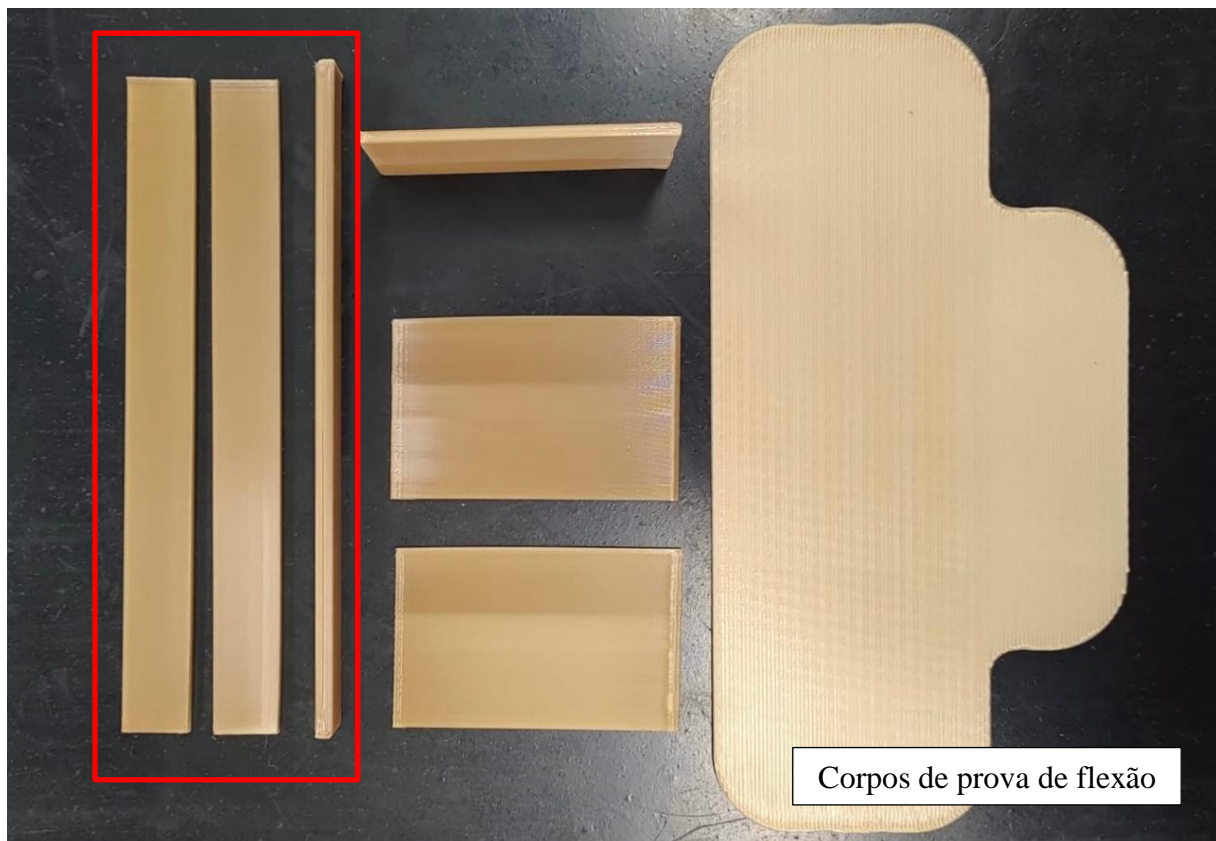


(b)

Fonte: Autor, 2024.

Após o término da impressão, antes da plataforma esfriar, foi realizada a remoção dos corpos de prova, que ocorreu de forma facilitada. Eventuais resíduos remanescentes foram prontamente eliminados com o auxílio de um pano úmido, visando manter a superfície de impressão em condições ideais para futuros usos. Os resultados desta etapa estão apresentados na Figura 38, que exhibe os corpos de prova impressos.

Figura 38– Corpo de prova de flexão impressos em PEEK.



Fonte: Autor, 2024.

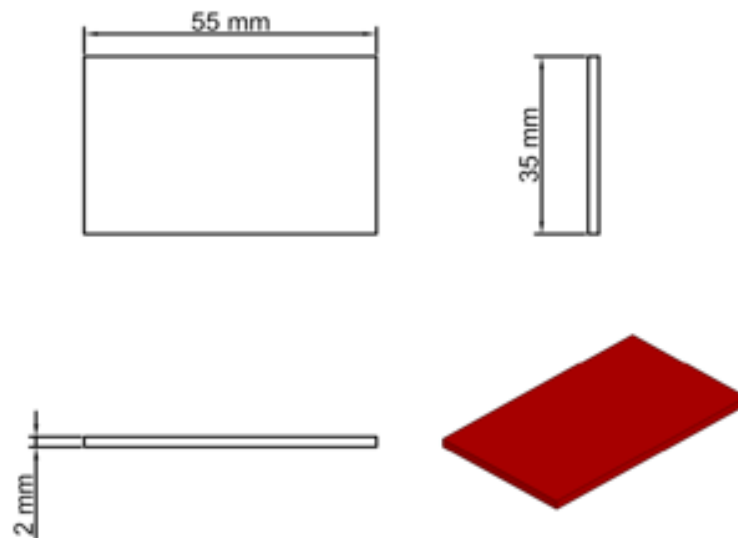
No total, foram impressos seis corpos de prova de flexão, organizados em duas triplicatas. Todas as seis amostras serão ensaiadas, sendo que três delas permanecerão na condição impressa, enquanto as outras três serão submetidas a um tratamento térmico.

4.1.2 Manufatura dos corpos de prova de DRX.

Para a fabricação dos corpos de prova no ensaio de DRX, as dimensões das chapas utilizadas como suporte de amostras no difratômetro de raios-X Shimadzu XRD-7000 foram

adotadas como referência. Com base nessas dimensões, utilizou-se a ferramenta de modelagem tridimensional Autodesk® AutoCAD® 2024 para criar o desenho 3D dos corpos de prova. A Figura 39 apresenta representações gráficas sob diferentes perspectivas e dimensões dos corpos de prova. Após a conclusão do projeto tridimensional, o arquivo foi convertido para o formato STL, permitindo a subdivisão do corpo de prova em camadas finas, prontas para interpretação e processamento por impressoras 3D.

Figura 39 – Vistas dos corpos de prova do ensaio de DRX.



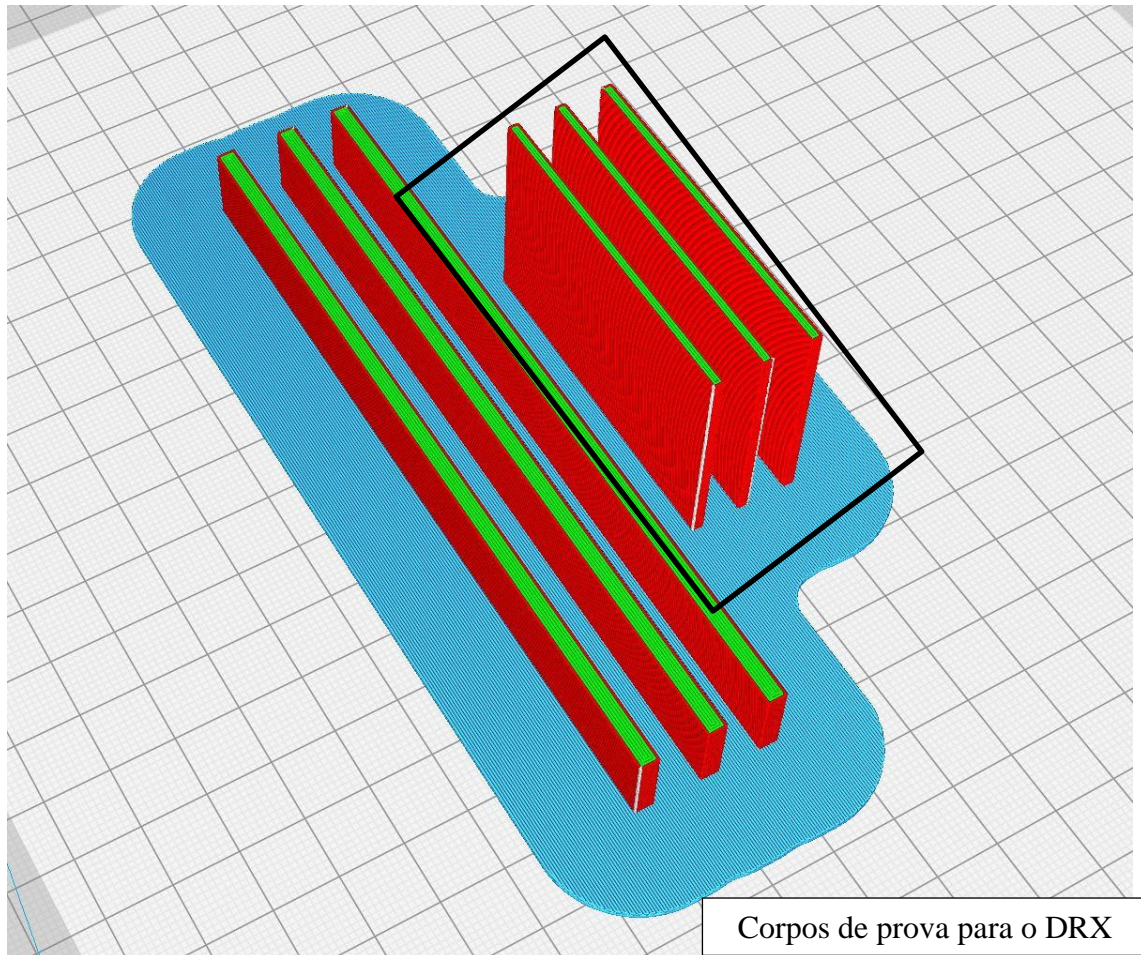
Fonte: Autor, 2023.

O arquivo em formato STL foi então encaminhado ao software de fatiamento denominado Intamsuite, para a definição dos parâmetros de impressão e na conversão do modelo 3D em comandos compreensíveis pela impressora 3D. Na Figura 40 é possível observar os corpos de prova no ambiente do software de fatiamento.

Após a conclusão do processo de fatiamento, o estudo progrediu para a fase de impressão, utilizando a cola de alta temperatura da marca Vision Miner, da mesma forma como foi feito para a confecção dos corpos de prova de flexão. Os resultados desta etapa estão disponíveis na Figura 41, onde os corpos de prova impressos são apresentados.

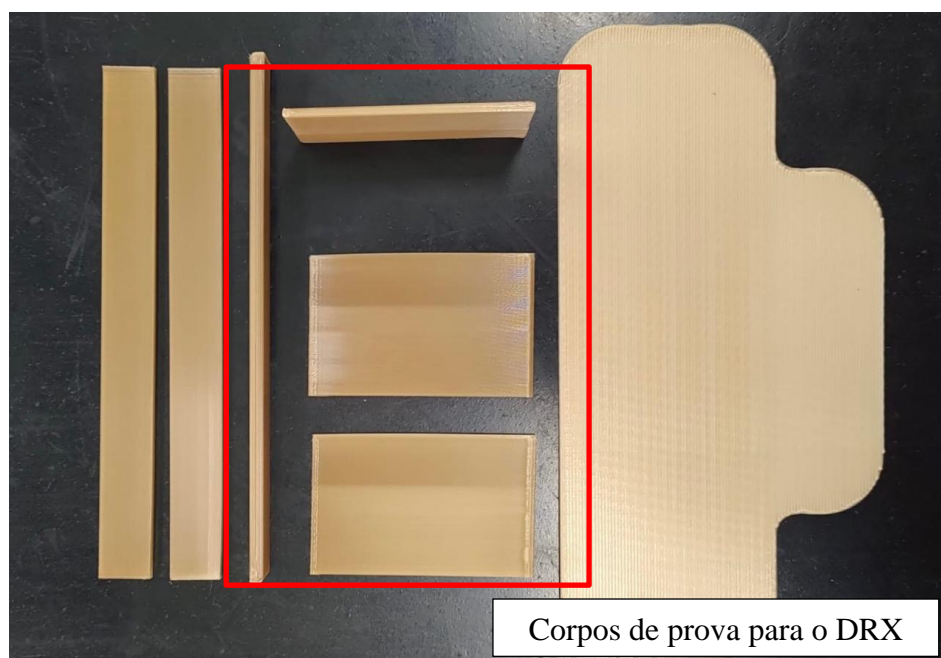
Foram impressos seis corpos de prova para a realização do DRX, organizados em duas triplicatas. Todas as seis amostras serão ensaiadas, sendo que três delas permanecerão na condição impressa, enquanto as outras três serão submetidas a um tratamento térmico.

Figura 40– Corpos de prova do ensaio de DRX no ambiente de fatiamento.



Fonte: Autor, 2024.

Figura 41 – Corpos de prova do ensaio de DRX impressos em PEEK.



Fonte: Autor, 2024.

Após a conclusão da impressão dos doze corpos de prova, estes foram cuidadosamente reconhecidos e numerados de acordo com um sistema de identificação padronizado, a fim de garantir a rastreabilidade e a consistência dos resultados ao longo do experimento. Em seguida, os corpos de prova foram medidos com o auxílio de um paquímetro. Após a etapa de medição, três corpos de prova de flexão e três corpos de prova para o DRX foram submetidos a um processo de tratamento térmico com o objetivo de induzir a cristalização do material.

4.2 TRATAMENTO TÉRMICO DOS CORPOS DE PROVA

Para realizar o tratamento térmico dos corpos de prova, uma triplicata de cada tipo (flexão e DRX) foi submetida a esse processo. Os moldes de ABS utilizados para o recozimento foram fabricados conforme as especificações detalhadas no Apêndice A deste trabalho, desempenhando um papel crucial na fabricação das caixas de gesso que foram utilizadas para acondicionar os corpos durante esta etapa.

O processo de fabricação dos moldes de gesso começou com a preparação dos moldes de ABS, os quais foram revestidos com uma camada de filme plástico para evitar vazamentos (Figura 42). Em seguida, o pó de gesso foi misturado com água na proporção de duas partes de gesso para uma parte de água (proporção de 2:1, em massa). Para garantir a precisão da medida, utilizou-se uma balança semi-analítica. Após a adição da água, foi crucial agitar continuamente a mistura por cerca de 5 minutos para garantir a correta formação da suspensão de gesso.

Figura 42 – Moldes de ABS envoltos de plástico filme.



Fonte: Autor, 2024.

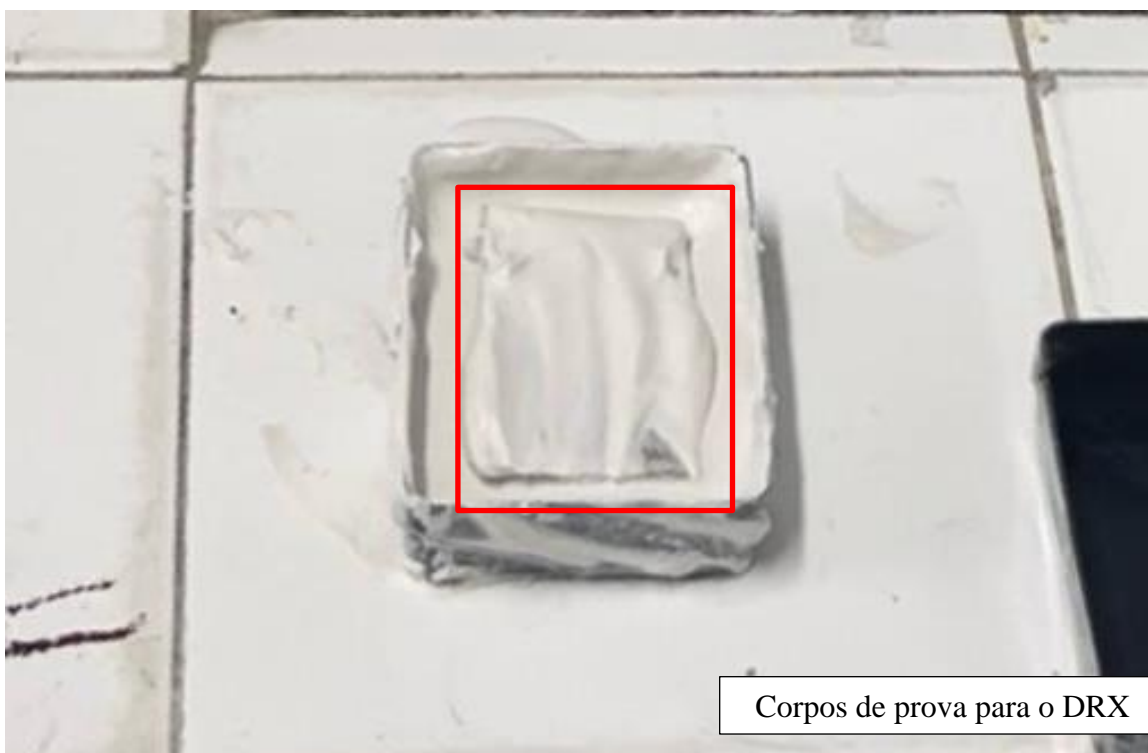
Com a suspensão de gesso preparada, uma fina camada foi vertida nos moldes de ABS, atingindo uma altura aproximada de 10 mm, conforme mostrado na Figura 43. Os corpos de prova foram então cuidadosamente imersos na suspensão para evitar a formação de possíveis bolsões de ar, durante seu posicionamento, e o corpo de prova foi posicionado de maneira centralizada na camada de 10 mm conforme a figura 44, e os moldes foram preenchidos até o topo com a suspensão de gesso. Este procedimento foi repetido para cada corpo de prova destinado ao processo de recozimento, e eles foram deixados em temperatura ambiente por cerca de 38 horas para que a suspensão pudesse endurecer.

Figura 43 – Moldes de ABS com primeira camada de gesso.



Fonte: Autor, 2024.

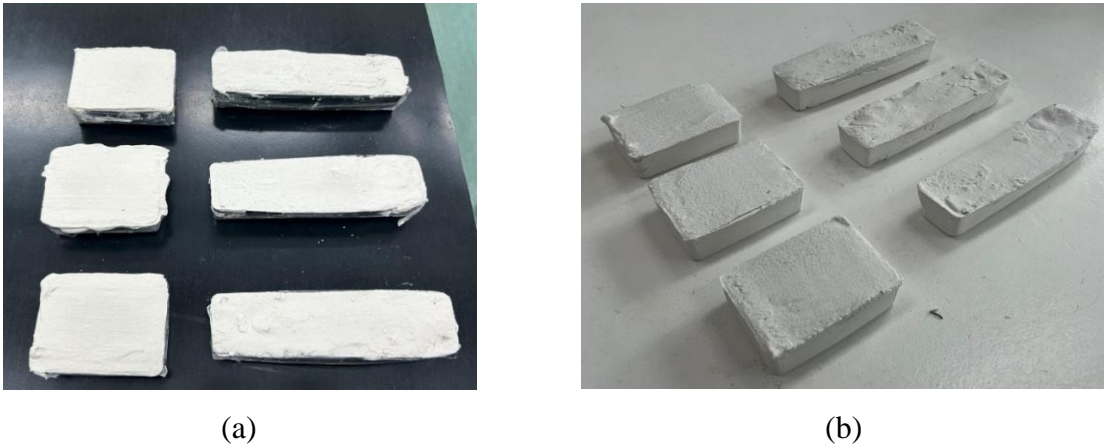
Figura 44 – Corpo de prova centralizado no molde.



Fonte: Autor, 2024.

Após o período de 38 horas, foi realizado a remoção dos moldes de ABS e do plástico filme, conforme ilustrado na Figura 45. Os corpos de prova, envolvidos pelos moldes de gesso, foram então encaminhados ao forno mufla, disponibilizado pelo Departamento de Engenharia Química do Centro Universitário FEI. O forno mufla pode ser observado na Figura 46.

Figura 45 – (a) Gesso no molde de ABS; (b) Gesso removido dos moldes de ABS.



Fonte: Autor, 2024.

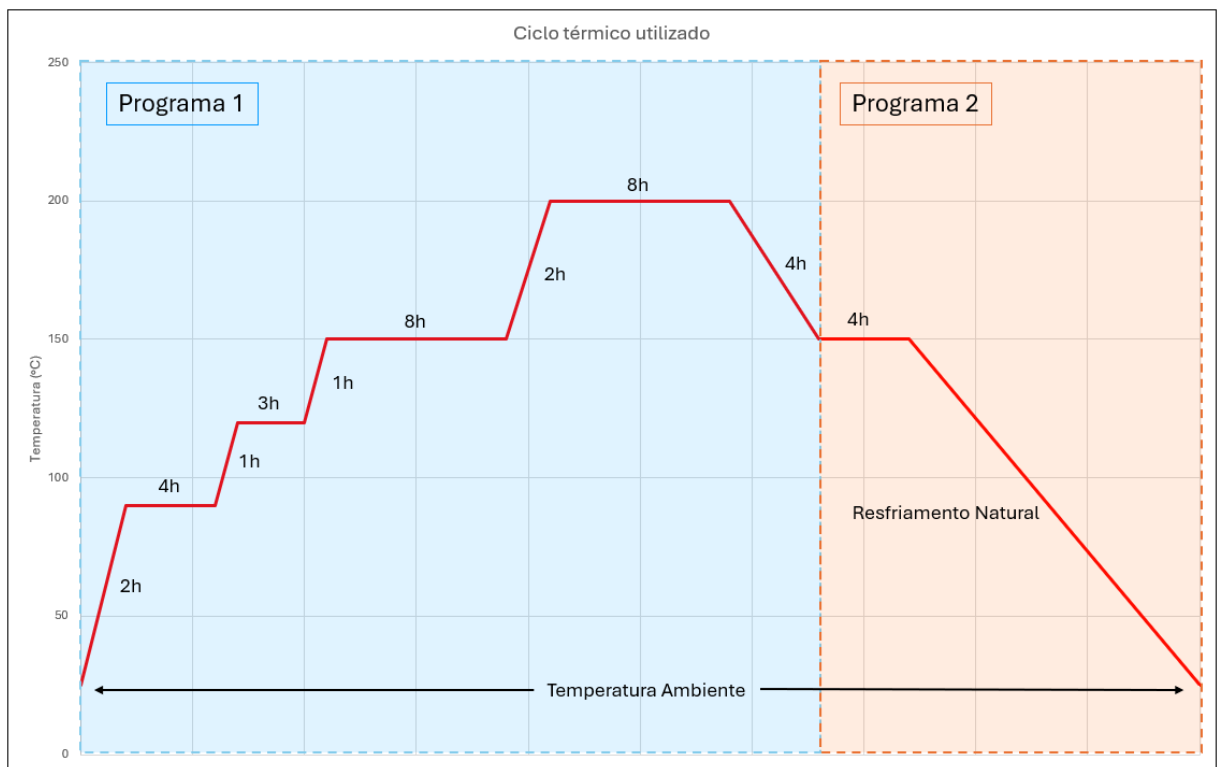
Figura 46 - Forno mufla utilizado no tratamento térmico.



Fonte: Autor, 2024.

Foram criados dois programas específicos no forno para executar o ciclo térmico, pois o equipamento não conseguia lidar com todas as rampas de temperatura recomendadas pelo fabricante do filamento de PEEK. A Figura 47 ilustra os programas de ciclo térmico desenvolvidos para o tratamento dos corpos de prova, detalhando as rampas de temperatura e os tempos correspondentes utilizados. Na Figura 48, é apresentado o posicionamento dos moldes de gesso no forno mufla.

Figura 47 – Ciclo térmico utilizado no forno mufla.



Fonte: Autor, 2024.

Figura 48 - Moldes de gesso dispostos no forno mufla.



Fonte: Autor, 2024.

Após o processo de recozimento, os moldes de gesso foram retirados do forno mufla e imersos em um recipiente contendo água, conforme ilustrado na Figura 49. O contato com a água fez com que o gesso sólido amolecesse e começasse a se desfazer, liberando os corpos de prova impressos em PEEK, facilitando sua remoção. Posteriormente, os corpos de prova foram lavados em água corrente para remover quaisquer resíduos de gesso.

Figura 49 – Remoção dos corpos de prova.



Fonte: Autor, 2024.

Após a limpeza dos corpos de prova, o estudo progrediu para a etapa de mensuração da cristalinidade tanto das amostras recozidas quanto das amostras separadas após a impressão.

4.3 MENSURAÇÃO DO GRAU CRISTALINIDADE DOS CORPOS DE PROVA

A determinação do grau de cristalinidade dos corpos de prova foi realizada por meio de duas técnicas complementares: difração de raios-X (DRX) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Essas técnicas foram aplicadas tanto nos corpos de prova recozidos quanto nos corpos de prova que não foram submetidos ao tratamento térmico após a impressão.

4.3.1 Mensuração da cristalinidade por DRX.

A avaliação da cristalinidade por meio de difração de raios-X (DRX) foi conduzida utilizando um difratômetro de raios-X Shimadzu XRD-7000, conforme ilustrado na Figura 50. Este equipamento foi cedido pelo Laboratório de Materiais do Centro Universitário FEI.

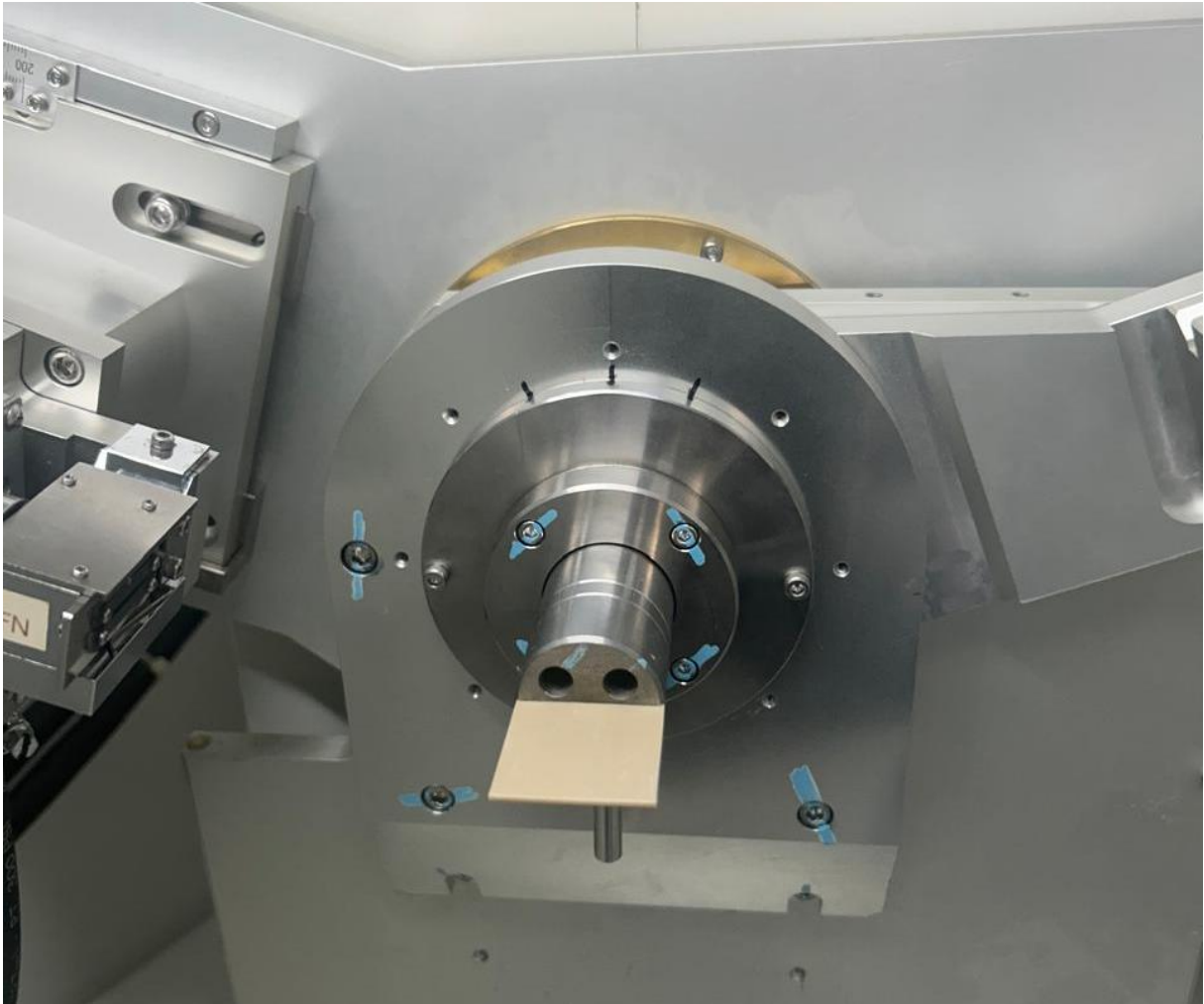
Figura 50- Difratômetro de raios-X Shimadzu XRD-7000.



Fonte: Autor, 2024.

Para os ensaios de DRX, foram empregados os seguintes parâmetros: variação do ângulo de varredura de 5° a 40° , com uma velocidade de varredura de 1° por minuto, com passos de $0,02^\circ$, corrente de 30 mA e tensão de 40 kV. O ensaio foi realizado utilizando um tubo emissor de raios-X característico de cobre. Após configurar adequadamente o equipamento, os corpos de prova foram fixados no difratômetro, conforme demonstrado na Figura 51.

Figura 51 – Corpo de prova fixado no difratômetro de raios-X Shimadzu XRD-7000.



Fonte: Autor, 2024.

Os dados foram adquiridos pelo software do equipamento e salvos em arquivos com extensão “. RAW”. Utilizando a ferramenta "crystallinity" do software, foi possível determinar as cristalinidades das amostras. O software realiza a correção de Lorentz nos dados e calcula a porcentagem de cristalinidade do corpo de prova ensaiado.

4.3.2 Mensuração da cristalinidade por DSC.

A análise por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foi conduzida utilizando um calorímetro TA Q20, conforme ilustrado na Figura 52. Este equipamento foi cedido pelo Laboratório de Materiais do Centro Universitário FEI.

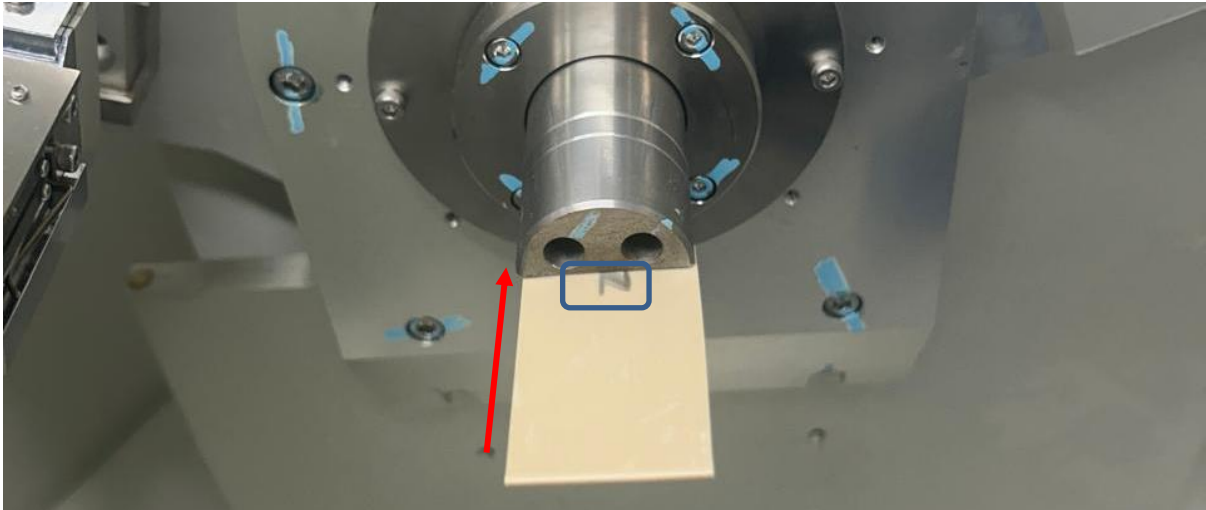
Figura 52– Calorímetro TA Q20.



Fonte: Autor, 2024.

Para conduzir os ensaios de DSC neste estudo, os corpos de prova anteriormente utilizados nos testes de DRX foram empregados, garantindo a uniformidade nos materiais analisados. Para garantir a precisão na análise das localizações dos corpos de prova durante o ensaio de DRX, todas as amostras foram posicionadas conforme indicado na Figura 53. Cada amostra foi disposta de forma que seu número de identificação estivesse visível e orientado na direção do equipamento.

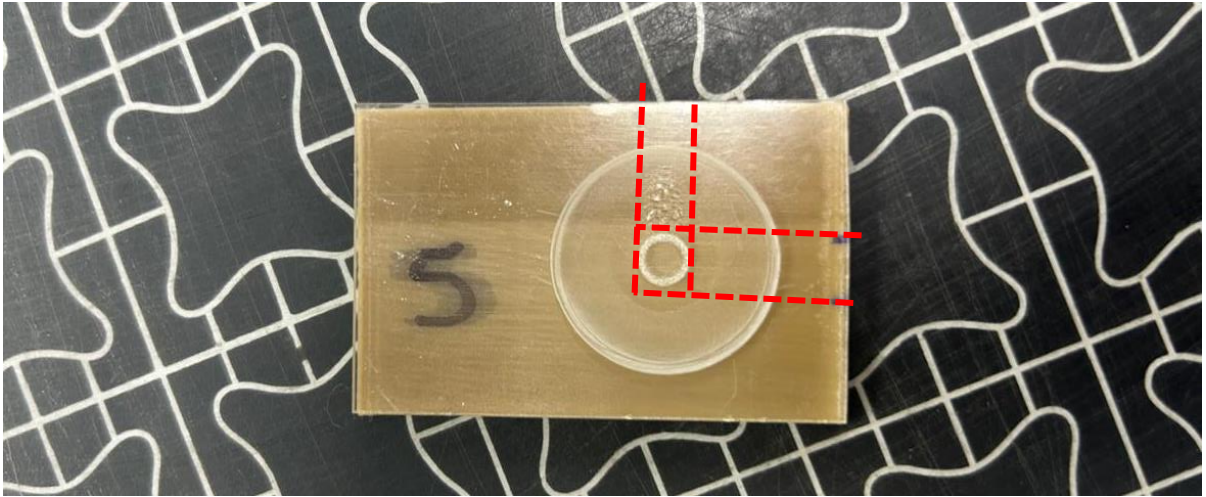
Figura 53– Posicionamento dos corpos de prova no DRX.



Fonte: Autor, 2024.

Ao término do ensaio de DRX, as amostras foram colocadas sobre uma placa de acrílico, frequentemente usada como suporte para amostras durante o teste, como ilustrado na Figura 54 abaixo. Utilizando uma caneta esferográfica, foram realizadas marcações para guiar o corte durante a preparação para o DSC. Duas amostras foram analisadas em sua condição tratada termicamente, enquanto outras duas foram examinadas na condição impressa.

Figura 54 - Marcação para a realização do corte.



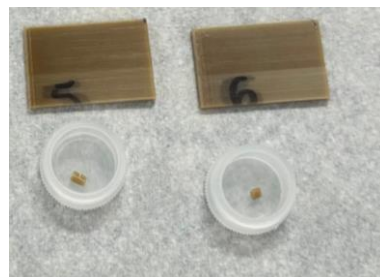
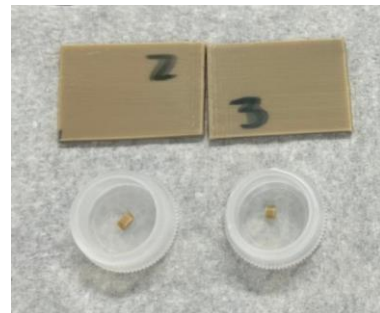
Fonte: Autor, 2024.

As amostras foram então cuidadosamente cortadas com o auxílio de uma guilhotina mostrada na Figura 55 (a), seguindo as marcações previamente feitas. No entanto, as dimensões iniciais das amostras resultaram em peças excessivamente grandes, impedindo sua acomodação nos cadinhos de alumínio. Foi necessário reduzi-las individualmente com o auxílio de um alicate de corte, garantindo precisão e identificação adequada, conforme detalhado na Figura 53 (b).

Figura 55– (a) Guilhotina utilizada; (b) Amostras cortadas e separadas.



(a)



(b)

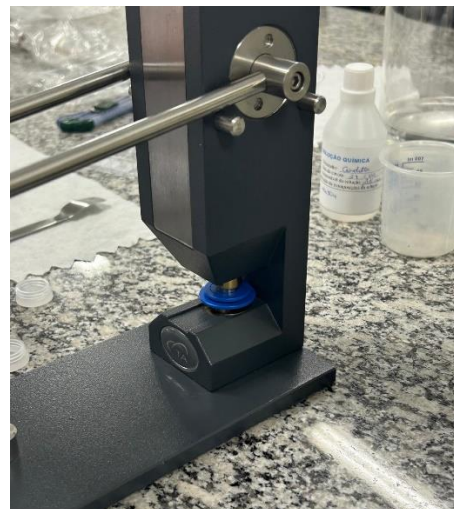
Fonte: Autor, 2024.

Em seguida, cada amostra foi pesada utilizando uma balança analítica e alocada nos respectivos cadinhos de alumínio, conforme demonstrado na Figura 56 (a). Os pesos das amostras estão detalhados na Tabela 12. Estes cadinhos foram então colocados no equipamento Tzero Press para o fechamento manual, conforme ilustrado na Figura 56 (b). É importante ressaltar que as tampas dos cadinhos foram perfuradas para permitir a eliminação da umidade durante o ensaio.

Figura 56 – (a) Amostra no cadinho de alumínio; (b) Fechamento do cadinho.



(a)



(b)

Fonte: Autor, 2024.

Tabela 12– Massa a ser analisada dos corpos de prova.

Corpo de prova	Massa (g)
Amostra 2	0,015
Amostra 3	0,010
Amostra 5	0,015
Amostra 6	0,011

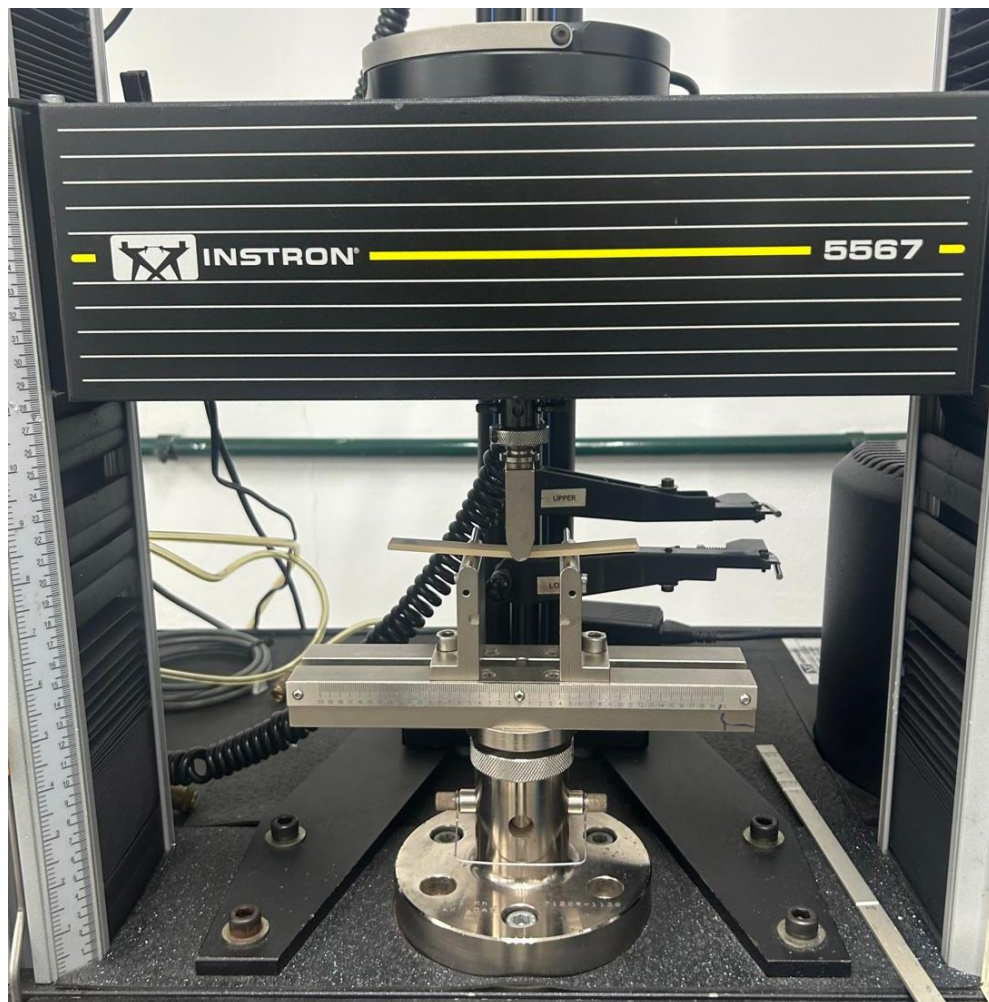
Fonte: Autor, 2024.

Os parâmetros operacionais para os ensaios de DSC foram definidos com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e uma faixa de temperatura entre 25°C e 400°C. Os dados obtidos foram coletados e processados através do software integrado ao equipamento, possibilitando uma análise detalhada das transições térmicas, tais como cristalização, fusão, transições de fase e relaxamentos térmicos.

4.4 ANÁLISE DE PROPRIEDADES MECÂNICAS POR ENSAIO DE FLEXÃO

Para a avaliação das propriedades mecânicas dos corpos de prova, foi conduzido ensaio de flexão em três pontos, conforme especificado pela norma ASTM D-790. O objetivo era determinar tanto o módulo de elasticidade quanto o limite de escoamento das amostras. O equipamento utilizado para os ensaios foi uma máquina universal de ensaios Instron 5567, como mostrada na Figura 57. Este equipamento foi cedido pelo Laboratório de Materiais do Centro Universitário FEI.

Figura 57– Máquina de ensaios universais Instron 5567.



Fonte: Autor, 2024.

Durante o ensaio, a taxa de avanço foi mantida em 1,30 mm/min, proporcionando uma avaliação precisa da deformação sob carga. O espaçamento entre os apoios foi padronizado em 50 mm para garantir condições consistentes ao longo do ensaio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo destina-se à apresentação e análise dos resultados obtidos por meio dos procedimentos e experimentos conduzidos.

5.1 MEDIÇÕES DE COMPRIMENTO, LARGURA E ESPESSURA

Os corpos de prova de flexão e para o DRX foram medidos logo após a impressão. Suas dimensões, em milímetros, estão dispostas nas Tabelas 13 e 14, respectivamente. Nota-se que os corpos de prova apresentaram variações dimensionais em comparação ao desenho teórico.

Os corpos de prova de flexão tiveram uma média de largura de 12,67 mm ($\pm 0,13$ mm), comprimento de 125,12 mm ($\pm 0,04$ mm) e espessura de 3,27 mm ($\pm 0,04$ mm). Já os corpos de prova para DRX apresentaram uma média de largura de 33,87 mm ($\pm 3,77$ mm), comprimento de 55,05 mm ($\pm 0,07$ mm) e espessura de 2,05 mm ($\pm 0,02$ mm).

Tabela 13 - Medidas dos corpos de prova de flexão após a impressão.

Corpo de prova	Largura (mm)	Comprimento (mm)	Espessura (mm)
A	12,53	125,15	3,20
B	12,57	125,07	3,27
C	12,53	125,17	3,27
D	12,80	125,14	3,30
E	12,84	125,09	3,31
F	12,78	125,07	3,30
Média	12,67	125,12	3,27
Desvio padrão	0,13	0,04	0,04
Especificado	12,70	125,00	3,20

Fonte: Autor, 2024.

Tabela 14 - Medidas dos corpos de prova para DRX após a impressão.

Corpo de prova	Largura (mm)	Comprimento (mm)	Espessura (mm)
1	34,90	54,93	2,01
2	34,60	55,06	2,05
3	25,11	55,03	2,07
4	35,20	55,09	2,03
5	35,19	55,14	2,06
6	35,21	55,06	2,06
Média	33,87	55,05	2,05
Desvio padrão	3,77	0,07	0,02
Especificado	35,00	55,00	2,00

Fonte: Autor, 2024.

Após o recozimento das triplicatas dos corpos de prova de flexão, elas foram novamente medidas, e suas dimensões estão registradas na Tabela 15. Com essas medidas coletadas, foi possível fazer a comparação das dimensões antes e após o recozimento (Tabela 16).

Nota-se que após o recozimento, as amostras apresentaram uma redução na largura e na espessura, enquanto o comprimento aumentou. O recozimento em gesso parece afetar mais a espessura e a largura das amostras, com a espessura do corpo de prova B mostrando a maior variação percentual negativa (-3,36%). Em contraste, o comprimento aumentou em todas as amostras, com o corpo de prova B exibindo a maior variação percentual positiva (+1,62%). Esses resultados indicam que o recozimento utilizando gesso causa uma redução principalmente na largura e na espessura das amostras, enquanto o comprimento tende a aumentar.

Tabela 15 - Medidas dos corpos de prova de flexão após o recozimento.

Corpo de prova após o recozimento	Largura (mm)	Comprimento (mm)	Espessura (mm)
Teórico	12,70	125,00	3,20
1	12,41	127,00	3,18
2	12,38	127,10	3,16
3	12,38	126,12	3,21

Fonte: Autor, 2024.

Tabela 16 – Comparação das Dimensões Antes e Após o Recozimento.

Corpo de prova	Medida	Após a impressão	Após o Recozimento	Varição (mm)	Varição (%)
A	Largura	12,53	12,41	-0,12	-0,96%
	Comprimento	125,15	127,00	+1,85	+1,48%
	Espessura	3,20	3,18	-0,02	-0,63%
B	Largura	12,57	12,38	-0,19	-1,51%
	Comprimento	125,07	127,10	+2,03	+1,62%
	Espessura	3,27	3,16	-0,11	-3,36%
C	Largura	12,53	12,38	-0,15	-1,20%
	Comprimento	125,17	126,12	+0,95	+0,76%
	Espessura	3,27	3,21	-0,06	-1,83%

Fonte: Autor, 2024.

Ao analisar a variação de volume dos corpos de prova após o processo de recozimento, constatou-se que o corpo de prova A apresentou uma variação de -0,11%, o corpo de prova B mostrou uma variação de -3,25%, enquanto o corpo de prova C registrou uma variação de -2,27%. Esses resultados evidenciam uma redução no volume de todos os corpos de prova após o recozimento, provavelmente devido a alterações de cristalinidade, que serão comentadas nos próximos itens.

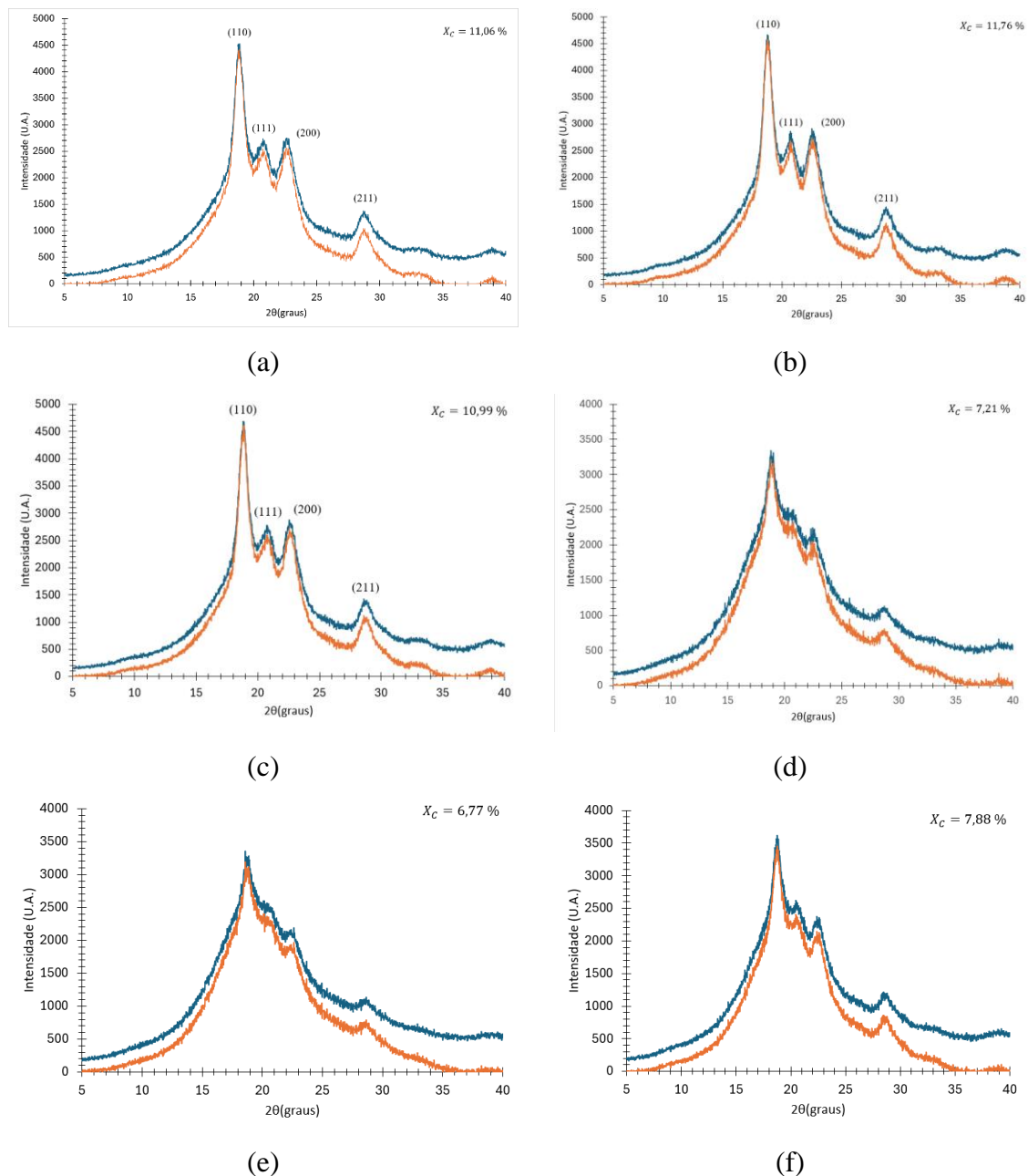
5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

A análise de Difração de Raios-X (DRX) foi realizada em seis amostras de PEEK, divididas em dois grupos distintos: três amostras recozidas (1, 2, 3) e três amostras como impressas (4, 5, 6). As curvas de DRX obtidas para cada amostra são apresentadas na Figura 58.

Nas amostras como impressas, os picos de difração indicam um grau de cristalinidade moderado. As intensidades e as posições dos picos sugerem uma estrutura parcialmente cristalina, característica do PEEK processado por impressão 3D. Utilizando o software do equipamento de DRX, a porcentagem de cristalinidade foi calculada a partir das áreas dos picos e a correção de Lorentz (curvas laranjas da Figura 58). Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 17.

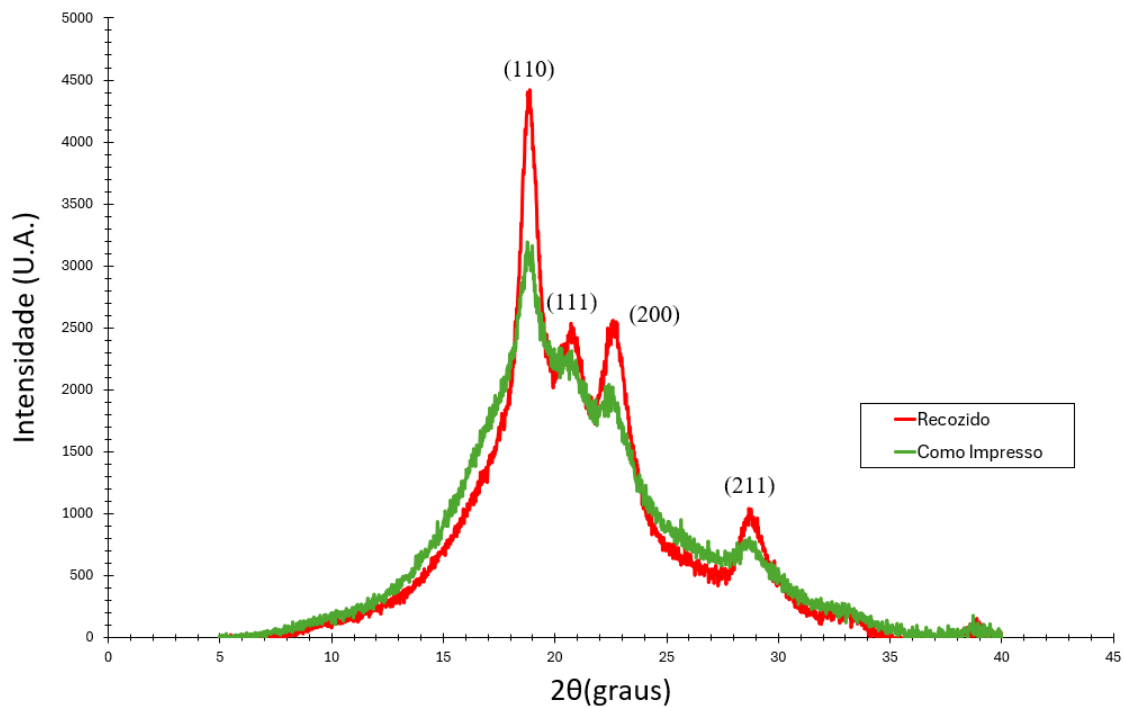
Nas amostras submetidas ao recozimento, como pode ser observado na Figura 59, os picos de difração apresentam intensidades mais acentuadas e definidas, indicando um aumento na cristalinidade do material. Nota-se que as amostras não recozidas tiveram os mesmos picos, porém menos acentuados. O processo de recozimento promoveu a reorganização das cadeias poliméricas, resultando em uma estrutura cristalina mais pronunciada. A porcentagem de cristalinidade para este grupo, também calculada pelo software do equipamento, está apresentada na Tabela 17.

Figura 58 – (a), (b) e (c) Amostras recozidas; (d), (e) e (f) Amostras como impressas.



Fonte: Autor, 2024.

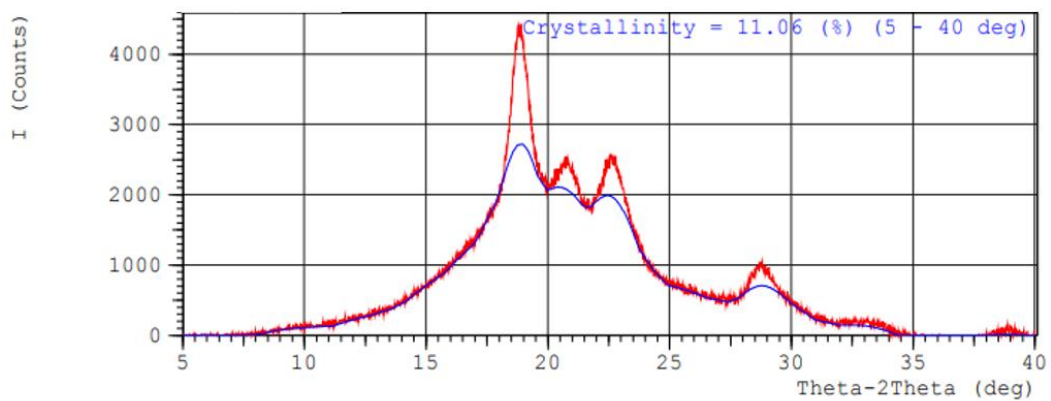
Figura 59 - Comparação dos picos de difração da amostra tratada e a amostra não tratada termicamente.



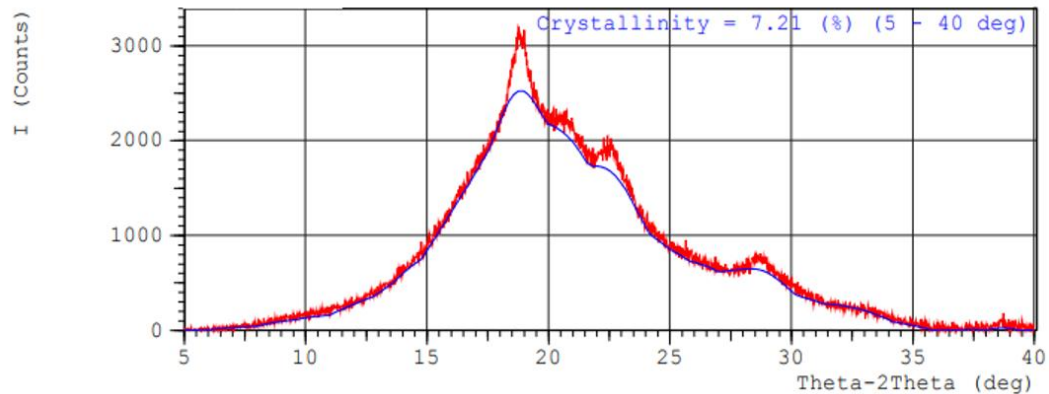
Fonte: Autor, 2024.

Na Figura 60 estão os difratogramas de raios X, com o halo amorfo definido automaticamente pelo software do equipamento. A Figura 60 (a) apresenta a amostra tratada termicamente, enquanto a Figura 60 (b) apresenta a amostra analisada na condição de como impressa.

Figura 60 – Definição do halo amorfo pelo software do equipamento, (a) Amostra tratadas termicamente; (b) Amostra impressa.



(a)



(b)

Fonte: Autor, 2024.

Tabela 17- Porcentagens de Cristalinidade das Amostras de PEEK mensuradas por DRX.

Amostra	Condição	Cristalinidade (%)
Amostra 1	Recozido	11,06
Amostra 2	Recozido	11,76
Amostra 3	Recozido	10,99
Amostra 4	Como Impresso	7,21
Amostra 5	Como Impresso	6,77
Amostra 6	Como Impresso	7,88

Fonte: Autor, 2024.

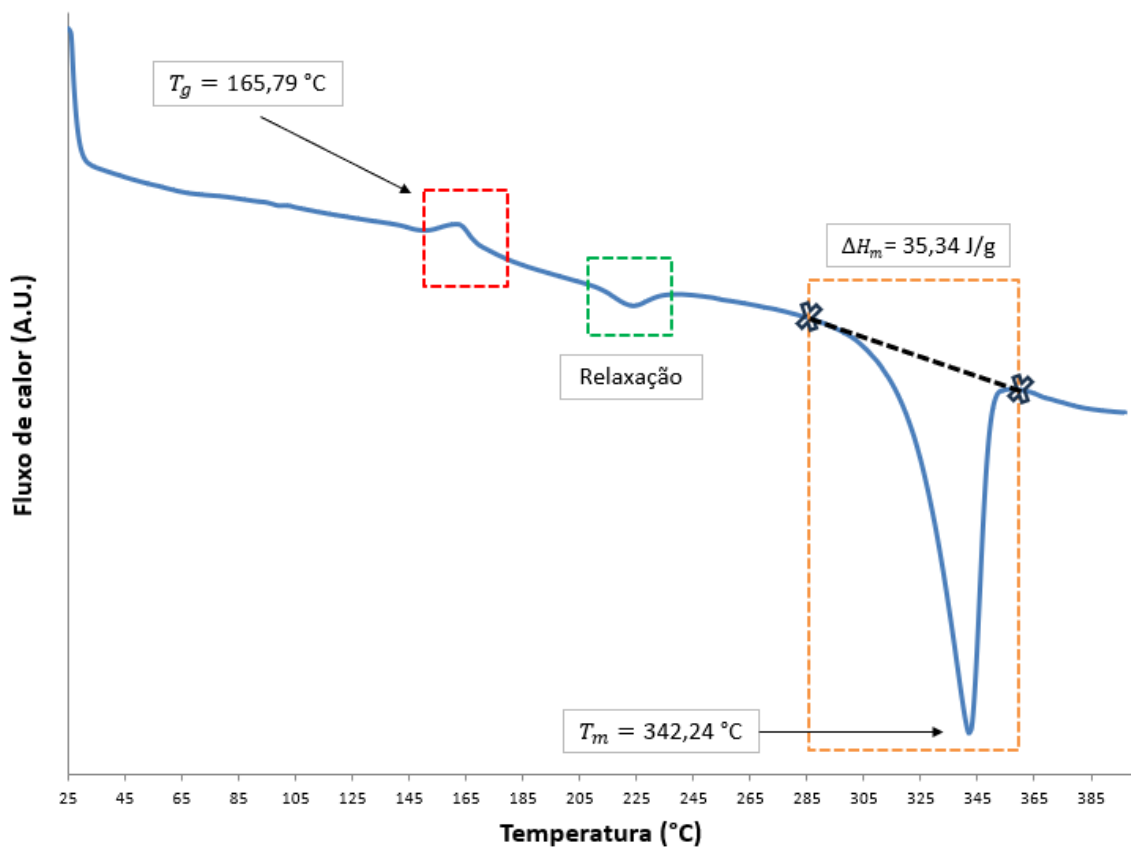
Para uma compreensão mais aprofundada, foram calculados as médias e os desvios padrão da cristalinidade para ambos os grupos de amostras. As amostras como impressas apresentaram uma média de cristalinidade de 7,3% com um desvio padrão de 0,6%, enquanto as amostras recozidas apresentaram uma média de cristalinidade de 11,3% com um desvio padrão de 0,4%. Os resultados obtidos estão de acordo com a literatura, que relata o aumento da cristalinidade em polímeros semicristalinos submetidos a processos de recozimento.

5.3 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

Nas Figuras 61 e 62 são apresentadas as curvas obtidas durante o ensaio de DSC para as duas amostras de PEEK submetidas ao tratamento térmico. No retângulo vermelho, observa-se o pico característico da temperatura de transição vítrea (T_g), que indica a temperatura na qual

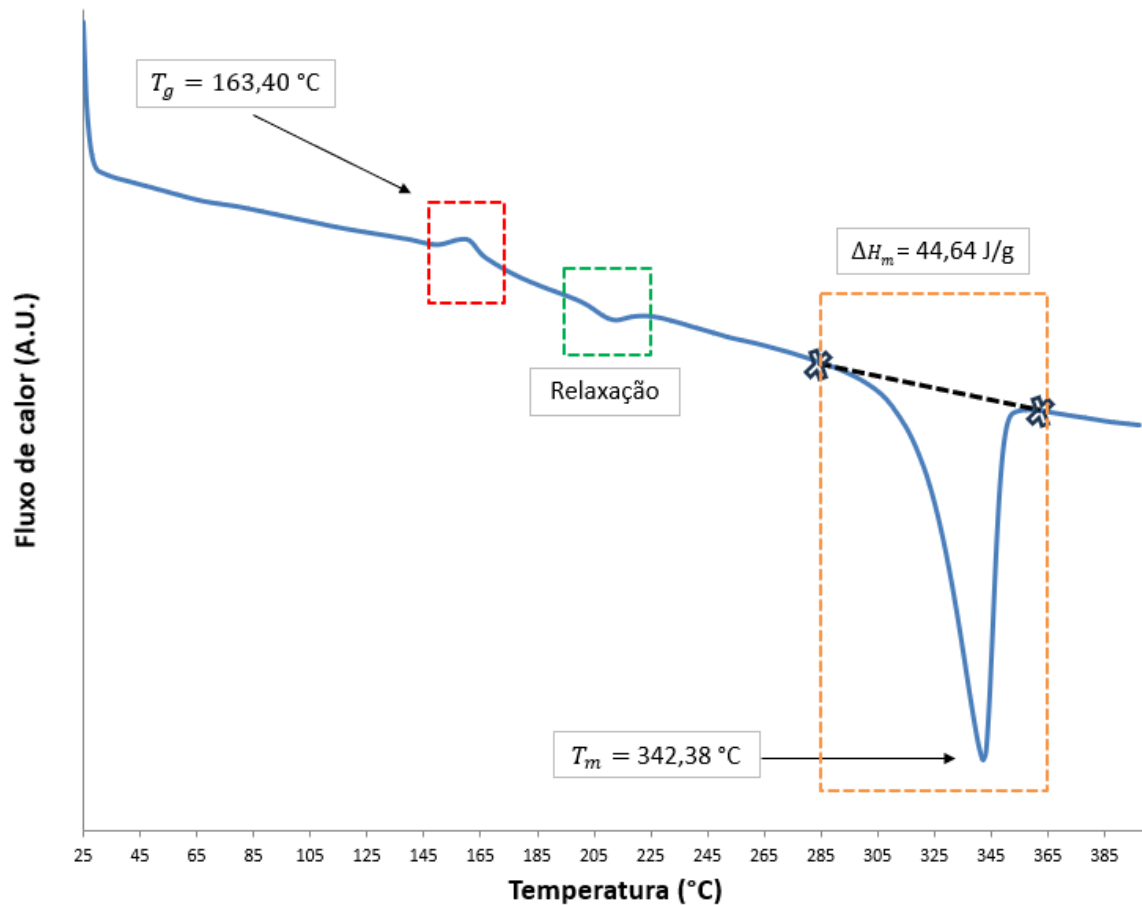
o material transita de um estado vítreo, onde as cadeias poliméricas estão em uma configuração rígida, para um estado com maior mobilidade molecular. No retângulo verde, identifica-se uma relaxação na curva, representando a liberação de tensões internas no material devido à reorientação das cadeias poliméricas, permitindo que o material atinja um estado energeticamente mais estável. No retângulo laranja, é possível identificar a temperatura de fusão (T_m), onde ocorre a transição do estado sólido cristalino para o estado líquido. O pico de fusão está associado à entalpia de fusão (ΔH_m), que será utilizada para calcular a porcentagem de cristalinidade.

Figura 61 – Curva DSC para Amostra 2 de PEEK tratada termicamente.



Fonte: Autor, 2024

Figura 62 - Curvas DSC para Amostra 3 de PEEK tratada termicamente.



Fonte: Autor, 2024.

A Tabela 18 a seguir apresenta os resultados obtidos através do ensaio de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para duas amostras de PEEK. Ambas as amostras foram submetidas ao mesmo processo, e os dados fornecidos incluem as temperaturas de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_m), a entalpia de fusão (ΔH_m) e o percentual de cristalinidade (X_c).

Tabela 18 – Resultados de DSC das amostras recozidas de PEEK.

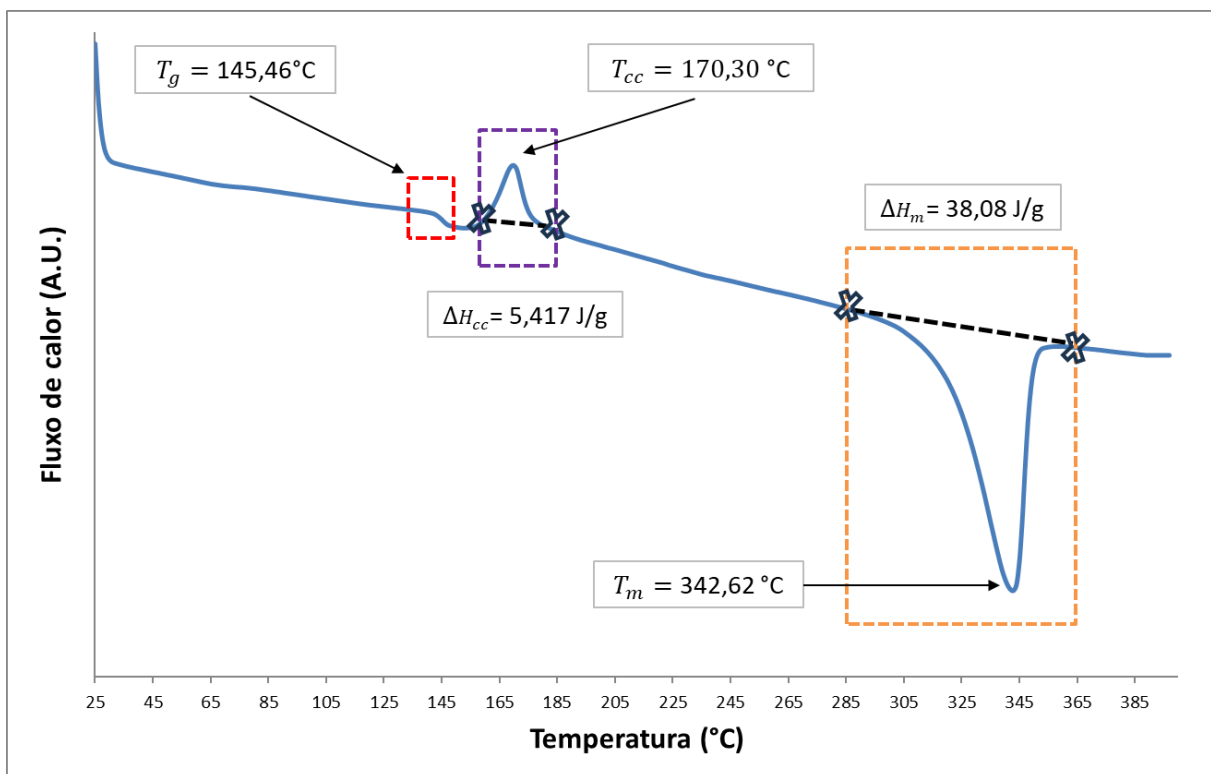
Amostra	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J. g ⁻¹)	X_c (%)
Amostra 2	165,79	342,24	35,34	27,18
Amostra 3	163,40	342,38	44,64	34,34

Fonte: Autor, 2024

Ao comparar os resultados das amostras 2 e 3, ambas submetidas ao mesmo processo de tratamento térmico, verifica-se uma proximidade nos valores da temperatura de fusão (T_m), sugerindo uma consistência na transição de fase dos materiais. Similarmente, as temperaturas de transição vítrea (T_g) exibem valores próximos entre as amostras, indicando uma uniformidade na faixa de temperaturas de transição amorfo-vítreas do PEEK. No entanto, uma disparidade considerável é observada nos valores de entalpia de fusão (ΔH_m) e por consequência no percentual de cristalinidade (X_C).

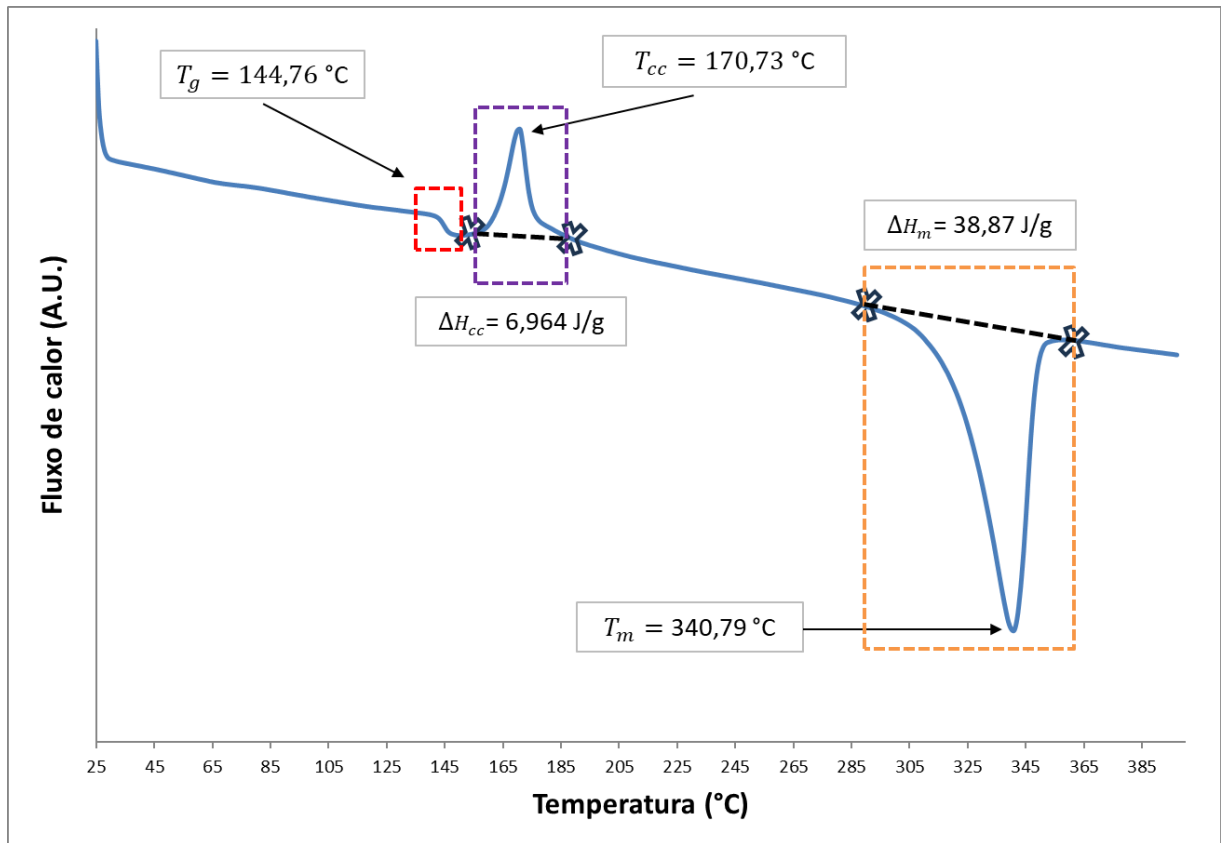
Ao realizar o mesmo ensaio, com os mesmos parâmetros para as amostras como impressas, obteve-se as curvas das Figuras 63 e 64. Diferentemente das amostras tratadas termicamente, a curva não apresentou relaxação, mas sim evidenciou o fenômeno de cristalização a frio, identificado pelo pico de Temperatura de Cristalização a Frio (T_{cc}). Durante o aquecimento, observou-se a liberação de energia associada à entalpia de cristalização a frio (ΔH_{cc}). Essa entalpia, juntamente com a entalpia de fusão (ΔH_m), foram utilizadas para calcular a porcentagem de cristalinidade das amostras.

Figura 63 – Curva DSC para Amostra 5 de PEEK não tratado termicamente.



Fonte: Autor, 2024.

Figura 64– Curva DSC para Amostra 6 de PEEK não tratado termicamente.



Fonte: Autor, 2024.

A Tabela 19 a seguir apresenta os resultados obtidos para duas amostras de PEEK, ambas sem tratamento térmico, e os dados fornecidos incluem as temperaturas de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_m), e de Cristalização a Frio (T_{cc}) além da entalpia de fusão (ΔH_m), entalpia de cristalização a frio (ΔH_{cc}) e o percentual de cristalinidade (X_C).

Tabela 19– Resultados de DSC das amostras de PEEK não tratadas termicamente.

Amostra	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	ΔH_{cc} (J. g ⁻¹)	ΔH_m (J. g ⁻¹)	X_C (%)
Amostra 5	145,46	170,30	342,62	5,42	38,08	25,13
Amostra 6	144,76	170,73	340,79	6,96	38,87	24,54

Fonte: Autor, 2024.

Comparando as amostras 5 e 6, observa-se que são muito semelhantes em termos de temperaturas de transição vítrea (T_g) e de cristalização a frio (T_{cc}). Ambas possuem valores

próximos para a temperatura de fusão (T_m), com a amostra 5 sendo ligeiramente maior. As entalpias de cristalização a frio (ΔH_{cc}) e de fusão (ΔH_m) são comparáveis. Em relação à cristalinidade, a amostra 5 apresenta uma percentagem um pouco mais alta que a amostra 6.

A análise comparativa das amostras recozidas (Tabela 18) e não tratadas termicamente (Tabela 19) revela diferenças no percentual de cristalinidade (X_c) do PEEK, o que está em acordo com os resultados relatados na literatura.

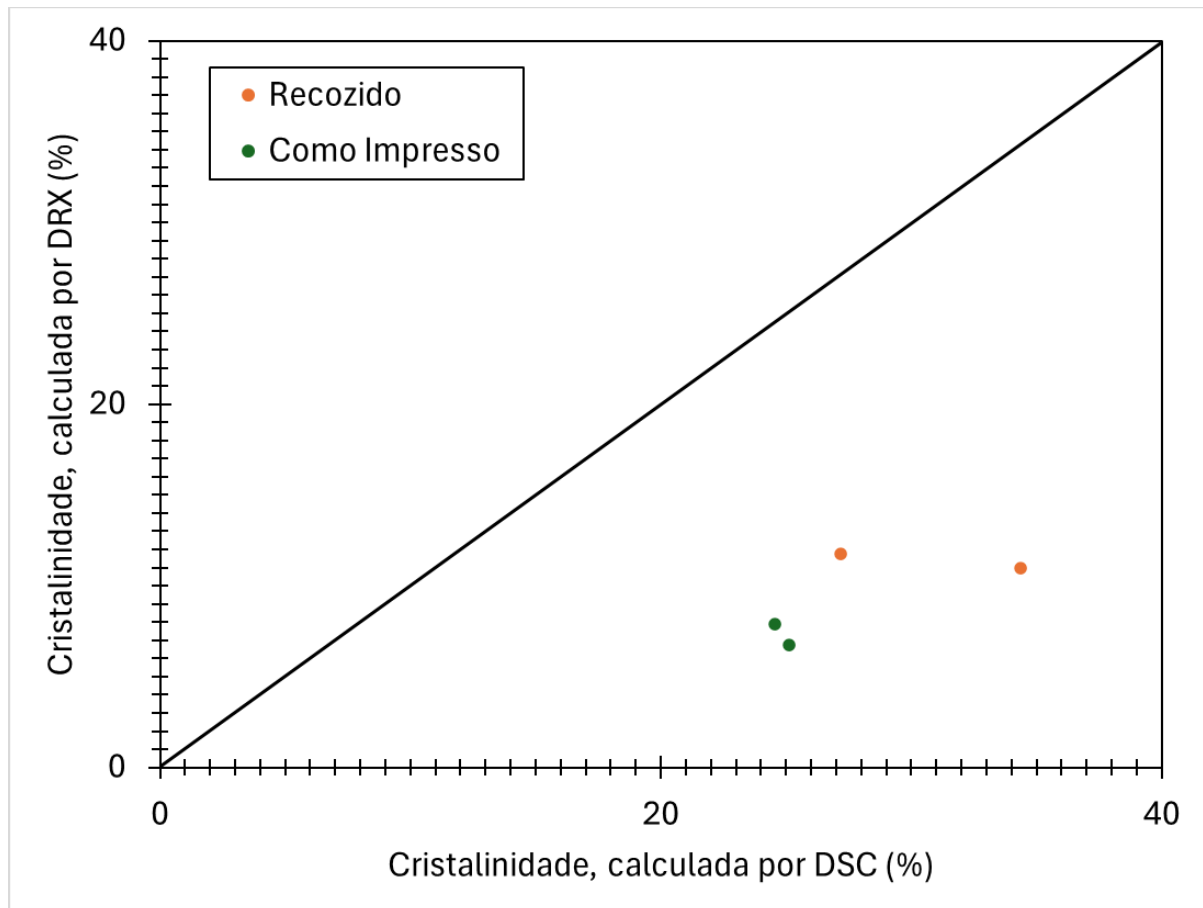
As amostras recozidas demonstram um percentual de cristalinidade maior em comparação com as não tratadas termicamente. Essa diferença indica que o tratamento térmico tem um impacto na cristalinidade do material, resultando em estruturas moleculares mais organizadas após o processo de recozimento.

5.3.1 Comparação do Grau de Cristalinidade Mensurado por DRX e DSC

Ao comparar o grau de cristalinidade mensurado pelos dois métodos nota-se que a cristalinidade medida por Difração de Raios-X (DRX) tende a ser menor do que a medida por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Isso se deve à dificuldade do DRX em identificar todas as regiões cristalinas em polímeros como o PEEK, que possuem longas cadeias e baixa cristalinidade. O DRX calcula a cristalinidade a partir dos picos de difração, representando apenas as regiões altamente ordenadas do material. Em contraste, o DSC mede a entalpia de fusão (ΔH_m) e, nas amostras como impressas, a entalpia de cristalização a frio (ΔH_{cc}), detectando tanto a fase cristalina quanto as regiões semi-cristalinas, resultando em valores de cristalinidade mais altos e precisos. A comparação pode ser vista na Figura 65.

Os valores de cristalinidade obtidos por DSC são comparáveis aos relatados na literatura, por Talbott (1987). Enquanto o DRX fornece informações estruturais valiosas, o DSC é mais confiável para quantificar a cristalinidade em polímeros semicristalinos como o PEEK.

Figura 65 - Comparação da cristalinidade do PEEK mensuradas por DSC e DRX.

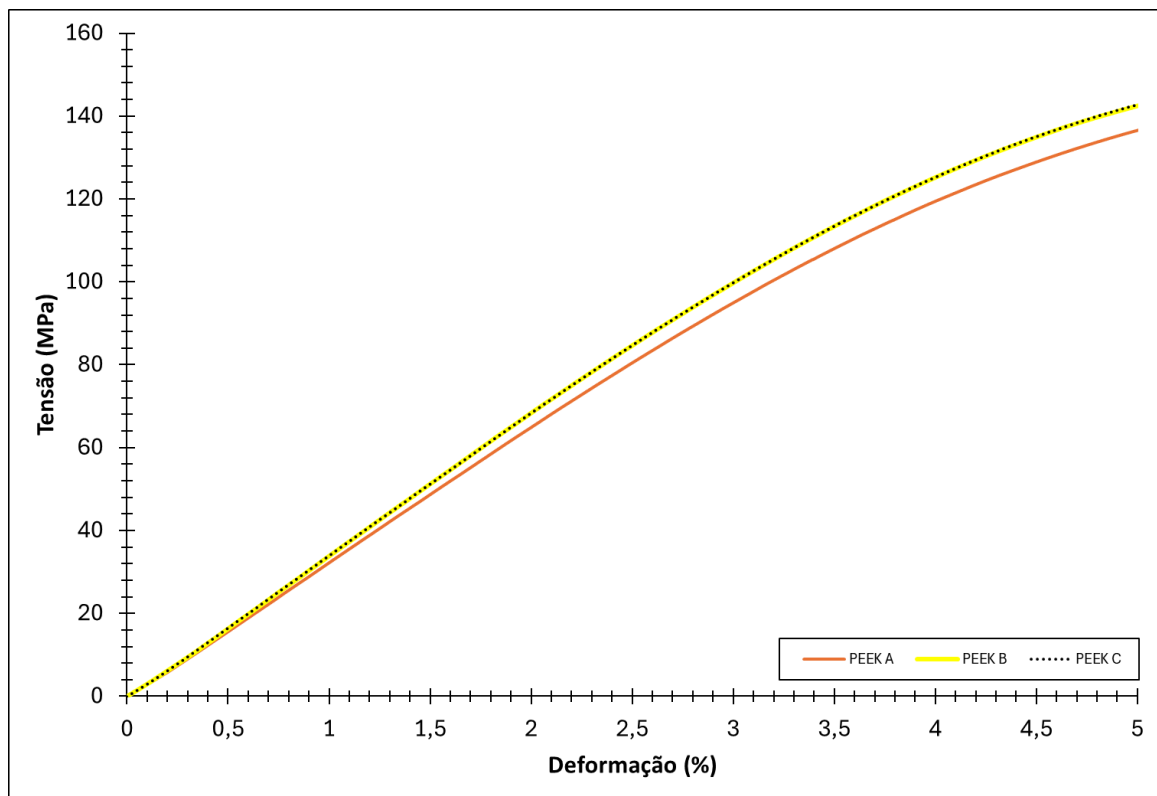


Fonte: Autor, 2024.

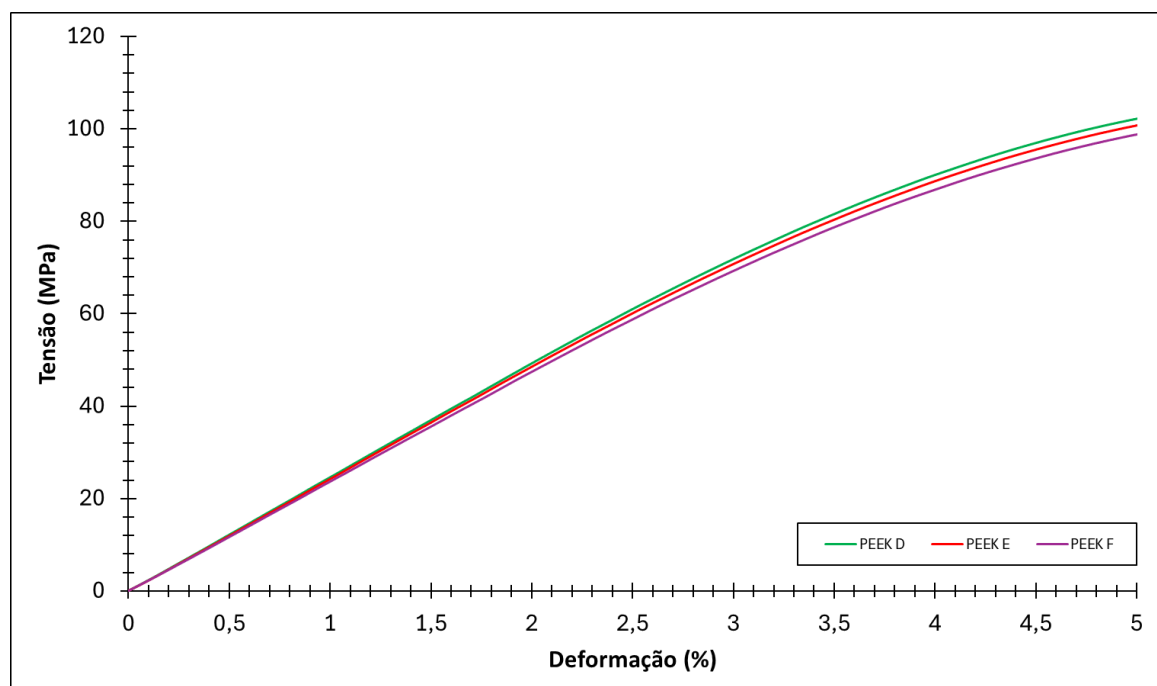
5.4 PROPRIEDADES EM FLEXÃO

A análise de flexão foi realizada em seis amostras de PEEK, divididas em dois grupos distintos: três amostras recozidas (A, B, C) e três amostras na condição "como impressas" (D, E, F). As curvas de tensão-deformação obtidas para cada amostra estão apresentadas na Figura 66. Na Figura 67 tem-se comparação das curvas de tensão-deformação de todas as amostras (A, B, C, D, E, F).

Figura 66 - Curvas de Tensão-Deformação das Amostras de PEEK: (a) Amostras Recozidas (A, B, C); (b) Amostras Como Impressas (D, E, F).



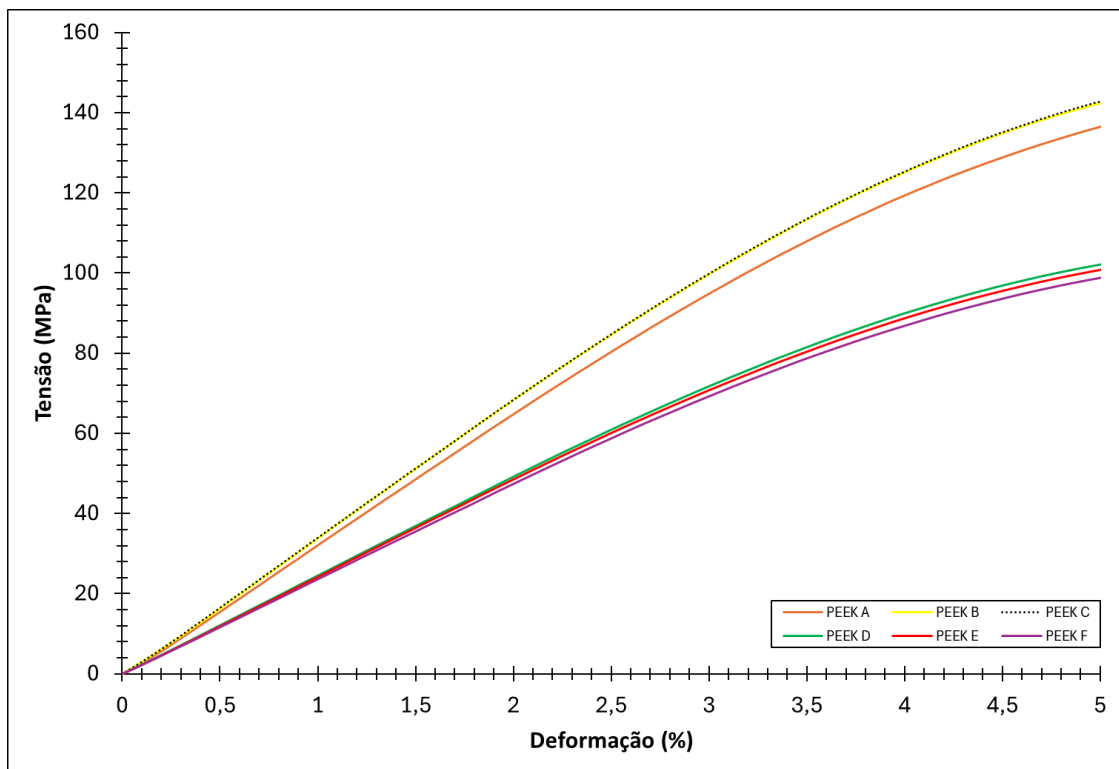
(a)



(b)

Fonte: Autor, 2024.

Figura 67 - Comparação das Curvas de Tensão-Deformação para Todas as Amostras de PEEK.



Fonte: Autor, 2024.

Com base nas curvas tensão-deformação, foi possível analisar os resultados do limite de escoamento 0,2% para as amostras em duas condições distintas: recozido e como impresso. Para as amostras recozidas, observou-se uma média do limite de escoamento 0,2% de 110 MPa, com um desvio padrão de 3 MPa. Por outro lado, para as amostras como impresso, a média do limite de escoamento 0,2% foi de 81 MPa, com um desvio padrão de 1,4 MPa. Os resultados individuais do limite de escoamento 0,2% para cada amostra estão apresentados na Tabela 20, juntamente com sua condição de processamento correspondente.

Tabela 20 - Limite de Escoamento 0,2% para Amostras de PEEK em Diferentes Condições.

Amostra	Condição	Limite de Escoamento 0,2% (MPa)
Amostra A	Recozido	105,41
Amostra B	Recozido	113,33
Amostra C	Recozido	113,52
Amostra D	Como Impresso	81,54
Amostra E	Como Impresso	80,42
Amostra F	Como Impresso	78,76

Fonte: Autor, 2024.

Ao analisar as amostras recozidas, observa-se uma média do módulo de elasticidade de aproximadamente 3,4 GPa, com um desvio padrão de 0,1 GPa. Nas amostras como impresso, os resultados apresentam uma média do módulo de elasticidade de 2,4 GPa, com um desvio padrão de 0,1 GPa. A Tabela 21 detalha esses resultados para cada amostra, fornecendo uma visão abrangente das diferenças nas propriedades mecânicas do PEEK em cada condição.

Tabela 21- Módulo de Elasticidade para Amostras de PEEK em Diferentes Condições.

Amostra	Condição	Módulo de Elasticidade (GPa)
Amostra A	Recozido	3,28
Amostra B	Recozido	3,46
Amostra C	Recozido	3,46
Amostra D	Como Impresso	2,47
Amostra E	Como Impresso	2,44
Amostra F	Como Impresso	2,38

Fonte: Autor, 2024.

A análise das propriedades mecânicas das amostras de PEEK revelou diferenças significativas entre as amostras recozidas e as amostras como impressas. As amostras recozidas apresentaram valores superiores tanto para o limite de escoamento quanto para o módulo de elasticidade.

Estas diferenças podem ser atribuídas ao processo de recozimento, que promove uma maior cristalinidade no material. O recozimento permite que as cadeias poliméricas se

reorganizem em uma estrutura mais ordenada e cristalina, resultando em propriedades mecânicas superiores. O aumento da cristalinidade foi evidenciado nos ensaios de difração de raios X (DRX) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). O aumento do grau de cristalinidade aumenta a rigidez e a resistência do material, refletindo-se nos valores mais elevados de limite de escoamento e módulo de elasticidade observados nas amostras recozidas.

6 CONCLUSÃO

A análise dos resultados revela descobertas significativas sobre o comportamento do PEEK fabricado por manufatura aditiva e submetido a tratamento térmico. As medições dimensionais demonstraram uma reorganização estrutural após o recozimento, com redução na largura e espessura das amostras, enquanto o comprimento aumentou. A análise por DRX indicou um aumento na cristalinidade das amostras tratadas termicamente, sugerindo uma reorganização molecular durante o tratamento térmico. A DSC complementou esses achados, mostrando uma maior entalpia de fusão nas amostras recozidas, corroborando os resultados do DRX e indicando um aumento na cristalinidade após o recozimento.

Além disso, o ensaio de flexão revelou diferenças significativas entre as amostras recozidas e as não tratadas, com as amostras recozidas exibindo valores superiores de limite de escoamento e módulo de elasticidade, indicando maior rigidez e resistência do material após o tratamento térmico. Esses resultados destacam a importância do tratamento térmico na melhoria das propriedades mecânicas e estruturais do PEEK.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- **Otimização do Ciclo Térmico:** Investigar a possibilidade de simplificar o ciclo térmico para reduzir o tempo de tratamento e melhorar a cristalinidade do material.
- **Desenvolvimento de Novos Métodos de Recozimento:** Testar novos métodos de recozimento e avaliar seu impacto tanto na cristalinidade quanto na variação dimensional dos corpos de prova.
- **Modificação dos Estilos de Preenchimento:** Alterar o estilo de preenchimento durante a fabricação dos corpos de prova e analisar como essas mudanças afetam a variação dimensional após o recozimento.
- **Análise da Variação da Porcentagem de Preenchimento:** Investigar como diferentes porcentagens de preenchimento influenciam não apenas na variação dimensional após o recozimento, mas também na cristalinidade.

REFERÊNCIAS

- AHRENS, Carlos H. et al. Influência do desempenho térmico de moldes fabricados com compósitos Epóxi/Alumínio nas Propriedades de PP. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, São Paulo, 2008. Disponível em:
<https://www.scielo.br/j/po/a/RV5JPVkpDW4bwwKf9KMsPZn/?format=pdf&lang=pt>.
- ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. *Cerâmica*, v. 48, n. 305, p. 34-37, 2002.
- AZEREDO, A. P. Estudo e avaliação de diferentes nucleantes na morfologia e nas propriedades do polipropileno. 2010. 119f. Dissertação (Mestrado em Polímeros) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- BLANTHER, Joseph E. Manufacture of contour relief maps. Patente No. 473.901. Depósito: 24 abr. 1890. Concessão: 3 mai. 1892.
- BLUNDELL, D. J.; OSBORN, B. N. The Morphology of Poly(aryl-ether-ether-ketone). *Polymer*, v. 24, p. 953-958, 1983.
- CALLISTER, William D. *Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução*. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- CANEVAROLO JR, Sebastião V. *Ciência dos Polímeros*. 3ª. ed. São Paulo: Artliber, 2020.
- DAVE, H.K. e PATEL, S.T. Introduction to Fused Deposition Modeling Based 3D Printing Process. In: Dave, H.K., Davim, J.P. (eds) *Fused Deposition Modeling Based 3D Printing. Materials Forming, Machining and Tribology*. Springer, 2021
- DOUMENG, M. et al. Um estudo comparativo da cristalinidade da polietertercetona usando técnicas de densidade, DSC, XRD e espectroscopia Raman. 2 de outubro de 2020.
- GHOSH, P. *Polymers Science and Technology: Plastics, Rubbers, Blends and Composites*. 2ª. Ed Nova Deli: Tata McGraw-Hill, 2002. 555p
- GUNATILLAKE, P. A.; ADHIKARI, R. Nondegradable synthetic polymers for medical devices and implants. *Woodhead Publishing Series in Biomaterials*. Woodhead Publishing, 2016. p. 33-62. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978178242105400002X>. Acesso em: 17 jun. 2024.

HE, Yang et al. Effects of FDM parameters and annealing on the mechanical and tribological properties of PEEK. 2023.

INTAMSYS. INTAMSYS® PEEK: Product Description. [s.l.], 2021.

ISO/ASTM INTERNATIONAL. ISO/ASTM 52900-21. Additive manufacturing – General principles – Fundamentals and vocabulary. 2022.

JAROSLAV, B.; GILBERT, E. P. Application of small-angle X-ray and neutron scattering techniques to the characterisation of starch structure: A review. *Carbohydrate Polymers*, v. 85, p. 281-293, 2011.

LIRA, Valdemir M. Processos de Fabricação por Impressão 3D: Tecnologia, equipamentos, estudo de caso e projeto de impressora 3D. 1. ed. São Paulo: Editora Blucher, 2021.

MAGALHÃES, Bruno H. F. Comparação entre as técnicas difração de raios-x e DSC na obtenção do grau de cristalinidade do PP e do PEAD. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 59. 2017.

MONTEATH, Frederick Hutchinson. Photomechanical process for producing bas reliefs. Patente No. 1.516.199. Depósito: 23 set. 1922. Concessão: 18 nov. 1924.

MORIOKA, Isao. Process for manufacturing a relief by the aid of photography. Patente No. 2.015.457. Depósito: 20 fev. 1933. Concessão: 24 set. 1935.

MUNZ, Otto John. Photo-glyph recording. Patente No. 2.775.758. Depósito: 25 mai. 1951. Concessão: 25 dez. 1956.

ROE, R. X-ray diffraction. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Vol 17. Nova York, 1985.

ROQUE-MALHERBE, R. M. *The Physical Chemistry of Materials: Energy and Environmental Applications*. Estados Unidos: CRC PRESS, 2010. 487p

SAEED, H. M.; JASSIM, R. K. Caracterização e Avaliação de Compósito PEEK/Dióxido de Silício. *Revista Internacional de Odontologia*, v. 16, n. 1, p. 1-7, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1155/2023/3343071>.

SANTANA, Arthur. ESTUDO DO COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DO POLI-ÉTERÉTER-CETONA (PEEK) EM ENSAIO TIPO MANCAL SOBRE EIXO SEM LUBRIFICAÇÃO. Universidade Tecnológica federal do Paraná. Londrina, p. 92. 2019.

SCHWAB, K. A Quarta Revolução Industrial. Editora Edipro, 2017.

SOARES, Elias Augusto. Poli(éter-éter-cetona) (PEEK): Ficha técnica com as principais características, aplicações e propriedades do poli(éter-éter-cetona) (PEEK).. [S. l.], 7 dez. 2021. Disponível em: [https://www.arandanet.com.br/revista/pi/noticia/1457-Poli\(eter-eter-cetona\)-\(PEEK\).html](https://www.arandanet.com.br/revista/pi/noticia/1457-Poli(eter-eter-cetona)-(PEEK).html). Acesso em: 28 set. 2023.

TALBOTT, M. F.; SPRINGER, G. S.; et al. The Effects of Crystallinity on the Mechanical Properties of PEEK Polymer and Graphite Fiber Reinforced PEEK. *Journal of Composite Materials*, v. 21, n. 11, p. 1056, 1987. DOI: 10.1177/002199838702101104.

VELISARIS, C. N.; SEFERIS, J. C. Crystallization Kinetics of Polyetheretherketone (PEEK) Matrices. *Polymer Engineering and Science*, v. 26, p. 1574-1581, 1986.

VOLPATO, Neri. *Manufatura aditiva: tecnologias e aplicações da impressão 3D*. 1. ed. São Paulo: Blucher, 2017.

WIEBECK, Hélio; HARADA, Júlio. *Plásticos de engenharia tecnologia e aplicações*. São Paulo: Artliber, 2012.

WOSZIDLO, Timm. *PEEK Printing and Annealing*. [s.l.]: INTAMSYS, 2020.

APÊNDICE A- MANUFATURA DOS MOLDES

Para a fabricação dos moldes, foi utilizado o software Autodesk® AutoCAD® 2024. Nele, os desenhos foram elaborados em formas inteiriças. Após a conclusão do desenho no AutoCAD, o arquivo resultante, com a extensão STL (Stereolithography), foi transferido para um software adicional responsável pelo processo de fatiamento, conhecido como IntamSuite.

O material escolhido para a impressão foi o filamento de ABS, fornecido pelo centro universitário FEI. Os parâmetros de impressão foram configurados com uma altura de camada de 0,25 mm, velocidade de impressão de 60 mm/s para as paredes e um diâmetro de bico de impressão de 0,4 mm. As temperaturas definidas foram de 260 °C para o bico extrusor e 90 °C para a mesa.

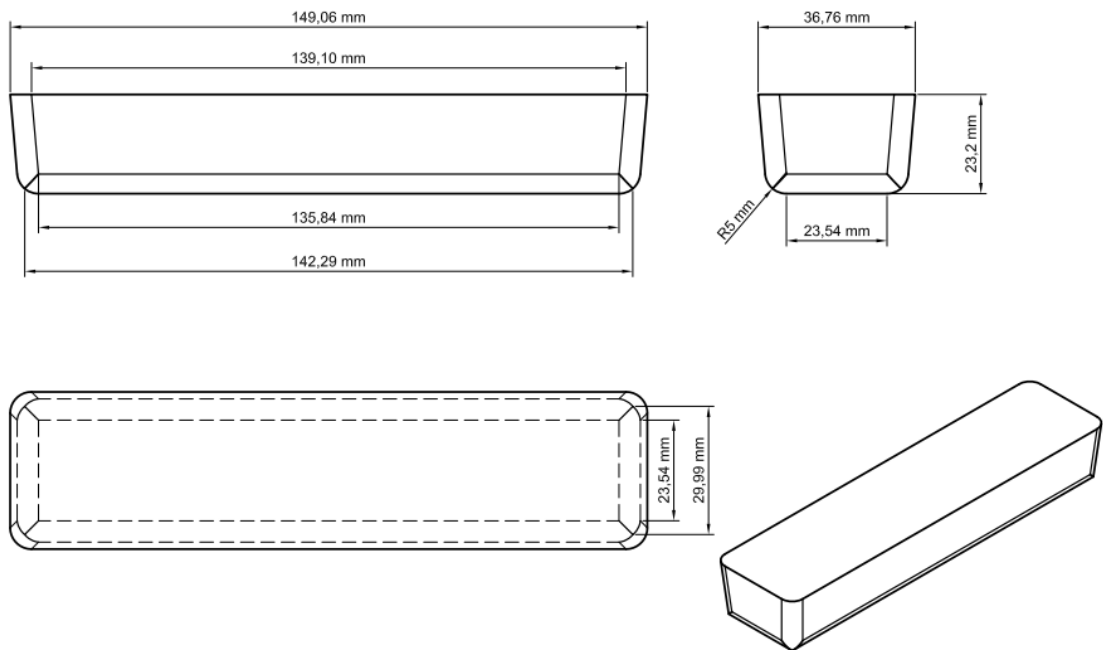
Devido à natureza dos moldes, as peças serão impressas no modo vaso, permitindo a criação de objetos com uma única parede contínua, eliminando a necessidade de preenchimento interno. A espessura dessa parede foi estabelecida em 1,2 mm. Com os parâmetros devidamente definidos os moldes foram impressos utilizando a impressora FUNMAT HT.

A.1- MANUFATURA DOS MOLDES PARA OS CORPOS DE PROVA DE FLEXÃO

Para a criação do desenho do molde do corpo de prova de flexão, foram incorporados ajustes significativos para aprimorar sua funcionalidade. Inicialmente, foi adicionada uma extensão de 10 mm a cada face do corpo de prova, totalizando um aumento de 20 mm em cada direção (eixos X, Y e Z). Posteriormente, aplicou-se um ângulo de saída de 5 graus, visando facilitar a remoção do molde de forma eficiente.

Adicionalmente, para proporcionar uma transição suave e evitar cantos agudos, os cantos foram arredondados com um raio de 5 mm. A Figura 68 exibe representações gráficas abrangendo diversas perspectivas as dimensões do molde, ilustrando detalhadamente as modificações realizadas.

Figura 68 – Vistas dos moldes para os corpos de prova de flexão.

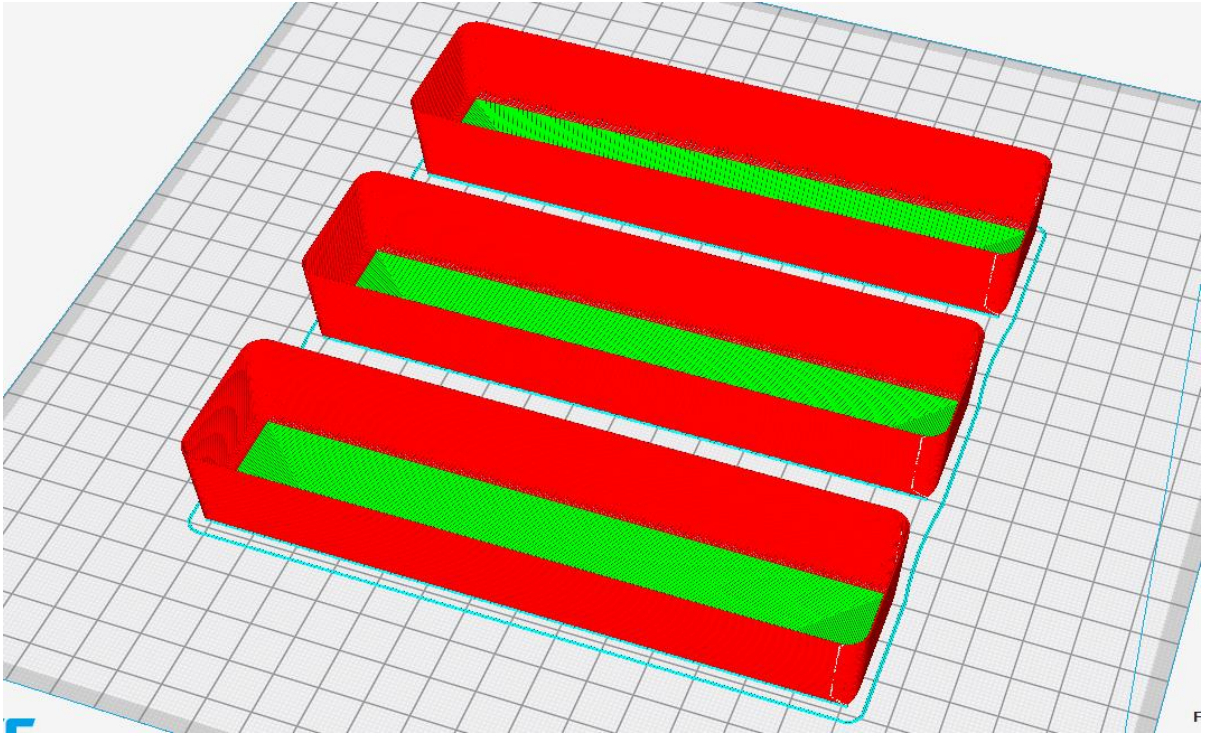


Fonte: Autor, 2024.

O arquivo em formato STL foi então encaminhado ao software de fatiamento, para a definição dos parâmetros de impressão e na conversão do modelo 3D em comandos compreensíveis pela impressora 3D. A Figura 69 temos os corpos de prova, no ambiente do software de fatiamento.

Com o processo de fatiamento concluído, o estudo avançou para a fase de impressão. A impressão de todos os moldes para o ensaio de flexão, demandou aproximadamente 2 horas e 42 minutos, utilizando cerca de 31 gramas de filamento de ABS. Os resultados dessa etapa podem ser visualizados na Figura 70, onde os moldes impressos são apresentados.

Figura 69 – Moldes para os corpos de prova de flexão no ambiente de fatiamento.



Fonte: Autor, 2024.

Figura 70 – Moldes para os corpos de prova de flexão impressos em ABS.

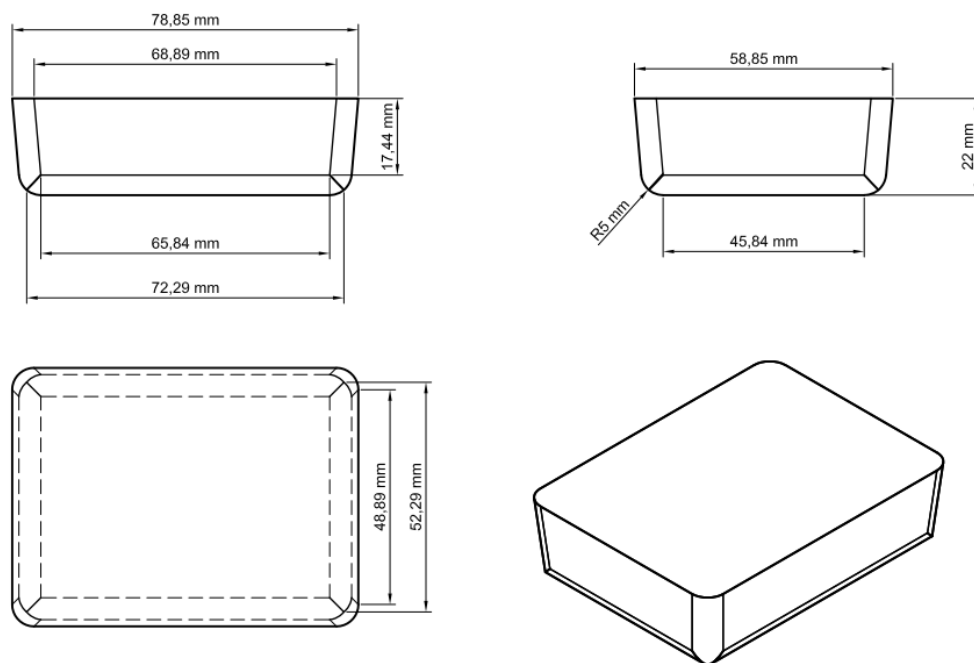


Fonte: Autor, 2024.

A.2- MANUFATURA DOS MOLDES PARA OS CORPOS DE PROVA PARA O DRX

Para os moldes destinados aos corpos de prova do ensaio de Difração de Raios-X (DRX), foi seguido um processo semelhante ao utilizado para os corpos de prova de flexão. Com o objetivo de otimizar sua funcionalidade, aplicou-se um ângulo de saída de 5 graus para facilitar a remoção do molde após a impressão. Adicionalmente, foi incorporada uma extensão de 20 mm em cada direção (eixos X, Y e Z). Visando proporcionar uma transição suave e evitar cantos agudos, os cantos foram arredondados com um raio de 5 mm, seguindo a mesma abordagem adotada nos moldes para os corpos de prova de flexão. O desenho do molde pode ser observado na Figura 71.

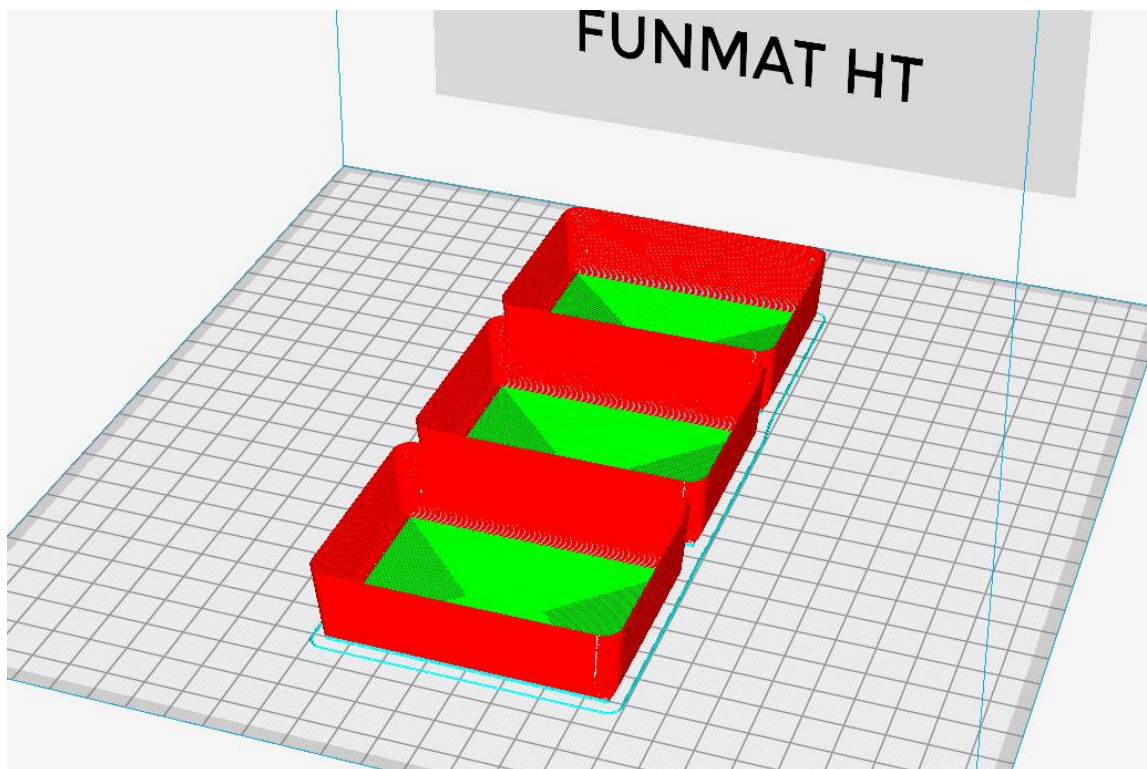
Figura 71– Vistas dos moldes para os corpos de prova de flexão.



Fonte: Autor, 2024.

O desenho do molde para o ensaio de DRX em STL, foi submetido ao software de fatiamento para a definição dos parâmetros de impressão e conversão do modelo 3D em comandos compreensíveis pela impressora 3D. Na Figura 72, são exibidos os moldes destinados ao ensaio de DRX no ambiente do software de fatiamento.

Figura 72 – Moldes para os corpos de prova para o DRX no ambiente de fatiamento.



Fonte: Autor, 2024.

Com o processo de fatiamento concluído, avançou-se para a fase de impressão dos moldes destinados ao ensaio de DRX. A impressão demandou aproximadamente 2 horas e 4 minutos, utilizando cerca de 26 gramas de filamento ABS. Os resultados dessa etapa podem ser visualizados na Figura 73.

Figura 73 – Moldes para os corpos de prova para DRX impressos em ABS.



Fonte: Autor, 2024.