



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS - UFAM
FACULDADE DE TECNOLOGIA - FT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS - PPGCEM

HELOISE RIBEIRO MOREIRA LIMA

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILAMENTOS PARA IMPRESSÃO 3D A
PARTIR DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE PLA E HIDROXIAPATITA DA
ESCAMA DO PIRARUCU

MANAUS

2025

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS - UFAM
FACULDADE DE TECNOLOGIA - FT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS - PPGECEM

HELOISE RIBEIRO MOREIRA LIMA

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILAMENTOS PARA IMPRESSÃO 3D A
PARTIR DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE PLA E HIDROXIAPATITA DA
ESCAMA DO PIRARUCU

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM da Universidade Federal do Amazonas – UFAM – Linha de Pesquisa 2: Propriedades Físicas, Mecânicas e Modelagem de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. José Costa de Macêdo Neto

MANAUS

2025

Ficha Catalográfica

Elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

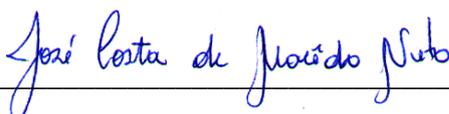
- L732o Lima, Heloise Ribeiro Moreira
Obtenção e caracterização de filamentos para impressão 3D a partir de compósitos poliméricos de PLA e hidroxiapatita da escama do pirarucu / Heloise Ribeiro Moreira Lima. - 2025.
93 f. : il., color. ; 31 cm.
- Orientador(a): José Costa de Macêdo Neto.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Amazonas, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Manaus, 2025.
1. PLA - Poli (ácido láctico). 2. Hidroxiapatita. 3. Escama de pirarucu. 4. Impressão 3D. 5. Compósitos poliméricos. I. Macêdo Neto, José Costa de. II. Universidade Federal do Amazonas. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título
-

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILAMENTOS PARA IMPRESSÃO 3D A PARTIR DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE PLA E HIDROXIAPATITA DA ESCAMA DO PIRARUCU

HELOISE RIBEIRO MOREIRA LIMA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM), como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Aprovada em, Manaus, 26 de junho de 2025 pela seguinte banca examinadora:



Prof. Dr. José Costa de Macêdo Neto (Orientador – Presidente da banca)

Universidade do Estado do Amazonas – UEA

Documento assinado digitalmente
 JEAN CARLOS SILVA ANDRADE
Data: 24/07/2025 22:39:50-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Jean Carlos Silva Andrade

Universidade Federal do Amazonas – UFAM

Documento assinado digitalmente
 BRUNO MELLO DE FREITAS
Data: 25/07/2025 08:59:37-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Bruno Mello de Freitas

Universidade do Estado do Amazonas - UEA

MANAUS – AM

2025

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que me deu forças para continuar firme e forte e por estar sempre ao meu lado me abençoando de todas as maneiras. Ao Nosso Senhor toda honra e toda glória. Amém.

Agradeço ao meu noivo, Lucas Marques, que esteve comigo em todos os momentos, me apoiando e trabalhando junto comigo, seu suporte foi fundamental e sua generosidade sem igual.

A minha família, em especial a minha mãe Rosilene, que desde sempre apoiou os meus sonhos e me incentivou na vida acadêmica, profissional e pessoal, me dando confiança para ser quem sou hoje, minha heroína. E ao meu irmão Weyner que cresceu comigo e me deu os meus sobrinhos Davi, Letícia e Gabriel que são alegrias em minha vida.

Ao Professor Dr, José Costa de Macêdo Neto, por ter me orientado e por ter me dado todo o suporte e conhecimento possível para esta pesquisa.

Ao Professor Lizandro por ter cedido espaço no Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN) do Instituto Federal do Amazonas (IFAM) – Campus Manaus Distrito Industrial (CMDI). Ao Brendo Pablo, pela realização das análises de FTIR e TGA.

Ao Marcus Valério pelas diversas orientações quanto a interpretação das análises e por ter realizado as análises de DRX no Instituto Federal do Amazonas – Campus Manaus Centro.

Ao Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento (P&D) da UEA - EST, onde foram realizadas as fabricações dos filamentos e as análises de caracterização mecânica. Aos colegas de pesquisa Lucas, Mateus, Taffarel, Judá e Josiel pelas ajudas com as produções.

Ao Instituto de Desenvolvimento Tecnológico, por ter cedido espaço para produção dos corpos de prova por impressão 3D, em especial ao Jefferson Silva, Gerente dos laboratórios.

Ao Centro Multiusuário para Análise de Fenômenos Biomédicos da Universidade do Estado do Amazonas – CMABio, pelas análises de caracterização morfológica.

Agradeço à CAPES e FAPEAM pelo suporte financeiro, especialmente à FAPEAM pelos recursos do programa POSGRAD.

*“A felicidade pode ser encontrada mesmo nas horas mais difíceis,
se você lembrar de acender a luz...”*

Alvo Dumbledore

RESUMO

A crescente demanda por materiais sustentáveis tem impulsionado o desenvolvimento de compósitos poliméricos provenientes de fontes renováveis. Neste contexto, esta pesquisa teve como objetivo a produção e caracterização de filamentos compósitos à base de poli(ácido láctico) (PLA) e hidroxiapatita (HAp), extraída da escama do pirarucu (*Arapaima gigas*), visando sua aplicação na manufatura aditiva por modelagem por deposição fundida (FDM). A hidroxiapatita foi obtida por tratamento térmico a 700 °C e caracterizada por TG/DTG, DRX e FTIR, confirmando sua temperatura de trabalho, estrutura cristalina e grupos funcionais característicos. Os filamentos foram processados por extrusão monorroscas com variações na concentração de 5%, 10% e 15% de HAp e temperatura de extrusão de 190°C e 205° C, conforme planejamento experimental (DOE). Três formulações (S1, S3 e S4) resultaram em filamentos com continuidade e diâmetro adequado. A amostra S3 (95% PLA / 5% HAp, extrudada a 190 °C) apresentou o melhor desempenho térmico, morfológico e mecânico. A análise térmica de TGA/DTG indicou que os compósitos apresentaram temperaturas de degradação inferiores ao PLA puro (440°C), mas com estabilidade suficiente para o processo de impressão. O FTIR das composições confirmou a interação da HAp com o PLA. Os ensaios mecânicos revelaram melhores resultados de resistência a tração (36,69 MPa) e dureza (70,80) para a formulação S3, atribuídos à boa dispersão da carga cerâmica e à temperatura controlada de extrusão. A análise morfológica evidenciou melhor adesão entre camadas e baixa incidência de falhas estruturais nessa composição. Os resultados demonstram a viabilidade técnica da utilização de resíduos amazônicos como reforço funcional em compósitos biodegradáveis para manufatura aditiva, contribuindo com soluções sustentáveis e inovadoras na área de materiais poliméricos.

Palavras - Chave: PLA - Poli (ácido láctico); Hidroxiapatita; Escama de pirarucu; Impressão 3D; Compósitos poliméricos; Manufatura aditiva.

ABSTRACT

The growing demand for sustainable materials has driven the development of polymer composites derived from renewable sources. In this context, this research aimed to produce and characterize composite filaments based on polylactic acid (PLA) and hydroxyapatite (HAp) extracted from the scales of the pirarucu fish (*Arapaima gigas*), targeting their application in additive manufacturing via fused deposition modeling (FDM). The hydroxyapatite was obtained through thermal treatment at 700 °C and characterized by TG/DTG, XRD, and FTIR, confirming its working temperature, crystalline structure, and characteristic functional groups. The filaments were processed using a single-screw extruder with HAp concentrations of 5%, 10%, and 15%, and extrusion temperatures of 190 °C and 205 °C, according to a design of experiments (DOE). Three formulations (S1, S3, and S4) resulted in continuous filaments with suitable diameters. Sample S3 (95% PLA / 5% HAp extruded at 190 °C) exhibited the best thermal, morphological, and mechanical performance. TGA/DTG thermal analysis indicated that the composites presented lower degradation temperatures compared to pure PLA (440 °C) but maintained sufficient stability for the printing process. FTIR analysis confirmed interactions between HAp and PLA. Mechanical tests revealed superior tensile strength (36.69 MPa) and hardness (70.80) for the S3 formulation, attributed to good dispersion of the ceramic filler and controlled extrusion temperature. Morphological analysis showed improved interlayer adhesion and low incidence of structural defects in this formulation. The results demonstrate the technical feasibility of using Amazonian waste as a functional reinforcement in biodegradable composites for additive manufacturing, contributing to sustainable and innovative solutions in the field of polymer materials.

Keywords: PLA – Poly (lactic acid); Hydroxyapatite; Pirarucu scales; 3D printing; Polymer composites; Additive manufacturing.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular do poli(ácido láctico). Fonte: Oliveira, 2023.	19
Figura 2: Isômeros de ácido láctico. Fonte: Dias, 2022.	20
Figura 3: Representação Esquemática da Estrutura Cristalina da Hidroxiapatita Fonte: Meazza, 2019.	22
Figura 4: Etapas dos processos de manufatura aditiva. Fonte: Santana, 2015	27
Figura 5: Princípio do processo FDM Fonte: Santana, 2015	29
Figura 6: Fluxograma de trabalho Fonte: Autor.....	31
Figura 7: Filamento de PLA Fonte: 3DM.....	32
Figura 8: Escamas de Pirarucu. Fonte: Autor.....	33
Figura 9: Escamas de Pirarucu após tratamento térmico de 700° C. Fonte: Autor.....	34
Figura 10: Escamas de Pirarucu após passar por almofariz, reduzido a HA. Fonte: Autor	34
Figura 11: a) Vista lateral de Escamas de Pirarucu reduzido a HA após 400 mesh. b) Vista superior Vista lateral de Escamas de Pirarucu reduzido a HA após 400 mesh. Fonte: Autor	34
Figura 12: Pellets de PLA com dimensão média de 1,0 mm. Fonte: Autor	38
Figura 13: PLA misturado com HAp. Fonte: Autor.....	39
Figura 14: Fabricação de filamento de PLA+HAp (Resfriamento em água e temperatura ambiente). Fonte: Autor	40
Figura 15: Filamentos de PLA+HAp, referente às composições S1, S3 e S4. Fonte: Autor	41
Figura 16: Filamentos de PLA+HAp degradados, referente às composições S2 e S5. Fonte: Autor ...	42
Figura 17: Impressora 3D Ender 3. Fonte: Autor.....	44
Figura 18: Dimensões dos CPs. Fonte: ASTM D638.	45
Figura 19: Corpo de prova no software de fatiamento Ultimaker cura 5.7.0. Fonte: Autor	45
Figura 20: Corpo de prova impressos. Fonte: Autor	46
Figura 21: Corpos de prova impressos. a) 10% HAp – 205° C. b) 5% HAp – 190° C. c) 15% HAp – 190° C. Fonte: Autor.....	47
Figura 22: Corpo de prova sendo submetido ao ensaio de Resistência a Tração. Fonte: Autor	49
Figura 23: Curvas de TG e DTG para Escama de Pirarucu e HAp. Fonte: Autor	52
Figura 24: Curvas de TG e DTG para as amostras de PLA Puro e compósitos S1, S3 e S4. Fonte: Autor	54
Figura 25: Difratoograma da Escama de Pirarucu. Fonte: Autor.....	56
Figura 26: Célula unitária da HAp hexagonal. Fonte: Autor	57
Figura 27: Difratoograma HAp em comparação com difratograma padrão ICSD. Fonte: Autor.....	58
Figura 28: Difratoograma do poli(ácido láctico). Fonte: Autor	59
Figura 29: Espectro de FTIR para as amostras de PLA puro. Fonte: Autor	60
Figura 30: Espectro de FTIR para as amostras de Hidroxiapatita. Fonte: Autor	61
Figura 31: Espectro de FTIR para o PLA e para as Composições S1, S3 e S4 Fonte: Autor	63
Figura 32: Carga máxima, em Newton, aplicada no ensaio de tração das amostras. Fonte: Autor.....	64
Figura 33: Tensão à tração, em MPa, aplicada no ensaio de tração das amostras. Fonte: Autor	65
Figura 34: Módulo de Elasticidade, em GPa, aplicada no ensaio de tração das amostras Fonte: Autor.....	66
Figura 35: Amostras fraturadas – a) S1 (205°C – 10%) b) S3 (190°C – 5%) c) S4 (190°C – 15%) Fonte: Autor	67
Figura 36: Dureza shore D das amostras estudadas, PLA puro e PLA com HAp. Fonte: Autor	69
Figura 37: Microscopia Eletrônica de Varredura do PLA Puro. Ampliações de 30x e 200x. Fonte: Autor	71
Figura 38: Microscopia Eletrônica de Varredura da HAp. Ampliações de 200x e 400x. Fonte: Autor	72

Figura 39: Microscopia Eletrônica de Varredura do filamento da amostra S1 (10% - 205°). Ampliação de 1000x. Fonte: Autor.....	73
Figura 40: Microscopia Eletrônica de Varredura do filamento da amostra S3 (5% - 190°). Ampliação de 1000x. Fonte: Autor	74
Figura 41: Microscopia Eletrônica de Varredura do filamento da amostra S4 (15% - 190°). Ampliação de 1500x. Fonte: Autor	74
Figura 42: Microscopia ótica da amostra de PLA a) região da fratura; b) corte transversal. Ampliação de 100x. Fonte: Autor	76
Figura 43: Microscopia eletrônica de varredura na região fraturada de PLA após o ensaio de tração. a) Ampliação de 27x. b) Ampliação de 200x. c) Ampliação de 600x. d) Ampliação de 2000x. Fonte: Autor	77
Figura 44: Microscopia ótica da amostra S1 (10% - 205°C) a) região da fratura; b) corte transversal. Ampliação de 100x. Fonte: Autor	78
Figura 45: Microscopia eletrônica de varredura na região fraturada da amostra S1 (10% - 205°C) após o ensaio de tração. a) Ampliação de 27x. b) Ampliação de 200x. c) Ampliação de 600x. d) Ampliação de 2000x. Fonte: Autor	79
Figura 46: Microscopia ótica da amostra S3 (5% - 190°C) a) região da fratura; b) corte transversal. Ampliação de 100x. Fonte: Autor	80
Figura 47: Microscopia eletrônica de varredura na região fraturada da amostra S3 (5% - 190°C) após o ensaio de tração. a) Ampliação de 27x. b) Ampliação de 200x. c) Ampliação de 600x. d) Ampliação de 2000x. Fonte: Autor	81
Figura 48: Microscopia ótica da amostra S4 (15% - 190°C) a) região da fratura; b) corte transversal. Ampliação de 100x. Fonte: Autor	82
Figura 49: Microscopia eletrônica de varredura na região fraturada da amostra S4 (15% - 190°C) após o ensaio de tração. a) Ampliação de 27x. b) Ampliação de 200x. c) Ampliação de 600x. d) Ampliação de 2000x. Fonte: Autor	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais aplicabilidades do PLA. Fonte: Dias, 2022	20
Tabela 2: Métodos de obtenção da hidroxiapatita. Fonte: SILVEIRA, 2019.....	23
Tabela 3: Comparação das propriedades entre termoplásticos e termorrígidos. Fonte: Silva, 2014.....	24
Tabela 4: Diferenças entre os processos de MA. Fonte: Santana, 2015.....	26
Tabela 5: Planejamento experimental HAp X PLA. Fonte: Autor.....	37
Tabela 6: Filamentos fabricados de PLA/HAp. Fonte: Autor	42
Tabela 7: Características de impressão. Fonte: Autor	45
Tabela 8: Características de impressão do PLA/HAp Fonte: Autor.....	47
Tabela 9: Propriedades Mecânicas do PLA com 50%, 75 e 100% de densidade. Fonte: Autor	48
Tabela 10: Picos característicos de HAp detectados nas amostras de escama calcinada a 700° C. Fonte: Autor	57
Tabela 11: Carga máxima, em Newton, aplicada no ensaio de tração das amostras. Fonte: Autor	64
Tabela 12: Tensão à tração, em MPa, aplicada no ensaio de tração das amostras. Fonte: Autor.....	65
Tabela 13: Módulo de Elasticidade, em GPa, aplicada no ensaio de tração das amostras. Fonte: Autor	66
Tabela 14: Dureza shore D das amostras estudadas, PLA puro e PLA com HAp. Fonte: Autor.....	68
Tabela 15: Dureza shore D das amostras estudadas, PLA puro e PLA com HAp. Fonte: Autor.....	70
Tabela 16: Propriedades Térmicas, Mecânicas e Morfológicas correlacionadas. Fonte: Autor	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3D	–	Três Dimensões
ABS	–	Acrilonitrila Butadieno Estireno
AFF's	–	Agentes Formadores de Fatias
ASTM	–	American Society for Testing and Materials – Sociedade Americana para Ensaios de Materiais
CAD	–	Computer Aided Design
CNC	–	Controle Numérico Computadorizado
CP	–	Corpo de Prova
DOE	–	Desing of Experiments – Delineamento dos Experimentos
DRX	–	Difração de Raios X
DTG	–	Termogravimetria Derivada
FDM	–	Fused Deposition Modeling – Modelagem por Fusão e Deposição
FTIR	–	Fourier Transform Infrared Spectroscopy – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
GPa	–	Giga Pascal
HAp	–	Hidroxiapatita
ICSD	–	Inorganic Crystal Structure Database
MA	–	Manufatura Aditiva
MEV	–	Microscópio Eletrônico de Varredura
MO	–	Microscopia óptica
Mpa	–	Mega Pascal
N	–	Newton
PC	–	Polycarbonato
PCL	–	policaprolactona
PEAD	–	Polietileno de alta densidade
PET	–	Politereflato de Etileno
PHB	–	poli(hidroxibutirato)
PLA	–	Poly Lactic Acid – Poli Ácido Lático
PP	–	Polipropileno
PS	–	Poliestireno
SLA	–	Stereolithography – Estereolitografia
SLS	–	Sinterização Seletiva a Laser
STL	–	Standard Tessellation Language
TGA	–	Thermogravimetric Analysis – Análise Termogravimétrica

SUMÁRIO

RESUMO	12
ABSTRACT	13
LISTA DE FIGURAS	14
LISTA DE TABELAS	16
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	17
1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1.1 Objetivo Geral	16
2.1.2 Objetivos Específicos.....	16
3 REFERENCIAL TEÓRICO	17
3.1 Polímeros.....	17
3.2 Polímeros utilizados na Manufatura Aditiva.....	17
3.3 Polímeros Biodegradáveis.....	17
3.3.1 Poli (ácido-láctico) - (PLA).....	18
3.3.2 Aplicabilidade do PLA.....	20
3.4 Escama do Pirarucu.....	21
3.5 Hidroxiapatita.....	21
3.5.1 Obtenção da Hidroxiapatita.....	23
3.6 Compósitos poliméricos	23
3.6.1 Métodos de obtenção de compósitos.....	25
3.7 Manufatura aditiva	25
3.7.1 Técnica FDM.....	28
3.8 Planejamento fatorial.....	29
4 METODOLOGIA	31
4.1 Materiais.....	32
4.1.1 PLA	32
4.2 Métodos.....	32
4.2.1 Obtenção da Hidroxiapatita.....	32
4.3 Caracterização das Propriedades Térmicas	34
4.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA/DTG).....	35
4.4 Caracterização Estrutural	35
4.4.1 Difração de Raios X (DRX)	35
4.5 Caracterização Química	36
4.5.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	36
4.6 Técnicas de Processamento	36

4.6.1	DOE (Design of Experiments)	36
4.6.2	Fabricação dos filamentos	37
4.6.3	Manufatura aditiva	42
4.7	Caracterização das Propriedades Mecânicas	47
4.7.1	Ensaio de Tração	48
4.7.2	Ensaio de Dureza Shore D.....	49
4.8	Caracterização Morfológica	50
4.8.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	50
4.8.2	Microscopia óptica (MO)	50
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1	Caracterização da Propriedades Térmicas.....	51
5.1.1	Análise Termogravimétrica (TGA/DTG).....	51
5.2	Caracterização Estrutural	55
5.2.1	Difração de Raios X (DRX)	55
5.3	Caracterização Química	60
5.3.1	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	60
5.4	Caracterização da Propriedades Mecânicas	63
5.4.1	Ensaio de Tração	64
5.4.2	Ensaio de Dureza Shore D.....	68
5.5	Caracterização Morfológica	70
5.5.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras puras e dos filamentos.....	70
5.5.2	Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das fraturas	75
6	CONCLUSÃO	85
7	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	87
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88

1 INTRODUÇÃO

Durante o final da década de 1980 foi introduzido no mercado o conceito de manufatura aditiva (AM), mais conhecida hoje como impressão 3D, com o intuito de atender a um nicho altamente especializado de construção de modelos e prototipagem rápida (Spohr, 2021). Inicialmente voltada para o desenvolvimento de protótipos e a redução do ciclo de design de produtos, a impressão tridimensional evoluiu para um processo amplamente utilizado em diversas áreas da indústria e da academia. Atualmente, é empregada rotineiramente em universidades e empresas, com receitas globais que ultrapassam US\$ 2 bilhões, das quais uma parte significativa está associada a prototipagem e serviços de design.

A manufatura aditiva tem despertado interesse não apenas pela sua capacidade de reduzir o tempo de produção e entrega de peças, mas também pela eficiência no uso de materiais, já que utiliza apenas a quantidade necessária de matéria-prima, reduzindo desperdícios e promovendo o uso racional de energia (Prado, 2019). Esse cenário a torna um dos pilares fundamentais da Indústria 4.0, contribuindo para a digitalização e customização dos processos produtivos.

Contudo, um dos desafios centrais para a expansão dessa tecnologia é a disponibilidade de materiais com propriedades adequadas, especialmente aqueles com menor impacto ambiental. Por essa razão, a comunidade científica tem direcionado esforços significativos ao desenvolvimento de novos insumos, como os biopolímeros, capazes de aliar desempenho técnico e sustentabilidade ambiental.

Entre os materiais mais promissores para impressão 3D está o poli (ácido láctico) - (PLA), um polímero termoplástico biodegradável, obtido a partir de fontes renováveis como o amido de milho e a cana-de-açúcar (Alberton, 2014). O PLA apresenta boa resistência mecânica, elevada processabilidade e apelo ambiental, o que o torna atraente para aplicações que vão desde embalagens e utensílios descartáveis até peças técnicas na área médica e automotiva. Em vista do crescente apelo por alternativas aos polímeros derivados do petróleo, o PLA tem ganhado destaque como substituto ambientalmente responsável.

Além disso, estudos apontam que o uso de compósitos poliméricos reforçados com materiais de origem natural pode aprimorar as propriedades mecânicas e térmicas dos biopolímeros (Spohr, 2021). Essa estratégia ganha ainda mais relevância no contexto brasileiro, dada a extraordinária biodiversidade do país. O Brasil concentra cerca de 20% de todas as espécies do planeta, o que o torna protagonista na bioprospecção — atividade que busca extrair

valor econômico da biodiversidade por meio da identificação de compostos, genes ou estruturas com potencial para novos produtos e tecnologias.

Nesse sentido, a utilização da hidroxiapatita (HAp) obtida a partir da escama do pirarucu (*Arapaima gigas*), peixe nativo da Amazônia, representa uma oportunidade inovadora. A HAp é um material cerâmico com composição semelhante à dos ossos e dentes humanos, sendo amplamente empregada em aplicações biomédicas devido à sua biocompatibilidade, osteocondutividade e capacidade de integração com tecidos vivos (Amorim, 2020). As escamas do pirarucu, por sua vez, constituem um resíduo abundante e subutilizado, cujo reaproveitamento pode agregar valor à cadeia produtiva local, promovendo desenvolvimento regional e sustentabilidade ambiental (Meazza, 2019).

Pesquisas recentes reforçam o potencial de cargas sustentáveis em filamentos PLA para impressão 3D, demonstrando ganhos em propriedades específicas. Orozco-Díaz et al. (2020) desenvolveram filamentos de PLA com hidroxiapatita sintética, evidenciando aumento da bioatividade e viabilidade de uso em aplicações de regeneração óssea. Han et al. (2021) relataram que scaffolds impressos com PLA/HAp apresentaram maior porosidade e superfície mais rugosa, fatores que melhoraram a adesão e proliferação celular. Ademais, um estudo de Milazzo et al. (2020) destacou que a incorporação de HAp em matrizes poliméricas processadas por manufatura aditiva aprimorou as propriedades estruturais e a bioatividade dos compósitos. Esses resultados corroboram a estratégia de reforço funcional e sustentável adotada na presente investigação.

Dessa forma, o desenvolvimento de compósitos de PLA reforçados com HAp extraída da escama do pirarucu, processados por manufatura aditiva, propõe-se como uma alternativa inovadora, aliando eficiência tecnológica, valorização de resíduos da biodiversidade amazônica e compromisso ambiental. Ainda que existam no mercado filamentos de compósitos com base biológica, a literatura aponta para a escassez de estudos aprofundados sobre o comportamento mecânico e térmico desses materiais alternativos, especialmente quando se utilizam reforços cerâmicos naturais em combinação com o PLA.

Diante desse contexto, esta pesquisa propõe a produção de um compósito de matriz polimérica de PLA com reforço cerâmico de hidroxiapatita proveniente da escama do pirarucu, utilizando a técnica de manufatura aditiva para a confecção dos corpos de prova. O objetivo é investigar as propriedades estruturais, químicas, mecânicas, térmicas e morfológicas do material obtido, contribuindo para o avanço no desenvolvimento de biomateriais sustentáveis e inovadores para aplicação industrial.

2 OBJETIVOS

2.1.1 Objetivo Geral

Obter e caracterizar filamentos compósitos à base de Poli (ácido-láctico) - (PLA) e hidroxiapatita (HAp), obtida a partir de escamas de pirarucu (*Arapaima gigas*), destinados à impressão 3D por Fused Deposition Modeling (FDM). Para isto, foi utilizada uma otimização da composição (percentual de HAp) e da temperatura de extrusão, a fim de avaliar os efeitos desses parâmetros nas propriedades estruturais, térmicas, químicas, morfológicas e mecânicas dos materiais obtidos.

2.1.2 Objetivos Específicos

Para alcançar o objetivo geral proposto, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Produzir Hidroxiapatita (HAp) através da escama do Pirarucu visando o aproveitamento de resíduos amazônicos;
- Realizar análise estrutural (DRX), morfológica (MEV e MO), química (FTIR) e térmica (TG/DTG), a fim de caracterizar os materiais precursores (PLA e HAp);
- Produzir compósitos com a matriz polimérica de PLA, utilizando uma variação de 5% a 15% de carga de HAp e variação de temperatura de extrusão de 190°C a 220°C, de acordo com a metodologia DOE;
- Imprimir corpos de prova para caracterização de propriedades mecânicas (Tração e Dureza), térmicas (TG/DTG), químicas (FTIR) e morfológicas (MEV e MO).

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Polímeros

Segundo Canevarolo (2024), a etimologia da palavra "polímero" tem origem no grego, em que "poli" significa muitos e "mero" refere-se à unidade que se repete. Assim, um polímero é uma macromolécula formada por várias unidades de repetição, chamadas meros, que estão ligadas por ligações covalentes. Os polímeros são sintetizados a partir de monômeros, que são moléculas com uma única unidade de repetição. Com base na estrutura química do monômero, no número médio de meros por cadeia e no tipo de ligação covalente, os polímeros podem ser categorizados em três grupos principais: Plásticos, Borrachas e Fibras.

Os polímeros termoplásticos têm a capacidade de se tornar maleáveis e fluir quando submetidos a aumento de temperatura e pressão. Após a remoção dessas condições, o polímero se solidifica, mantendo sua forma original. Essa transição é reversível do ponto de vista físico. Nos polímeros semicristalinos, a maleabilidade é devida à fusão da fase cristalina. Esses materiais são fusíveis, solúveis e recicláveis. Por outro lado, os termofixos são polímeros que amolecem apenas uma vez quando aquecidos e passam por um processo de cura que resulta em ligações cruzadas irreversíveis, tornando-os rígidos. Após esse processo, não amolecem mais com o calor, tornando-se infusíveis e insolúveis. Os elastômeros são polímeros que podem ser deformados repetidamente a pelo menos o dobro de seu comprimento original à temperatura ambiente e retornam rapidamente ao seu tamanho inicial quando a força é removida. (Canevarolo, 2024)

3.2 Polímeros utilizados na Manufatura Aditiva

Na fabricação aditiva, os polímeros termoplásticos são comumente empregados na forma de filamentos enrolados em bobinas. Dentre os materiais mais utilizados nesse processo estão o Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS), o Poli Ácido Lático (PLA) e o Nylon (BORAH, 2014). Estudos indicam que outros tipos de polímeros também podem ser empregados na impressão 3D, tais como o Politereflato de Etileno (PET), o Polietileno de Alta Densidade (PEAD), o Polipropileno (PP), o Poliestireno (PS) e o Policarbonato (PC). (Santos, 2018)

3.3 Polímeros Biodegradáveis

O emprego de polímeros biodegradáveis é considerado uma das diversas abordagens para reduzir o impacto ambiental causado pela disposição inadequada de polímeros sintéticos

derivados de fontes não renováveis, como o petróleo. Nos polímeros biodegradáveis, pelo menos uma fase da degradação ocorre por meio do metabolismo que naturalmente se desencadeia na presença de microrganismos (Alberton, 2014).

Alguns benefícios dos polímeros biodegradáveis incluem a capacidade de serem produzidos em larga escala industrial, especialmente no Brasil, um importante produtor de milho, batata e cana-de-açúcar. Esses polímeros apresentam boa resistência mecânica, baixa toxicidade e uma taxa de degradação mais rápida em comparação com os polímeros convencionais (Araújo, 2021).

Os polímeros biodegradáveis possuem características promissoras para serem aplicados em diversos setores, como automotivo, biomédico e de embalagens. Alguns exemplos desses polímeros incluem o poli (ácido láctico) (PLA), a policaprolactona (PCL) e o poli(hidroxibutirato) (PHB), os quais podem ser empregados na produção de peças utilizando os equipamentos disponíveis nas indústrias de transformação. O PLA, um poliéster biodegradável obtido de fontes renováveis, tem sido amplamente utilizado. (Alberton, 2014)

Os polímeros biodegradáveis estão em constante evolução, sendo cada vez mais empregados não apenas em embalagens, mas em diversos setores, o que os torna uma área de pesquisa com grande potencial para promover sua aplicação. No entanto, desafios precisam ser superados para aumentar a utilização desses polímeros, que ainda é limitada no Brasil, principalmente devido ao seu custo em comparação com as resinas tradicionais (Araújo, 2021).

Segundo Rosa et al. (2022), embora os polímeros biodegradáveis como o PLA apresentem propriedades mecânicas satisfatórias e apelo ambiental significativo, sua difusão industrial ainda enfrenta barreiras relacionadas ao custo de produção, à estabilidade térmica e à compatibilidade com processos convencionais de transformação.

3.3.1 Poli (ácido-láctico) - (PLA)

O PLA, um poliéster alifático, termoplástico, pode ser cristalino ou amorfo, sendo biocompatível e biodegradável. Ele é produzido a partir do ácido láctico, que pode ser derivado de fontes renováveis. A estrutura molecular do poli(ácido láctico) está demonstrada na Figura 1. (Oliveira, 2023)

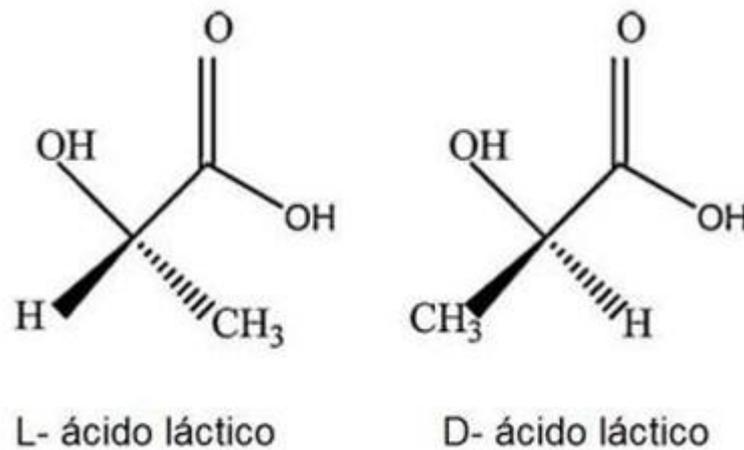


Figura 2: Isômeros de ácido láctico.
Fonte: Dias, 2022.

3.3.2 Aplicabilidade do PLA

Segundo Souza et al. (2021), o PLA tem sido amplamente utilizado em áreas como embalagens, agricultura, engenharia de tecidos e impressão 3D, devido à sua biodegradabilidade, facilidade de processamento e propriedades mecânicas comparáveis às de polímeros convencionais derivados do petróleo.

O PLA é um polímero conhecido por sua capacidade de biodegradação, compatibilidade com organismos vivos, propriedades termoplásticas e sustentabilidade ambiental. Por isso, é considerado um material versátil em termos de uso, podendo servir tanto como produto convencional quanto como biomaterial. A Tabela 1 apresenta diversas aplicações do PLA descritas em estudos científicos. (Dias, 2022)

Tabela 1: Principais aplicabilidades do PLA.
Fonte: Dias, 2022

Principais aplicações do PLA		
Vestuário	Produto de Higiene	Produtos farmacêuticos
Embalagens	Próteses e suturas	Suportes para engenharia de tecido
Móveis	Produtos para construção civil	Produtos agrícolas

Na indústria atual, o PLA se destaca por sua biocompatibilidade, não causando efeitos tóxicos ou cancerígenos na maioria dos organismos, e por ser ambientalmente vantajoso,

requerendo de 25 a 55% menos energia em sua produção em comparação com polímeros tradicionais como o PET ou PP. Devido às suas propriedades positivas, como biodegradabilidade, compatibilidade com organismos vivos e facilidade de processamento, o PLA é altamente versátil em termos de aplicação, podendo ser empregado tanto como produto convencional quanto como biomaterial. (Dias, 2022)

De acordo com Santana (2018), além de ser um polímero de origem renovável, o PLA apresenta significativa economia de energia no seu processo de produção, quando comparado a plásticos tradicionais como PET e PS, destacando-se como alternativa ambientalmente mais responsável.

3.4 Escama do Pirarucu

As escamas do pirarucu (*Arapaima gigas*) constituem um material de origem biológica que reúne elevada rigidez superficial com notável flexibilidade estrutural, características que a tornam uma cerâmica natural única, massa superior a 150 Kg, são compostas de duas camadas: uma camada de fibras de colágeno, paralelas, e outra camada superficial dura e altamente mineralizada. (Silveira, 2019)

Segundo Meazza (2019), essas escamas são capazes de resistir aos ataques de predadores como a piranha: os dentes conseguem penetrar parcialmente a camada externa, mas se fragmentam antes de atingir os tecidos internos do peixe. Essa proteção é garantida por uma composição hierárquica: uma cobertura mineralizada rígida superficial e uma base composta majoritariamente por fibras de colágeno, organizadas em camadas sobrepostas em diferentes orientações (estrutura tipo "Bouligand"). Essa disposição confere à escama uma combinação de resistência e ductilidade, sendo capaz de absorver e dissipar energia mecânica com eficiência.

O desempenho mecânico das escamas, aliado à sua estrutura laminar adaptativa, tem despertado interesse na área de biomateriais e biomimetismo, inspirando o desenvolvimento de novas tecnologias de proteção. As potenciais aplicações vão desde armaduras pessoais e componentes veiculares até escudos avançados para proteção de espaçonaves contra impactos de micrometeoritos e detritos orbitais. (Meazza, 2019)

De maneira geral, como é descrito por Silveira (2019) a maioria das escamas de peixes tem materiais constituintes semelhantes, como: hidroxiapatita deficiente em cálcio (HA), parte mineralizada da escama e fibrilas de colágeno pertencente a parte orgânica.

3.5 Hidroxiapatita

A hidroxiapatita (HAp) é um composto de fosfato de cálcio hidratado que constitui aproximadamente 55% da composição dos ossos, 96% do esmalte dentário e 70% da dentina, sendo também uma reserva de fósforo e cálcio em animais vertebrados. Além de suas diversas propriedades, como bioatividade e capacidade de estabelecer conexões com tecidos circundantes e com o hospedeiro após implantação, as cerâmicas de fosfato de cálcio demonstram excelente biocompatibilidade, não causam toxicidade local, e geralmente não provocam inflamações ou reações imunológicas graves decorrentes da introdução de material estranho. (Coco, 2018)

A hidroxiapatita (HAp) é um fosfato de cálcio com fórmula molecular $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$, cuja razão molar cálcio por fósforo é de 1,67. Sua estrutura cristalina apresenta simetria hexagonal, como mostrado na Figura 3, composta por dez íons de cálcio distribuídos em dois sítios não equivalentes: quatro em posição tetraédrica (Ca I) e seis em posição octaédrica (Ca II). Esses íons se organizam junto a grupos fosfato (PO_4^{3-}) e hidroxila (OH^-), formando uma célula unitária estável e altamente ordenada. Os cristais naturais de HAp possuem parâmetros de rede característicos: $a = b = 9,389 \text{ \AA}$, $c = 6,869 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$. Essa composição e organização conferem à HAp propriedades estruturais importantes para aplicações biomédicas e tecnológicas. (Meazza, 2019)

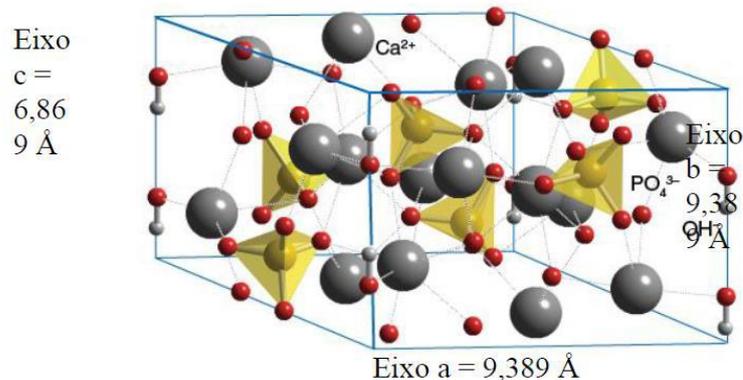


Figura 3: Representação Esquemática da Estrutura Cristalina da Hidroxiapatita
Fonte: Meazza, 2019.

As propriedades benéficas das biocerâmicas são principalmente atribuídas à composição química desses materiais. A hidroxiapatita biológica é formada por íons como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , os quais podem ser armazenados ou liberados de acordo com as necessidades dos fluidos corporais. Composta principalmente por íons de cálcio e fosfato, juntamente com os demais íons mencionados, a hidroxiapatita é capaz de contribuir para o equilíbrio iônico entre os fluidos biológicos e a própria cerâmica. (Coco, 2018).

3.5.1 Obtenção da Hidroxiapatita

A hidroxiapatita (HAp) pode ser produzida por síntese química ou extraída de fontes naturais. Diversas pesquisas abordam os diferentes métodos para a fabricação de HAp, tanto sintética quanto natural. A HAp natural é comumente obtida a partir de fontes biológicas ou resíduos, como ossos de mamíferos, espinhas ou escamas de peixes, como por exemplo: as escamas do pirarucu, entre outros. (Silveira, 2019)

O processo de obtenção de HAp a partir desses materiais envolve etapas como calcinação, hidrólise alcalina, hidrotermal ou uma combinação delas. Por outro lado, a produção de HAp sintética pode ser realizada por métodos a seco ou por métodos úmidos, como precipitação química, hidrólise, sol-gel, hidrotermal, emulsão, sonoquímica e processos de alta temperatura, como a combustão.

A Tabela 2 evidencia as informações da literatura que apresentam os métodos de produção da hidroxiapatita, abrangendo tanto a obtenção a partir de fontes naturais quanto a síntese da hidroxiapatita artificial. (Silveira, 2019)

Tabela 2: Métodos de obtenção da hidroxiapatita.
Fonte: SILVEIRA, 2019

Obtenção da hidroxiapatita	Métodos
Via agente natural	Calcinação; hidrólise alcalina; precipitação sol-gel; químico mecânico; irradiação por microondas; precipitação química; irradiação ultrasônica.
Via Sintética	Métodos secos (estado sólido e mecânicos); métodos úmidos (precipitação química, hidrólise, sol-gel, hidrotérmico, emulsão e sonoquímica) e processos de alta temperatura (combustão e pirólise)

3.6 Compósitos poliméricos

Os compósitos poliméricos podem ser classificados como termoplásticos ou termorrígidos. A distinção fundamental entre esses dois tipos reside no comportamento durante o aquecimento, ou seja, os termoplásticos são polímeros que podem ser moldados repetidamente devido à capacidade de se tornarem fluidos quando aquecidos e depois se solidificarem ao esfriar. Por outro lado, os termorrígidos não apresentam essa característica

fluida devido às ligações cruzadas entre as cadeias moleculares. A Tabela 3 apresenta as principais propriedades dos polímeros termoplásticos e termorrígidos.

Tabela 3: Comparação das propriedades entre termoplásticos e termorrígidos.
Fonte: Silva, 2014

Termoplásticos	Termorrígidos
Reciclável mecanicamente	Não reciclável mecanicamente
Tempo ilimitado de armazenamento	Tempo limitado de armazenamento
Alta viscosidade quando fundido	Baixa viscosidade durante o processo
Baixa resistência à fluência	Alta resistência à fluência
Temperatura de uso limitada à Tg e Tm. Baixa estabilidade térmica e dimensional	Alta resistência térmica e dimensional

Os polímeros termorrígidos são amplamente empregados em aplicações estruturais em materiais compósitos devido às suas vantagens em relação aos termoplásticos, como alta rigidez, estabilidade térmica elevada, estabilidade dimensional, boas propriedades de isolamento elétrico e térmico, resistência à fluência e relaxação. Entre as resinas termorrígidas mais comuns e acessíveis estão os poliésteres, poliuretanos, vinil-éster e resinas fenólicas, frequentemente utilizadas na composição de compósitos reforçados com fibras de vidro. Por outro lado, as resinas epóxi, apesar de mais caras, são amplamente empregadas em aplicações estruturais e aeroespaciais devido às suas superiores propriedades mecânicas e resistência à umidade em comparação com os poliésteres, poliuretanos e resinas vinílicas caras. (Silva, 2014)

A escolha da matriz é determinada pela aplicação do compósito e pelas propriedades desejadas. Do ponto de vista industrial, as matrizes termoplásticas são mais vantajosas devido à capacidade de produzir um grande número de peças em um curto período de tempo, com menos necessidade de mão de obra especializada. Os polímeros termoplásticos, que consistem em macromoléculas de cadeia linear ou ramificada, são tipicamente fundidos durante o processamento e podem ser reciclados, pois podem ser fundidos e retornar ao seu estado original sem degradação. Os termoplásticos, e conseqüentemente os compósitos termoplásticos, podem ser moldados por injeção, extrusão ou outras técnicas de moldagem por aquecimento.

As principais limitações dos componentes de termoplásticos incluem restrições de tamanho e custos de equipamentos de processamento, sendo que peças maiores são mais suscetíveis a deformações e exigem equipamentos de processamento mais caros. (Silva, 2014)

3.6.1 Métodos de obtenção de compósitos

O desenvolvimento e a forma como os diversos elementos dos compósitos são mesclados estão estreitamente ligados aos métodos e procedimentos de fabricação. A escolha do processo de fabricação para um compósito é determinada pelo resultado desejado (formato da peça, dimensões e acabamento) e pela escala de produção necessária: custo do processo, escala de produção, tamanho físico do componente, quantidade relativa de cargas, consistência das características de cada item, entre outros fatores. (Neto, 2016)

Neste estudo, o método de processamento de compósitos escolhido é a Mistura por fusão: A técnica de fusão consiste em adicionar as partículas de reforço junto com o polímero em uma extrusora, nas quantidades desejadas, para que ocorra a mistura em uma temperatura próxima ao estado fundido dos materiais. (Oliveira, 2023)

3.7 Manufatura aditiva

O processo de fabricação é uma operação que resulta em alterações físicas e/ou químicas em uma matéria-prima, com o objetivo de valorizá-la. A Manufatura Aditiva (MA ou Additive Manufacturing - AM), também conhecida como Impressão 3D, envolve a criação da forma desejada adicionando materiais camada por camada. Essa abordagem se baseia na ideia de que qualquer objeto pode ser decomposto em várias camadas e reconstruído com elas, independentemente de sua complexidade geométrica. Inicialmente, as técnicas de manufatura aditiva eram empregadas principalmente para a produção de protótipos rápidos (rapid prototype - RP). Atualmente, suas aplicações na indústria não se restringem mais apenas a modelos em escala reduzida, mas também abrangem produtos finais altamente complexos. (Braga, 2017)

As principais distinções entre os métodos de fabricação aditiva podem ser explicadas em relação a quatro elementos: a matéria-prima inicial, a fonte de energia, o processo de formação das camadas e as condições em que a peça é construída. O conceito de AFFs (Agentes Formadores de Fatias) é usado para descrever os princípios que influenciam a matéria-prima durante a formação das camadas. Esses agentes podem assumir diferentes formas, como feixes de energia (laser, elétrons, íons), cabeçotes de impressão (jato de tinta ou extrusão polimérica), lâminas, e podem estar associados ou não a sistemas mecânicos, como rolos para espalhar pó,

niveladores de líquido ou dispositivos para ajuste de camadas. A Tabela 4 resume alguns dos processos de fabricação aditiva. (Santana, 2015)

Tabela 4: Diferenças entre os processos de MA.
Fonte: Santana, 2015.

Tecnologia	Princípio de funcionamento	Material
Processo fotopolimerização	por Radiação UV (Ultra Violeta) é utilizada para curar um polímero fotocurável.	Resinas e polímeros fotocuráveis.
Processo por fusão de pós	Um feixe laser é conduzido sobre um leito contendo pó, fundindo termicamente os materiais e formando a seção transversal da camada	Polímeros, metais e cerâmicas.
Sistemas baseados em extrusão	Deposição de um material por um cabeçote extrusor. O material fundido logo após depositado se resfria e solidifica.	Polímeros cerâmicas.
Processo por laminação de chapas	O processo utiliza um laser de CO ₂ , que corta as lâminas. As folhas podem ser cortadas e empilhadas, ou empilhadas e cortadas. A união entre as folhas pode ser por colagem com adesivos, processo de união térmica, entre outros.	Papel, polímeros.

Os procedimentos de fabricação aditiva começam com a elaboração de um modelo tridimensional (3D) utilizando um software CAD. Esse modelo 3D é comumente convertido para um arquivo no formato STL (Standard Tessellation Language). O arquivo STL é então processado por um software de planejamento, onde é dividido em camadas individuais. As instruções resultantes são enviadas para a máquina de fabricação aditiva, que construirá os objetos adicionando camada por camada (Santana, 2015). A Figura 4 apresenta de forma resumida as etapas envolvidas nos processos de fabricação aditiva.

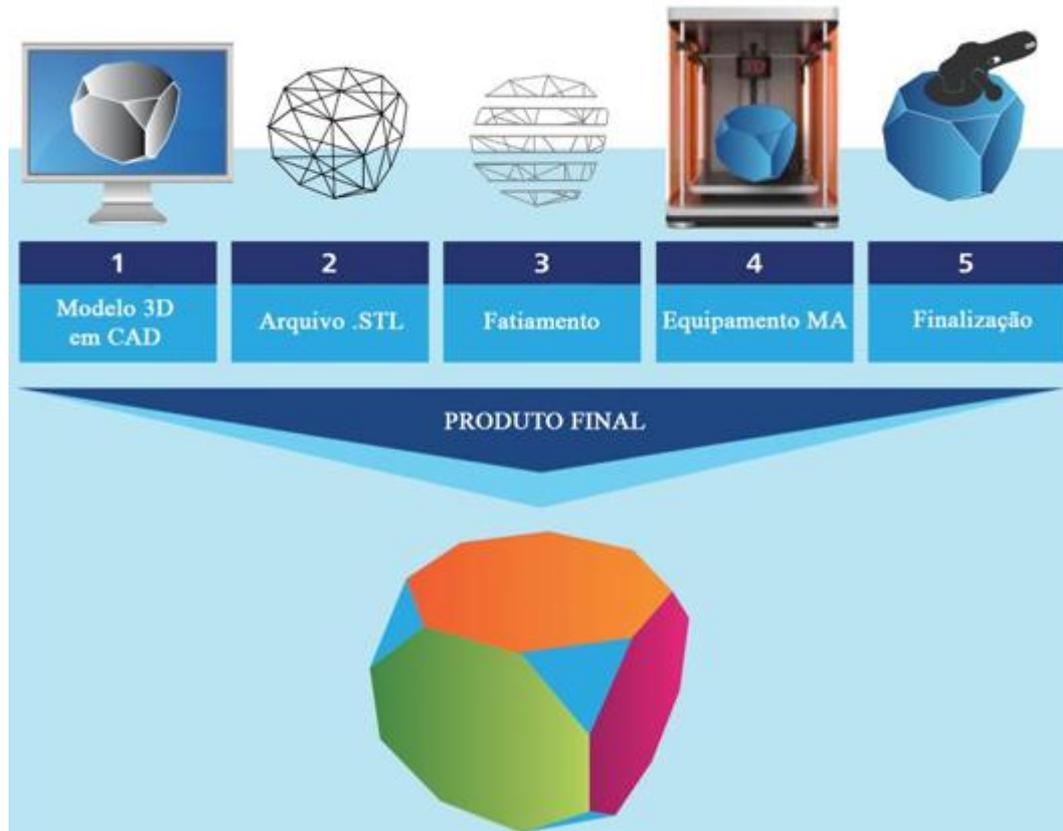


Figura 4: Etapas dos processos de manufatura aditiva.
Fonte: Santana, 2015

Diversas tecnologias de impressão 3D têm sido exploradas na fabricação de compósitos poliméricos, destacando-se entre elas a Modelagem por Fusão e Deposição de Materiais (FDM), a Sinterização Seletiva a Laser (SLS), a Estereolitografia (SLA) e a impressão por jato de tinta 3D. Dentre essas, técnicas como FDM e SLS já estão amplamente consolidadas na indústria, enquanto outras ainda se encontram em fase de desenvolvimento e avaliação em estudos acadêmicos e experimentais.

Segundo Campos (2022), a escolha da técnica de manufatura aditiva mais adequada depende de uma combinação de fatores, incluindo o tipo de material utilizado, a velocidade e resolução da impressão, os custos operacionais e, principalmente, o desempenho requerido do produto final. Cada tecnologia apresenta particularidades que influenciam diretamente a qualidade, a complexidade geométrica e as propriedades funcionais das peças produzidas.

Nesse contexto, de acordo com Zotti et al. (2024), diante das várias técnicas de Manufatura Aditiva, a técnica FDM destaca-se por sua versatilidade e potencial de aplicação tanto em prototipagem rápida quanto na produção de peças funcionais, especialmente quando associada ao uso de compósitos poliméricos reforçados, o que contribui para o desenvolvimento de produtos sustentáveis e de alto desempenho.

3.7.1 Técnica FDM

A técnica inicial de fabricação aditiva que utiliza a extrusão de materiais foi registrada como FDM (Fused Deposition Modeling) ou modelagem por fusão e deposição de material (expressão reservada para equipamentos fabricados pela empresa Stratasys Inc.). Nesse método, um polímero termoplástico é derretido, extrudado e depositado em camadas sucessivas. (Oliveira, 2023)

Na Figura 5, pode-se observar como acontece o processo FDM, onde a matéria-prima, que é um termoplástico, é fornecida na forma de filamentos enrolados em uma bobina. Um sistema composto por um par de polias é encarregado de puxar o filamento da bobina e conduzi-lo através de um canal aquecido, onde ele se torna semi-líquido ou pastoso. O próprio filamento atua como um êmbolo no início do processo de extrusão, empurrando o material através de um bico com diâmetro controlado. O cabeçote extrusor se move ao longo dos eixos X e Y, controlado por CNC, depositando o filamento resultante da extrusão sobre a plataforma de construção. Esta plataforma se move para baixo ao longo do eixo Z, correspondendo à altura de uma camada. Quando o filamento depositado entra em contato com a superfície da peça em construção, ele se solidifica e se adere à camada anterior. (Campos, 2022)

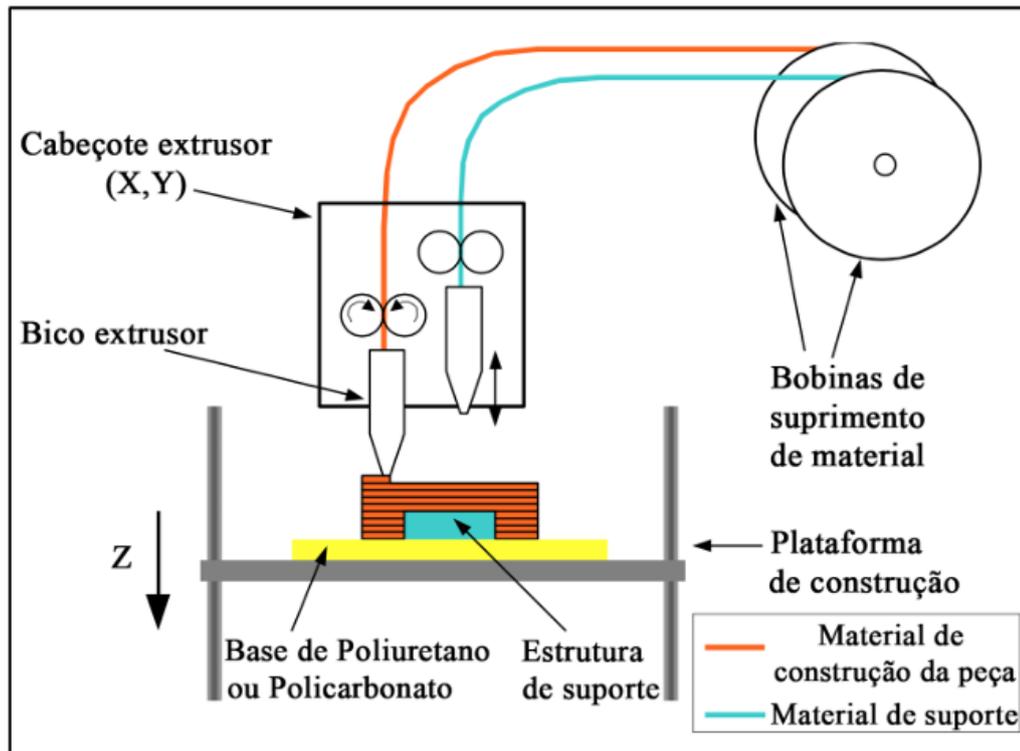


Figura 5: Princípio do processo FDM
Fonte: Santana, 2015

3.8 Planejamento fatorial

O planejamento de experimentos (DOE) é uma ferramenta que permite investigar simultaneamente os efeitos das variáveis de entrada (fatores) nas variáveis de saída (resposta). Esses experimentos envolvem uma série de testes nos quais são feitas mudanças intencionais nas variáveis de entrada, com a coleta de dados em cada teste. A utilização do DOE ajuda a identificar as condições do processo e dos elementos do produto que influenciam a qualidade, permitindo determinar as configurações ideais dos fatores para otimizar os resultados. (Spaziante, 2019)

Um desafio comum enfrentado por aqueles que realizam experimentos é entender o impacto de uma ou mais variáveis em uma outra variável específica. Em termos estatísticos, isso envolve investigar como a resposta (como, por exemplo, o valor de tensão) é influenciada por fatores como temperatura, porcentagem de partículas e rotação. Ao planejar qualquer experimento, o primeiro passo é determinar quais fatores e respostas são de interesse, podendo ser de natureza qualitativa ou quantitativa. Em certos casos, pode ser necessário considerar múltiplas respostas simultaneamente. (Oliveira, 2023)

As respostas representam as variáveis de saída do sistema, nas quais os pesquisadores estão interessados e que podem ser impactadas por alterações nos fatores em estudo. Após a

identificação de todos os fatores e respostas, o próximo passo é estabelecer de forma clara o objetivo a ser alcançado com os experimentos. Isso permite a escolha do planejamento mais adequado, como os planejamentos fatoriais de dois níveis, os quais são úteis em investigações iniciais para determinar a influência dos fatores sobre a resposta, sem a necessidade de uma descrição detalhada dessa influência. Esses planejamentos são de fácil execução e podem ser expandidos posteriormente para criar um planejamento mais complexo, caso haja interesse em aprofundar a relação entre a resposta e os fatores chave. Quando se lida com muitos fatores, é provável que alguns deles tenham uma influência insignificante sobre a resposta. (Oliveira, 2023)

4 METODOLOGIA

Resumidamente, conforme mostrado na figura 6, o fluxograma ilustra as etapas realizadas durante o trabalho, mostrando a sequência de atividades executadas.

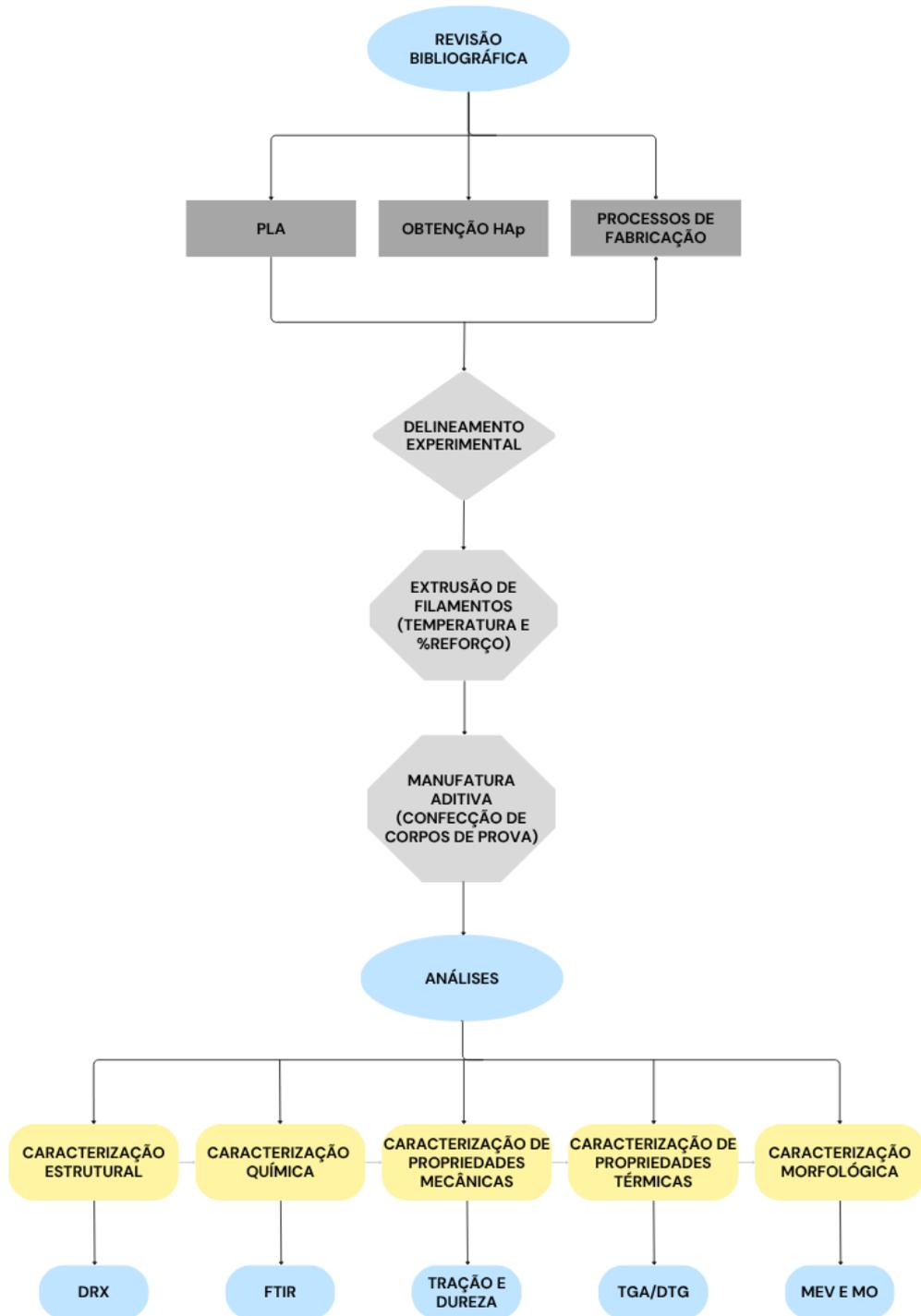


Figura 6: Fluxograma de trabalho
Fonte: Autor

4.1 Materiais

4.1.1 PLA

O PLA NatureWorks é um bioplástico biodegradável feito a partir de recursos naturais renováveis. Este foi fornecido pela empresa 3DM, como mostrado na figura 7. Onde é usado uma coloração a partir de masterbatch, o que garante que lote após lote as cores permaneçam as mesmas, assim uma reposição vai ter sempre a mesma cor da original.

- Especificações Técnicas

Diâmetro do Filamento: $1,75 \pm 0,05$ mm

Densidade: $1,24$ g/cm³

Temperatura de transição Vítrea: 55-60 °C

Comprimento: +/- 350 metros por Kg

Peso Líquido/Bruto: 1.0 KG (2.2lbs)



Figura 7: Filamento de PLA
Fonte: 3DM

4.2 Métodos

4.2.1 Obtenção da Hidroxiapatita

As escamas utilizadas neste estudo foram coletadas em um viveiro localizado no município de Parintins, Amazonas. Inicialmente, foram lavadas com água corrente e, posteriormente, submetidas à limpeza no limpador ultrassônico (CBU-100/3LDG -Planatc), por 3 minutos, com o intuito de remover impurezas superficiais. Em seguida, foi realizada uma

limpeza manual com escova, visando à eliminação de resíduos mais aderentes, como rebarbas e fragmentos orgânicos.

Após o processo de limpeza, as escamas foram separadas, como mostra a Figura 8, e submetidas à secagem em estufa com circulação e renovação de ar (SL-102), por um período de 24 horas a uma temperatura constante de 100 °C.

Para o tratamento térmico, foi realizada a calcinação das amostras, demonstrado na Figura 9, peso de 70 g de escama, a uma temperatura de 700 °C, com uma taxa de aquecimento controlada de 10 °C/min. O tempo de permanência na mufla (Revest Arc) foi de 2 horas, conforme parâmetros estabelecidos por Amorim (2020).

Após a finalização do processo de tratamento térmico, o material foi cuidadosamente removido da mufla e submetido a moagem manual em um almofariz, ilustrado na Figura 10. Foi possível observar que houve uma redução do tamanho das partículas por meio da quebra de agregados, porém ainda havia partículas com tamanhos e formatos irregulares.

Em seguida, o conteúdo de escama calcinada já moído foi condicionado a passar por um peneiramento, onde as peneiras possuíam classificação granulométrica de malhas de 30, 40, 100 e 400 mesh, sendo a última com abertura de 0,038 mm. Após passar por todas as malhas o material foi reduzido em torno de 30 g, ou seja, cerca de 50% da massa inicial. Tal processo foi realizado a fim de obter uma fração com tamanho de partícula fino o suficiente para melhor aderência com o polímero base, como pode ser visto na Figura 11 a) e b).



Figura 8: Escamas de Pirarucu.
Fonte: Autor



Figura 9: Escamas de Pirarucu após tratamento térmico de 700° C.

Fonte: Autor



Figura 10: Escamas de Pirarucu após passar por almofariz, reduzido a HA.

Fonte: Autor

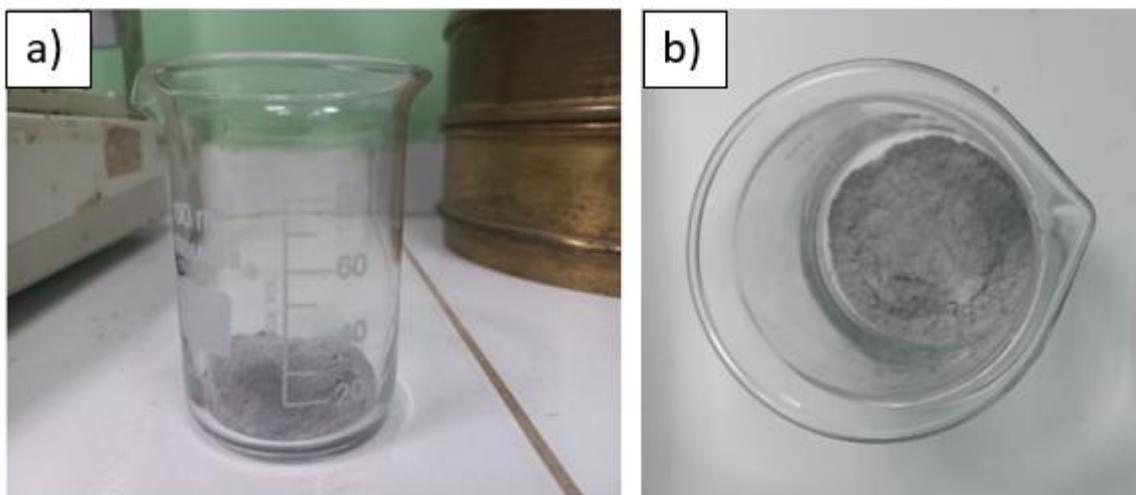


Figura 11: a) Vista lateral de Escamas de Pirarucu reduzido a HA após 400 mesh. b) Vista superior Vista lateral de Escamas de Pirarucu reduzido a HA após 400 mesh.

Fonte: Autor

4.3 Caracterização das Propriedades Térmicas

4.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)

As análises termogravimétricas foram realizadas tanto nas amostras iniciais quanto nos filamentos produzidos durante o desenvolvimento deste trabalho, com o intuito de analisar a estabilidade térmica dos materiais e caracterizar suas propriedades físicas e químicas em função da temperatura.

Os testes foram efetuados em um equipamento de análise térmica (SHIMADZU TGA-50H, Japão), sob atmosfera inerte de nitrogênio, com fluxo constante controlado em 50 mL/min. As medições ocorreram em uma faixa de temperatura entre 40 °C e 1000 °C, utilizando uma taxa de aquecimento de 20 °C por minuto, como mostra o estudo de Silva (2021). Para cada análise, aproximadamente 10 mg de material foram pesados e colocados em cadinhos de platina para a realização dos ensaios. As curvas de TG e DTG foram plotadas no software origin 2016.

4.4 Caracterização Estrutural

4.4.1 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) é amplamente empregada para a investigação de estruturas cristalinas e do espaçamento atômico em materiais diversos. O princípio fundamental dessa técnica baseia-se na interferência construtiva entre um feixe monocromático de raios X e a amostra cristalina analisada. Os raios X são gerados a partir de um tubo de raios catódicos, submetidos a filtros para obtenção de radiação monocromática, colimados e direcionados à amostra. (Silva, 2020)

Quando a amostra cristalina, caracterizada por uma distância interplanar d , é irradiada por raios X com comprimento de onda λ , ocorre a difração dos raios X devido à interferência construtiva dos feixes espalhados. Essa difração é detectada em ângulos específicos 2θ , e obedece à Lei de Bragg, expressa pela relação:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

Equação 1 – Lei de Bragg

Fonte: Silva, 2020

Em que n representa um número inteiro, λ é o comprimento de onda dos raios X, d é a distância interplanar que gera a difração e θ é o ângulo de incidência do feixe de raios X. (Silva et al., 2020)

A caracterização estrutural dos materiais puros foi realizada por meio da técnica de difração de raios X (DRX), utilizando o método do pó. Os experimentos foram administrados em um difratômetro (D2Phaser, Bruker, Alemanha), equipado com fonte de radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), no Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN) do Instituto Federal do Amazonas (IFAM) – Campus Manaus Distrito Industrial (CMDI). A coleta dos dados foi realizada na faixa angular de 2θ variando de 5° a 100° , com passo de $0,02^\circ$ por minuto. As condições operacionais do equipamento foram mantidas constantes, com corrente elétrica de 10 mA e tensão de 30 kV, conforme descrito por Nascimento (2022).

4.5 Caracterização Química

4.5.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Para analisar os grupos funcionais presentes na estrutura dos materiais, foi realizado o teste de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Os espectros na faixa do infravermelho foram coletados com o Espectrômetro FTIR, (Cary 630, Agilent, Estados Unidos). As medições foram feitas na faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} . Os dados foram registrados utilizando o software Multilab e os gráficos foram gerados com o auxílio do software Origin PRO 2016.

4.6 Técnicas de Processamento

4.6.1 DOE (Design of Experiments)

Para encontrar a melhor mistura entre o PLA e a HAp na fabricação dos filamentos destinados aos CPs, a técnica empregada neste estudo foi a ferramenta DOE (Design of Experiments - Planejamento Experimental). Essa ferramenta estatística é amplamente empregada para determinar a configuração ideal que um conjunto de variáveis controláveis deve ter para maximizar um resultado específico no processo, sendo um aspecto crucial do trabalho. O objetivo é identificar quais variáveis independentes (variáveis de entrada "X" que afetam as características do produto/serviço) têm maior influência em uma determinada variável de resposta (variável de saída e dependente "Y").

No estudo, foi utilizado o planejamento de experimento fatorial completo para identificar os fatores mais significativos que impactam a resposta. Essa análise foi realizada com o software Minitab. Esse tipo de estudo é comumente realizado quando se deseja avaliar o efeito de todas as combinações de fatores e seus níveis em uma variável de resposta específica, visando otimizá-la.

Portanto para a definição das condições experimentais foi empregada a metodologia de planejamento de experimentos (Design of Experiments – DOE), considerando como variáveis de entrada a proporção de partículas de hidroxiapatita (HAp), variando de 5% a 15%, e a temperatura de extrusão, com variação de 190 °C a 220 °C.

As faixas selecionadas para ambas as variáveis foram definidas com base em dados disponíveis na literatura especializada, conforme mencionado por Jaafar (2024), Carlos (2016), Dias (2022) e Spohr (2021), com o objetivo de avaliar a influência desses parâmetros nas propriedades dos compósitos obtidos.

A Tabela 5 apresenta o delineamento experimental adotado, contemplando cinco combinações distintas de proporção entre PLA e HAp, bem como os valores correspondentes de massa (em gramas) utilizados no processo de fabricação dos filamentos, além das respectivas temperaturas de extrusão aplicadas.

Tabela 5: Planejamento experimental HAp X PLA.
Fonte: Autor

Amostra	% PLA	% HAp	PLA (g)	HAp (g)	°C
S1	90	10	54	6	205
S2	95	5	57	3	220
S3	95	5	57	3	190
S4	85	15	51	9	190
S5	85	15	51	9	220

4.6.2 Fabricação dos filamentos

A produção dos filamentos iniciou-se com a granulação do filamento de PLA comercial previamente adquirido. Para esse processo, utilizou-se um granulador (GRAN.100/AX, Brasil), por meio do qual foram obtidos pellets com dimensão média de 1,0 mm. Como mostra a Figura 12.



Figura 12: Pellets de PLA com dimensão média de 1,0 mm.
Fonte: Autor

Os grânulos de PLA obtidos foram, então, submetidos a um processo de secagem em estufa para esterilização e secagem (OLIDEF CZ, ECB Linea, Brasil) permanecendo por 6 horas a 70 °C (Oliveira, 2023). Essa etapa foi essencial em razão da natureza higroscópica do PLA, sendo a secagem responsável por minimizar a absorção de umidade, o que poderia comprometer a qualidade do compósito final durante o processo de extrusão.

Posteriormente, as quantidades de partículas de hidroxiapatita (HAp) previamente definidas no planejamento experimental (DOE) foram pesadas e incorporadas aos grânulos de PLA secos. A homogeneização da mistura foi realizada por meio de agitação mecânica, as porcentagens de partículas de HAp e PLA foram alocadas em um frasco de vidro com tampa e foram misturadas por meio de movimentos repetitivos de oscilações por cerca de 15 minutos, até que as partículas de HAp apresentassem aderência visível sobre a superfície dos pellets de PLA, conforme evidenciado na Figura 13, é perceptível que houve aderência, como também é mostrado na metodologia de Jaafar, 2024, onde não é aplicado nenhum tipo de tratamento químico, apenas adesão por contato.

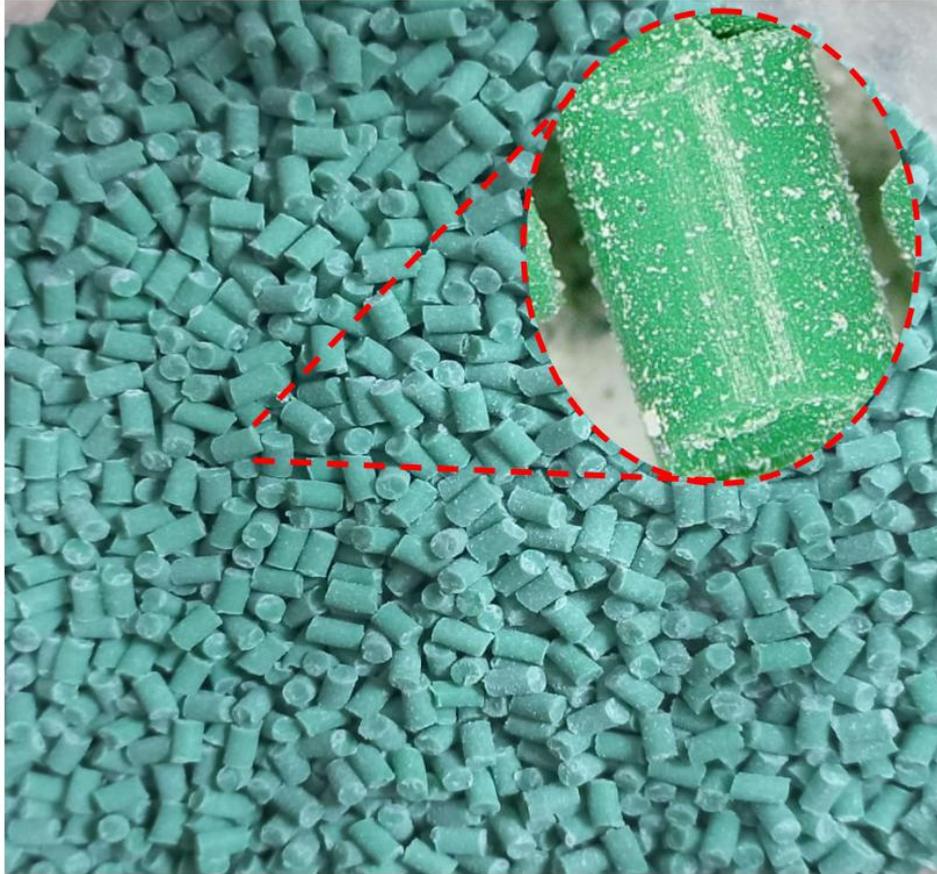


Figura 13: PLA misturado com HAp.
Fonte: Autor

A extrusão dos filamentos foi realizada utilizando uma mini extrusora monorroscas (AX6LD26MN/AX Plástico, Brasil), especialmente desenvolvida para a fabricação de filamentos destinados à impressão 3D. Todo o processo foi conduzido nas instalações do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento (P&D) da Escola Superior de Tecnologia (EST/UEA).

Durante a extrusão, manteve-se uma velocidade constante de rotação da rosca de 45 rpm. Os filamentos foram resfriados inicialmente em banho de água a 25 °C e, posteriormente, à temperatura ambiente, representado pela Figura 14. As composições processadas corresponderam às amostras S1, S2, S3, S4 e S5, conforme descrito na Tabela 5.



Figura 14: Fabricação de filamento de PLA+HAp (Resfriamento em água e temperatura ambiente).
Fonte: Autor

Observou-se que apenas as composições S1, S3 e S4 resultaram em filamentos contínuos e com características adequadas para impressão 3D, demonstrados na Figura 15. As formulações S2 e S5 apresentaram degradação durante o processo de extrusão, não sendo possível a formação de filamentos, como ilustrado na Figura 16. Isso é explicado por Jaafar, 2024, onde menciona que compósitos com percentual mais alto não puderam ser produzidos devido à significativa fragilidade do compósito polimérico, o que explica a fragilidade da amostra S5 com 15% de HAp, para amostra S2, embora a percentual de HAp seja baixa, de 5%, a combinação com a temperatura de 220°C acabou não sendo benéfica e também degradou o compósito, antes mesmo de formar o filamento. Portanto, a temperatura acabou sendo o fator principal para esta degradação precoce, pois conforme é destacado por Velghe (2023), os grupos éster presentes na estrutura do poli(ácido lático) (PLA) apresentam elevada sensibilidade a fatores como temperatura, umidade e esforços de cisalhamento, o que representa um desafio relevante em processos térmicos, especialmente na extrusão. A exposição a essas condições pode desencadear diferentes mecanismos de degradação, sendo a degradação térmica uma das principais, caracterizada pela redução acelerada do peso molecular e consequente perda das propriedades mecânicas e estruturais do polímero.

O autor também ressalta que a elevação do teor de umidade associado ao aumento da temperatura de processamento intensifica o processo de degradação, resultando em uma queda ainda mais acentuada do peso molecular. Tais alterações são atribuídas, principalmente, às reações de cisão da cadeia polimérica, associadas à degradação hidrolítica e térmica. Dessa forma, para mitigar esses efeitos indesejados, torna-se essencial a adoção de condições de processamento mais suaves, como o controle rigoroso da temperatura de extrusão (preferencialmente abaixo de 200 °C) e a pré-secagem adequada do PLA, de modo a minimizar a presença de umidade antes do processamento por fusão.

Dessa forma, apenas três tipos de filamentos foram efetivamente produzidos, conforme sintetizado na Tabela 6.



Figura 15: Filamentos de PLA+Hap, referente às composições S1, S3 e S4.
Fonte: Autor

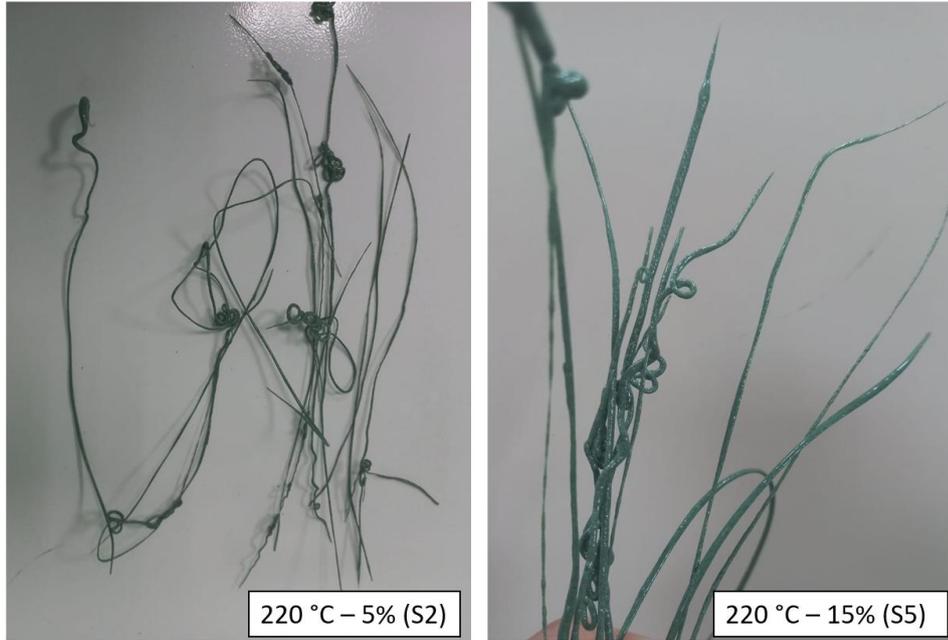


Figura 16: Filamentos de PLA+HAp degradados, referente às composições S2 e S5.
Fonte: Autor

A velocidade de tração na saída da extrusora, bem como a velocidade de rotação da rosca tiveram influência direta sobre o diâmetro final dos filamentos. As médias dos diâmetros obtidos para cada condição experimental estão apresentadas na tabela 6. Portanto para o estudo foram fabricados 3 tipos de composições de PLA+HAp, com as variáveis descritas na Tabela 6.

Tabela 6: Filamentos fabricados de PLA/HAp.
Fonte: Autor

Amostra	PLA (%)	HAp (%)	Temperatura (°C)	Velocidade rotação da rosca (rpm)	Diâmetro média (mm)
S1	90	10	205	45	1,73
S3	95	5	190	45	1,74
S4	85	15	190	45	1,76

4.6.3 Manufatura aditiva

Após a etapa de fabricação, os filamentos foram submetidos a um novo processo de secagem em estufa com circulação de ar forçada, mantida a 60 °C por um período de 6 horas,

com o objetivo de eliminar qualquer traço residual de umidade absorvida, prevenindo falhas durante o processo de impressão 3D.

Em seguida, os corpos de prova foram confeccionados com base nas combinações de concentração de partículas de HAp e temperaturas de extrusão previamente determinadas pelo planejamento experimental (DOE). A produção dos corpos de prova foi realizada por meio de manufatura aditiva, utilizando uma impressora 3D (Ender 3, 3D LAB, Brasil), Figura 17, equipamento disponível no Laboratório LABS do Instituto de Desenvolvimento Tecnológico – INDT.

As principais especificações técnicas da impressora utilizada estão apresentadas a seguir:

- Mesa aquecida, possibilitando a impressão de diversos tipos de materiais;
- Área de impressão de 220x220x250mm;
- Temperatura de trabalho: extrusora até 255°C / mesa até 110°C;
- Diâmetro do filamento usado: 1,75mm;
- Diâmetro do bico: 0,4mm;
- Resolução de impressão máxima: 50 microns (0,05mm);
- Velocidade de impressão: 0 a 180mm/s (recomendada 90mm/s).

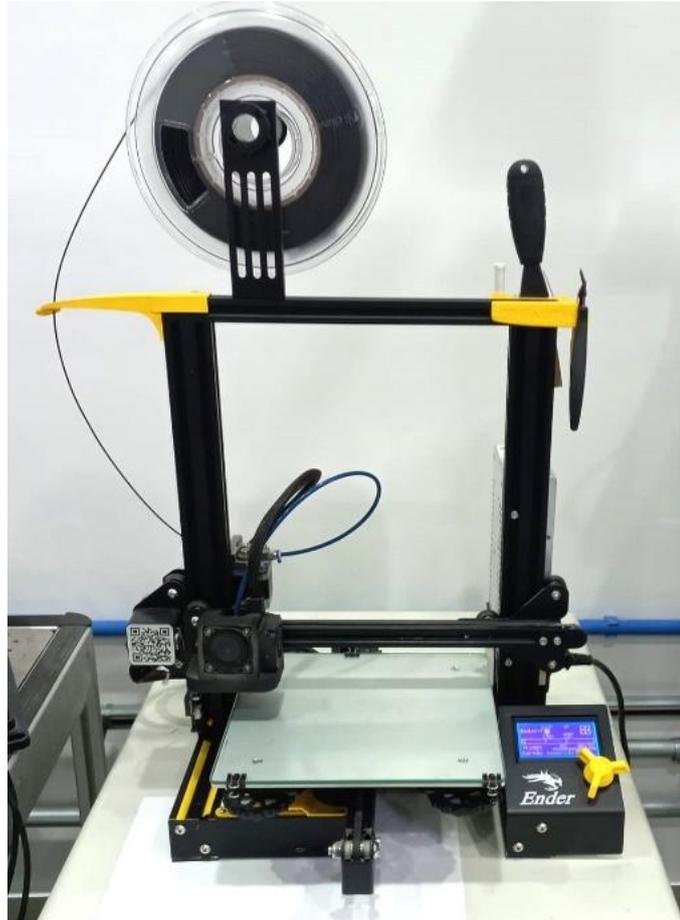


Figura 17: Impressora 3D Ender 3.
Fonte: Autor

Os modelos tridimensionais dos corpos de prova foram desenvolvidos utilizando o software SolidWorks, sendo posteriormente exportados no formato STL (Standard Tessellation Language), amplamente utilizado para impressão 3D.

Na sequência, os arquivos STL foram importados para o software Ultimaker Cura, versão 5.7.0, utilizado para a etapa de fatiamento digital. Esse processo gerou os arquivos de código G (G-code), responsáveis por orientar a impressora 3D durante a fabricação das peças.

Os corpos de prova foram projetados com base nas especificações da norma ASTM D638 – Tipo V, que regulamenta os ensaios de tração para materiais plásticos, respeitando as dimensões e geometrias recomendadas, e também utilizado por Dias (2022). As Figuras 18 e 19 apresentam a representação dos corpos de prova modelados conforme a referida norma.

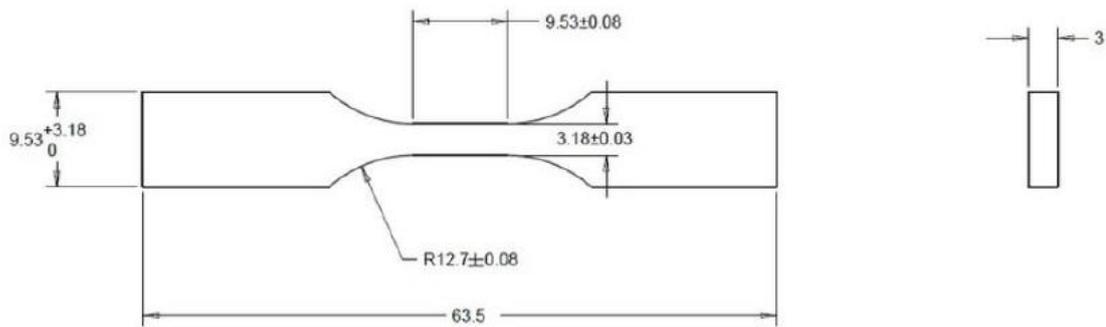


Figura 18: Dimensões dos CPs.
Fonte: ASTM D638.

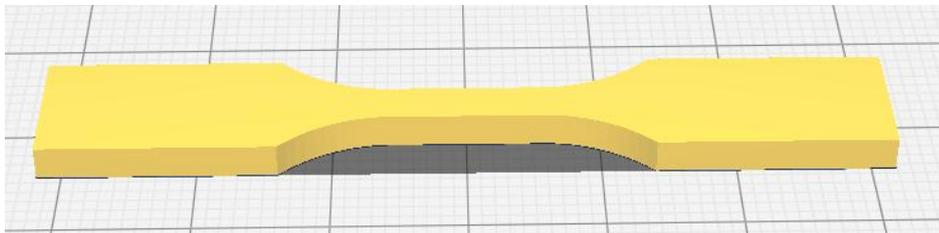


Figura 19: Corpo de prova no software de fatiamento Ultimaker cura 5.7.0.
Fonte: Autor

Com o intuito de definir os parâmetros ideais de impressão 3D, foram realizados ensaios preliminares, utilizando filamento de PLA puro, ou seja, sem a adição de partículas de hidroxiapatita (HAp), como citados em Ambati (2022). As impressões foram realizadas em conformidade com as diretrizes estabelecidas pela norma ASTM D638.

Para cada valor de densidade de preenchimento especificado na Tabela 7, foram impressos três corpos de prova, Figura 20, possibilitando a avaliação da influência dessa variável na qualidade das amostras e no desempenho do processo de fabricação.

Tabela 7: Características de impressão.
Fonte: Autor

Parâmetros	PLA
Densidade (%)	50, 75 e 100
Velocidade de impressão (mm/s)	50
Temperatura da mesa	45
Temperatura de impressão (°C)	220

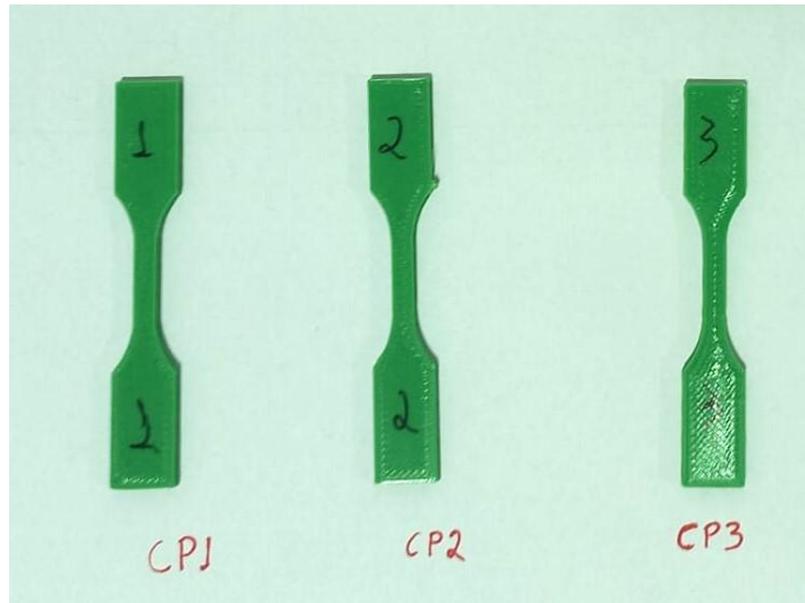


Figura 20: Corpo de prova impressos.
Fonte: Autor

Com base nos resultados obtidos nos testes preliminares, verificou-se que os corpos de prova impressos com 100% de densidade de preenchimento apresentaram melhor desempenho em termos de propriedades mecânicas, conforme será apresentado na Seção 4.7.1. Diante desse resultado, definiu-se a utilização de densidade máxima (100%) na confecção de todos os corpos de prova empregados nesta pesquisa.

Ademais, em razão da incorporação de partículas de hidroxiapatita (HAp) à matriz de PLA verificou-se uma necessidade de alterar os valores das temperaturas de impressão, visto que em 220 °C (Temperatura do bico extrusor) e 45 °C (Temperatura da mesa), as camadas de impressão não eram formadas. Em função disso, os parâmetros de temperatura de impressão foram ajustados de maneira a assegurar a adequada fusão entre as camadas e a qualidade estrutural das peças durante o processo de fabricação por manufatura aditiva. Os corpos de prova fabricados podem ser verificados na Figura 21.

Os parâmetros adotados para a impressão dos corpos de prova por manufatura aditiva, utilizando a tecnologia Fused Deposition Modeling (FDM), estão descritos na Tabela 8. Esses parâmetros foram definidos com base em testes preliminares e em referências da literatura técnica, de modo a garantir a qualidade dimensional e estrutural das amostras impressas.

Tabela 8: Características de impressão do PLA/HAp
 Fonte: Autor

Parâmetros	PLA/HAp
Densidade (%)	100
Velocidade de impressão (mm/s)	50
Velocidade da impressora (mm/s)	65
Temperatura da mesa	50
Temperatura de impressão (°C)	250
Diâmetro do bico (mm)	0.8

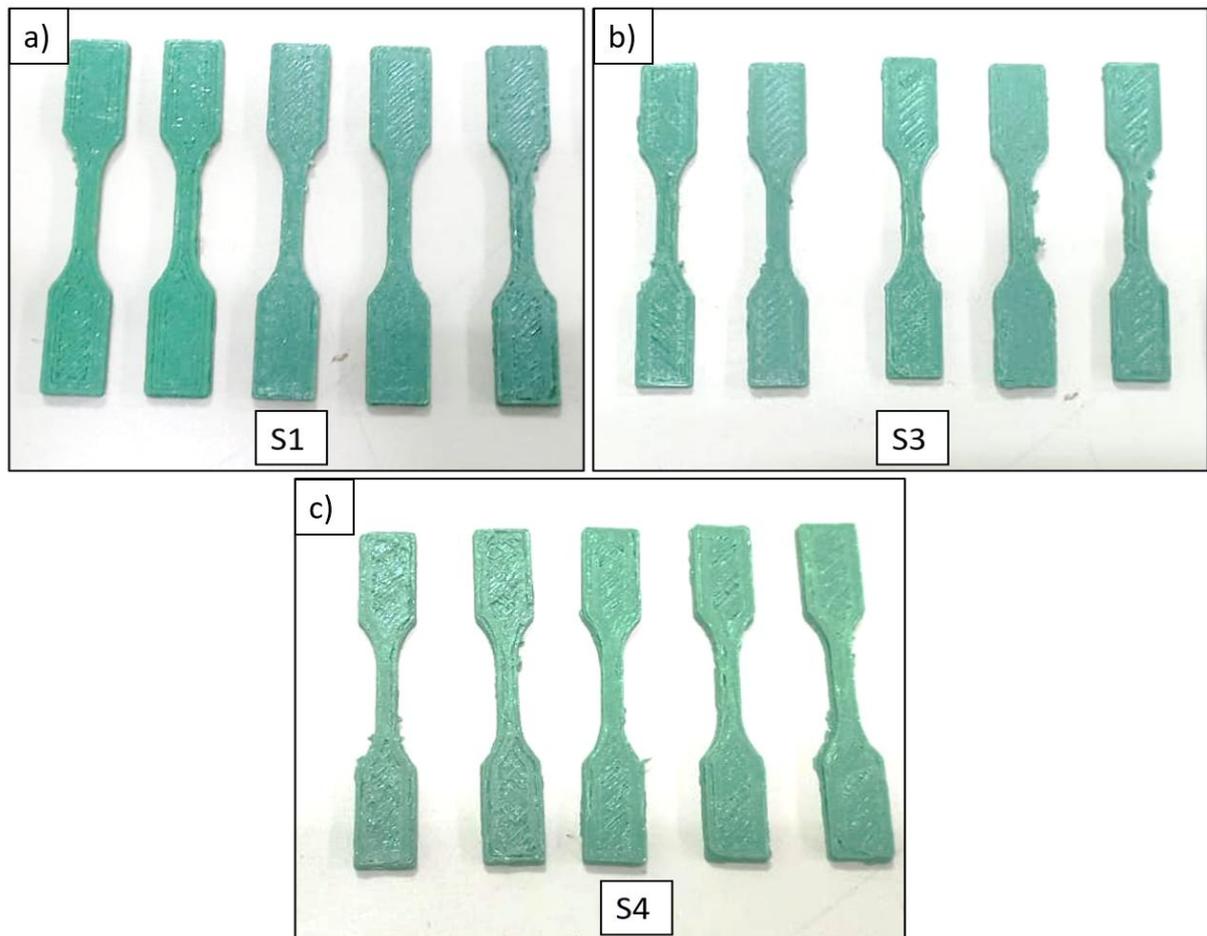


Figura 21: Corpos de prova impressos. a) 10% HAp – 205° C. b) 5% HAp – 190° C. c) 15% HAp – 190° C.
 Fonte: Autor

4.7 Caracterização das Propriedades Mecânicas

Os ensaios foram realizados no laboratório de Materiais e Processamento (P&D) localizado na Escola Superior de Tecnologia – EST/UEA e Instituto de Desenvolvimento Tecnológico – INDT.

4.7.1 Ensaio de Tração

Para a definição da densidade de preenchimento mais adequada à fabricação dos corpos de prova, foram realizados ensaios de resistência à tração em amostras produzidas com filamento de PLA puro, variando-se a densidade entre 50%, 75% e 100%. O objetivo desta etapa foi identificar a configuração que proporciona o melhor desempenho mecânico, visando sua aplicação nas amostras que contêm partículas de HAp.

Os ensaios foram feitos de acordo com os parâmetros estabelecidos pela norma ASTM D638, utilizando uma máquina universal de ensaios (Instron, 5984, Estados Unidos), equipada com uma célula de carga de 150 kN, como mostra a Figura 22. A velocidade de aplicação de carga foi fixada em 0,5 mm/min, sob condições ambientais controladas: temperatura de 23 °C \pm 3% e umidade relativa de 50% \pm 10%.

Conforme apresentado na Tabela 9, os corpos de prova com 100% de densidade de preenchimento demonstraram melhores propriedades mecânicas, com destaque para o módulo de elasticidade, parâmetro fundamental para a caracterização de materiais poliméricos.

Tabela 9: Propriedades Mecânicas do PLA com 50%, 75 e 100% de densidade.
Fonte: Autor

Amostra	Tensão à tração em Resistência à tração [MPa]	Módulo de Elasticidade [MPa]	Carga Máxima [N]
PLA - 50%	40,59	360,41	301,44
PLA - 75%	47,50	424,88	455,33
PLA - 100%	47,32	460,77	454,38



Figura 22: Corpo de prova sendo submetido ao ensaio de Resistência a Tração.
Fonte: Autor

Com base nesses resultados, foi adotada a densidade de preenchimento de 100% na produção dos corpos de prova para os ensaios subsequentes, realizados com filamentos de PLA incorporados com partículas de HAp, seguindo as mesmas condições experimentais descritas anteriormente.

4.7.2 Ensaio de Dureza Shore D

O ensaio de dureza Shore D foi realizado conforme os critérios estabelecidos pela norma ASTM D2240, utilizando um durômetro (MTK-1031 Metrotokyo, Brasil). As medições foram executadas em ambiente com temperatura controlada de $23\text{ °C} \pm 3\%$ e umidade relativa de $50\% \pm 10\%$.

Para cada uma das combinações dos compósitos PLA/HAp, foram efetuadas cinco endentações em regiões distintas da amostra, mantendo-se um espaçamento mínimo de 6 mm entre os pontos de medição, conforme especificado pela norma. A força aplicada sobre o penetrador foi de $44,5\text{ N} \pm 0,5\text{ N}$, fornecida pelo próprio sistema de mola do equipamento. O tempo de aplicação da força em cada ponto foi de 1 segundo.

O valor médio das cinco leituras obtidas foi considerado como o valor representativo da dureza Shore D para cada amostra analisada.

4.8 Caracterização Morfológica

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura, foram realizadas no Centro Multiusuário para Análise de Fenômenos Biomédicos da Universidade do Estado do Amazonas – CMABio. As análises de Microscopia Ótica foram realizadas no laboratório de Análise de falhas do Instituto de Desenvolvimento tecnológico – INDT.

4.8.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos materiais puros, especificamente do PLA e HAp, foi investigada por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura. Além disso, foram examinadas as superfícies dos filamentos compósitos obtidos através da extrusão/impressão, bem como as fraturas dos corpos de prova compostos, após os testes de tração, com a finalidade de avaliar a distribuição e a interação das partículas na matriz polimérica.

As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (JEOL, IT500HR, Japão). Para garantir a condutividade elétrica necessária e a qualidade das imagens, as amostras foram revestidas com uma fina camada de ouro, com espessura variando entre 15 e 20 nm (Jeol, DII-29010SCTR, Japão). As micrografias foram obtidas utilizando uma voltagem de aceleração de 5 kV.

4.8.2 Microscopia óptica (MO)

Para as análises por Microscopia Óptica, foi utilizada a técnica de Cross Section, onde foram realizados cortes nas seções transversais das amostras dos corpos de prova dos compósitos de PLA/HAp, produzidos por manufatura aditiva utilizando a tecnologia FDM. Posteriormente, as amostras passaram por processos de lixamento e polimento, visando a obtenção de superfícies planas e adequadas para a observação detalhada.

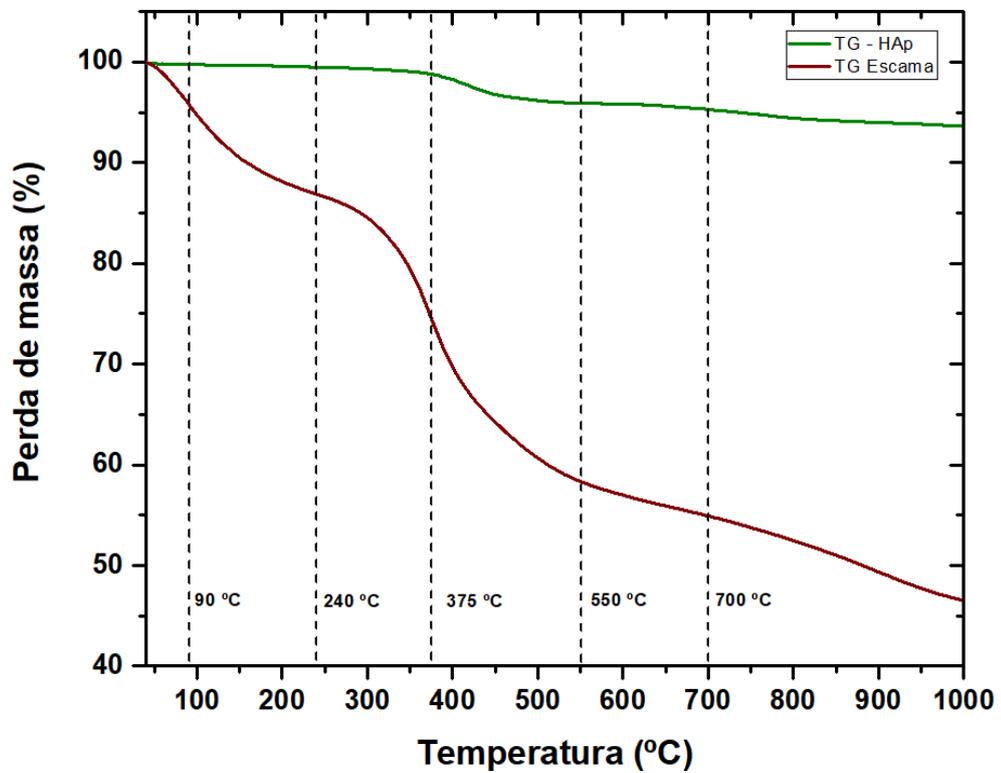
As observações foram feitas em um microscópio digital (Keyence VHX-600, Estados Unidos). Esta etapa teve como objetivo principal a avaliação das interfaces de adesão entre as camadas depositadas durante o processo de impressão, bem como a identificação de eventuais vazios e defeitos estruturais gerados durante a fabricação dos corpos de prova.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da Propriedades Térmicas

5.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)

A análise termogravimétrica (TGA), juntamente com sua derivada (DTG), aplicada às escamas de pirarucu e à hidroxiapatita (HAp), permitiu identificar diferentes regiões térmicas associadas aos processos de degradação e perda de massa, demonstradas na Figura 23.



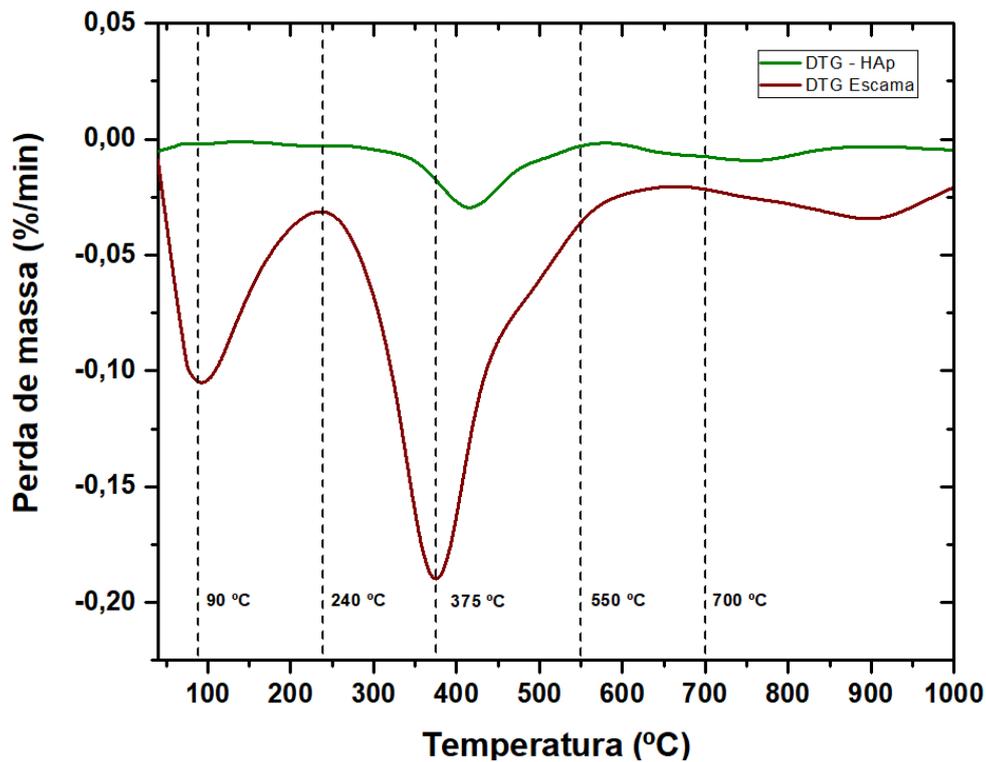


Figura 23: Curvas de TG e DTG para Escama de Pirarucu e HAp.
Fonte: Autor

Para as escamas de pirarucu, observou-se um primeiro estágio de perda de massa em torno de 90 °C, com uma redução de aproximadamente 10%, atribuída à evaporação de água e à liberação de compostos voláteis, conforme descrito por Meazza (2019).

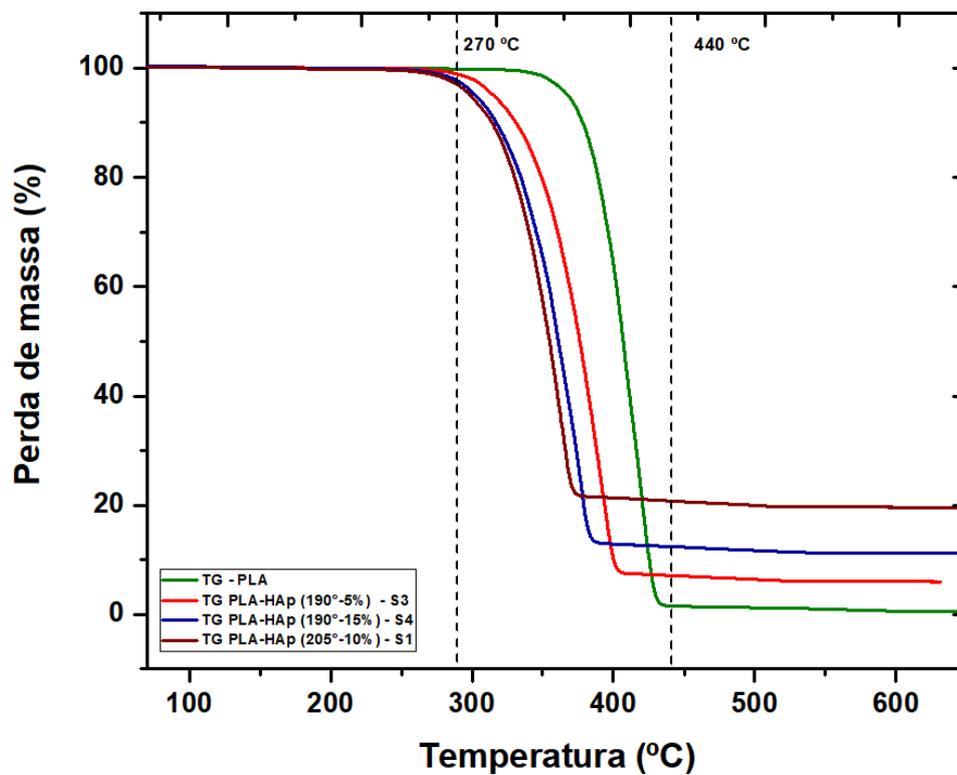
O segundo estágio de degradação térmica inicia-se por volta de 240 °C, com uma perda de 15% da massa inicial, indicando o início da decomposição das frações orgânicas presentes nas escamas. Esse processo se intensifica entre 375 °C e 550 °C, atingindo uma perda acumulada de 40%, associada à decomposição mais acentuada de materiais orgânicos.

A partir de 700 °C, identifica-se uma perda de massa menos pronunciada, que se estabiliza até a temperatura final de 1000 °C. Essa última etapa, com uma perda total de aproximadamente 45%, está relacionada à decomposição de óxidos e carbonatos de cálcio. Segundo Meazza (2019), o resíduo sólido remanescente após essa temperatura corresponde à fração inorgânica, cristalina e mineral das escamas, representada majoritariamente pela hidroxiapatita.

Essa conclusão é reforçada pelo perfil termogravimétrico da própria amostra de HAp, previamente calcinada, que apresenta apenas uma leve perda de massa em torno de 375 °C, confirmando sua estabilidade térmica. Dessa forma, os dados obtidos confirmam a eficácia da temperatura adotada no processo de calcinação das escamas de pirarucu para obtenção de HAp.

As inflexões observadas nas curvas DTG de ambos os materiais corroboram as transições térmicas descritas, validando a interpretação dos eventos térmicos associados à conversão da escama em hidroxiapatita.

Ensaios de Análise Termogravimétrica (TGA) e sua derivada (DTG) foram conduzidos, conforme apresentado na Figura 24, com o objetivo de avaliar a influência da incorporação de partículas de hidroxiapatita (HAp) na matriz polimérica de ácido polilático (PLA), bem como caracterizar termicamente o próprio polímero. Para isso, foram utilizadas as amostras S1, S3 e S4, conforme descritas na Tabela 6.



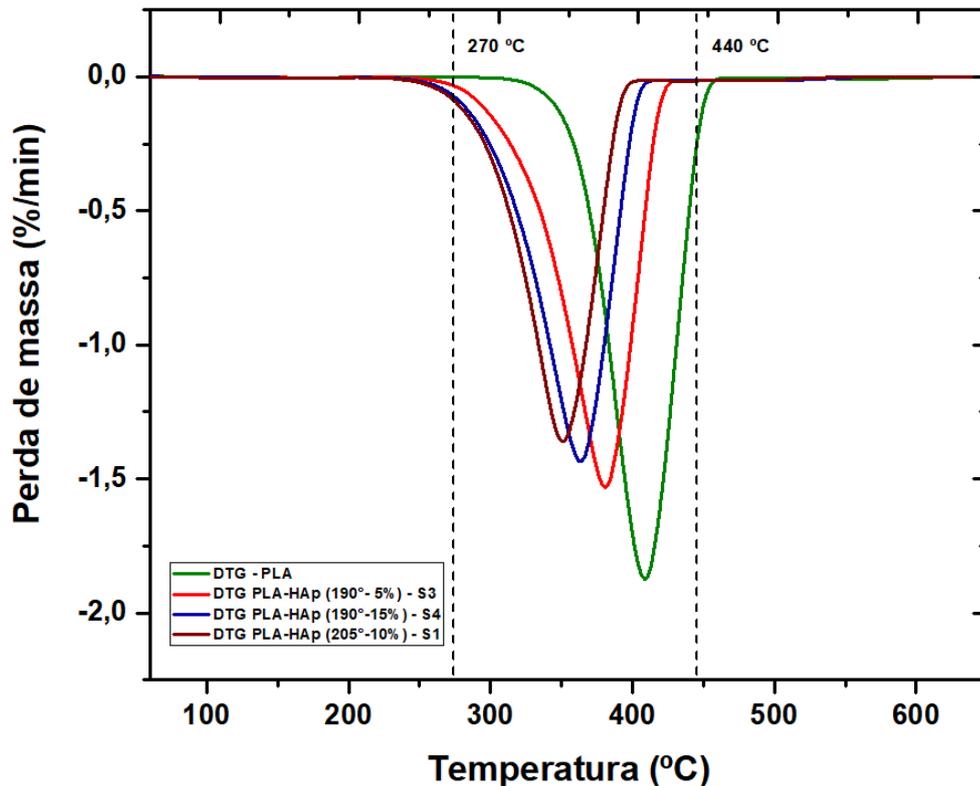


Figura 24: Curvas de TG e DTG para as amostras de PLA Puro e compósitos S1, S3 e S4.
Fonte: Autor

Os resultados indicaram que, no primeiro estágio térmico, até aproximadamente 270 °C, não houve perda significativa de massa em nenhuma das amostras, evidenciando a estabilidade térmica inicial dos materiais. No entanto, a partir do segundo estágio, observou-se uma perda expressiva de massa (~98%) em todas as amostras, com um pico principal de degradação térmica identificado a cerca de 440 °C.

Para o PLA puro, essa perda de massa acentuada em torno de 440 °C está associada à degradação térmica das cadeias poliméricas, caracterizada pela clivagem aleatória das ligações éster, resultando na liberação de fragmentos de baixo peso molecular (Arockiam, 2023). Esse processo culmina na liberação de subprodutos voláteis como CO₂, H₂O e pequenas moléculas orgânicas.

Nas amostras contendo HAp, o comportamento térmico foi modificado. A amostra S1 (10% HAp, processada a 205 °C) apresentou início de degradação a aproximadamente 375 °C, com perda de massa de 78%. Já a amostra S3 (5% HAp, 190 °C) apresentou evento térmico a 405 °C, com perda de massa de 92%, enquanto a amostra S4 (15% HAp, 190 °C) teve início de decomposição a 385 °C, com perda de massa de 86%. Esses resultados indicam que a presença de HAp contribui para uma alteração no padrão de degradação térmica do PLA.

Segundo Arockiam (2023), a hidroxiapatita atua como uma barreira térmica e dissipador de calor, retardando a propagação da degradação ao dificultar a mobilidade dos radicais livres e a liberação de produtos voláteis, o que justifica a menor taxa de perda de massa observada nos compósitos em relação ao PLA puro. No entanto, também foi observado que o início da decomposição térmica das amostras com HAp ocorreu em temperaturas ligeiramente inferiores às do PLA puro, sugerindo que a presença da cerâmica pode comprometer a estabilidade térmica do compósito. Essa hipótese é corroborada pela análise da DTG da HAp isolada, que demonstra uma faixa de degradação entre 375 °C e 550 °C (Belo, 2024).

De forma geral, as amostras S1 e S4 apresentaram menor perda de massa em comparação com a S3 e o PLA puro, o que pode ser atribuído à maior proporção de HAp presente na matriz. No entanto, embora a S4 contenha maior teor de HAp, sua perda de massa foi superior à da S1, o que indica que a temperatura de processamento mais elevada utilizada na S1 (205 °C) favoreceu para que houvesse menos perda de massa, porém a temperatura de degradação reduziu muito em relação ao PLA Puro. A amostra S3, por sua vez, apresentou comportamento térmico mais semelhante ao PLA puro, tanto em relação à temperatura de degradação quanto à porcentagem de perda de massa, sugerindo menor influência da HAp nessa formulação, apresentando comportamento intermediário.

5.2 Caracterização Estrutural

5.2.1 Difração de Raios X (DRX)

A análise por difração de raios X (DRX) foi realizada com o intuito de identificar as fases presentes nas escamas de pirarucu in natura, nas amostras submetidas à calcinação a 700 °C e do PLA.

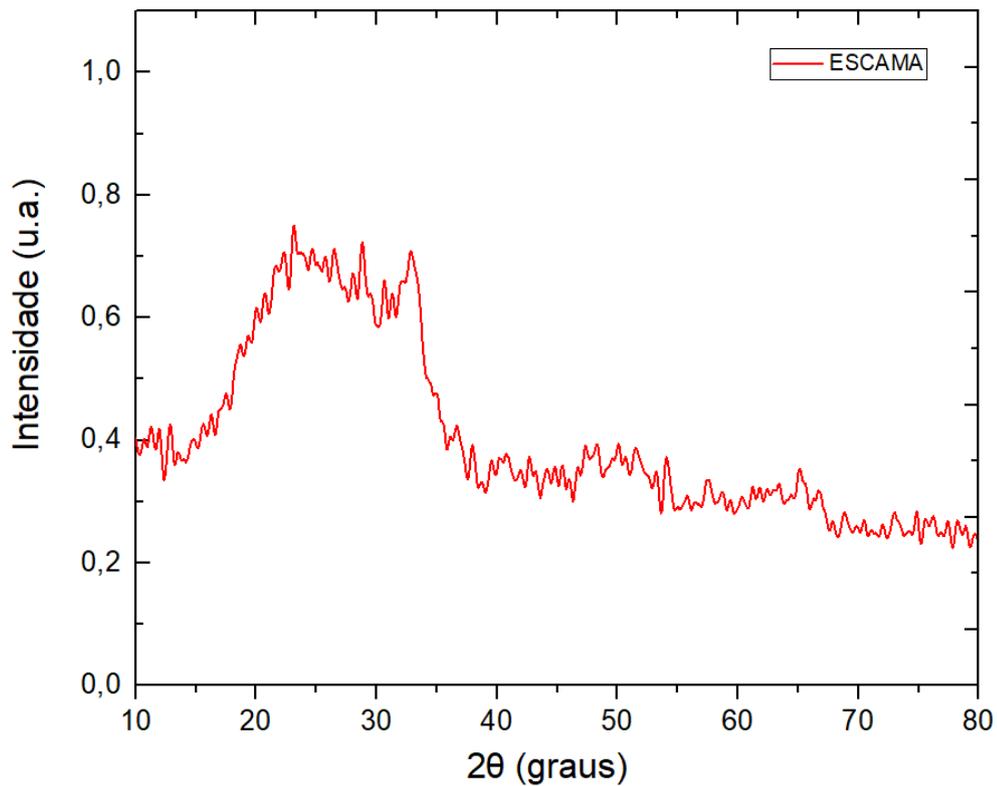


Figura 25: Difratograma da Escama de Pirarucu.

Fonte: Autor

No difratograma referente à escama in natura, representado pela Figura 25, observou-se um perfil típico de material com baixa cristalinidade ou caráter amorfo, o que indica a presença de HAp em fase não totalmente cristalizada. Segundo Silveira (2019), esse comportamento pode ser atribuído à presença de constituintes minoritários, como magnésio (Mg^{2+}), nitrogênio (N), carbonato (CO_3^{2-}) e hidrogenofosfato (HPO_4^{2-}), que substituem parcialmente íons na estrutura da apatita. Além disso, a elevada quantidade de matéria orgânica presente na matriz da escama também contribui para a desordem estrutural, dificultando a formação de uma rede cristalina definida.

O difratograma obtido para a amostra de escama calcinada a 700° foi comparado com padrões cristalográficos de hidroxiapatita (HAp) disponíveis na base de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), com foco no padrão ICSD nº 34457. A escolha deste padrão baseou-se em estudos anteriores, como os de Amorim (2020) e Mondal (2016), que citam alguns padrões como representativos da HAp.

Para melhor compreensão da estrutura cristalina, o padrão ICSD 34457 foi modelado no software VESTA, permitindo a visualização da célula unitária da hidroxiapatita. A análise revelou que a HAp apresenta estrutura hexagonal, com parâmetros de rede característicos: $a = b = 9,389 \text{ \AA}$ e $c = 6,869$ e ângulos \AA , $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$, como ilustrado na Figura 26. Tais

dados estão em consonância com os descritos por Cavalcante (2019) e Meazza (2019), reforçando a confiabilidade do padrão utilizado como referência.

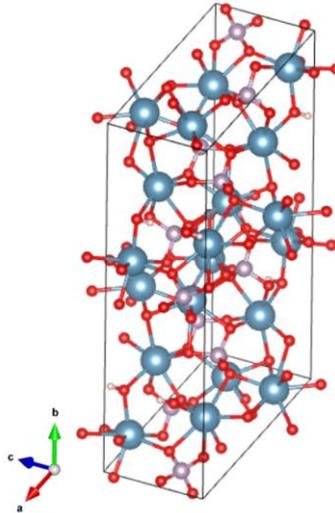


Figura 26: Célula unitária da HAp hexagonal.
Fonte: Autor

A Tabela 10 apresenta os picos identificados no difratograma da amostra obtida a partir da escama de pirarucu calcinada a 700 °C. A Figura 27 exhibe o padrão de difração correspondente, no qual é possível observar picos característicos da hidroxiapatita (HAp), quando comparados ao padrão cristalográfico ICSD n° 34457.

Tabela 10: Picos característicos de HAp detectados nas amostras de escama calcinada a 700° C.
Fonte: Autor

Plano – índice de Miller (h k l)	2 θ	Plano – índice de Miller (h k l)	2 θ
(100)	10,8618	(3-13)	50,5540
(101)	16,8627	(420)	51,3201
(120)	18,8577	(063)	52,1181
(200)	21,8103	(153)	53,1076
(121)	22,8636	(271)	55,9325
(002)	25,7683	(431)	57,1454
(211)	28,1942	(044)	58,1349
(140)	28,9922	(440)	60,0022
(3-21)	31,7373	(144)	61,6461
(-122)	32,2001	(6-31)	63,0506
(300)	32,9183	(234)	64,1997
(042)	34,0994	(5-33)	65,0136
(061)	35,5517	(442)	66,3862
(142)	39,2065	(4-14)	69,7856

(160)	39,8609	(334)	71,6529
(1-33)	42,0633	(292)	72,3552
(1-43)	43,8189	(611)	74,0496
(043)	45,3032	(3-35)	75,5312
(242)	46,7077	(7-52)	77,1431
(4-22)	48,0802	(542)	78,2603
(053)	49,4847		

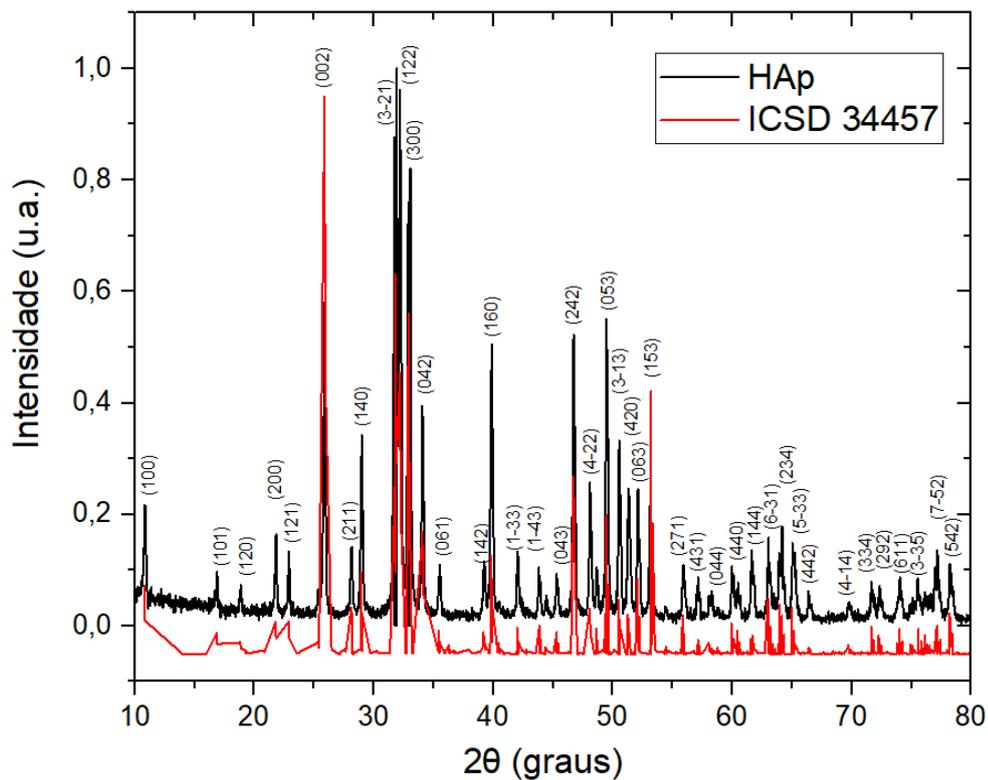


Figura 27: Difratograma HAp em comparação com difratograma padrão ICSD.
Fonte: Autor

Entre os planos identificados, destaca-se o plano (211), localizado no ângulo de Bragg $2\theta = 28,19^\circ$, conforme indicado na Tabela 10. Esse plano é amplamente reconhecido como indicativo da presença de HAp, conforme descrito por Silveira (2019) e Amorim (2020).

Cavalcante (2019) também ressalta que os principais picos associados à fase da hidroxiapatita estão concentrados na faixa entre 25° e 45° , região na qual foram identificados os planos (211), (022) e (300), compatíveis com a estrutura padrão da HAp.

Além disso, conforme discutido por Mondal (2016), a presença de picos de alta intensidade e bem definidos no padrão de DRX sugere um grau elevado de cristalinidade. Esse comportamento, observado nas amostras calcinadas, indica que o tratamento térmico a 700°C

foi eficaz na promoção da cristalização da hidroxiapatita, confirmando a transformação do material para uma fase mais ordenada e estável.

A Figura 28 exibe o difratograma referente ao poli(ácido lático) (PLA), no qual são evidenciados três picos de difração característicos da sua fase semicristalina.

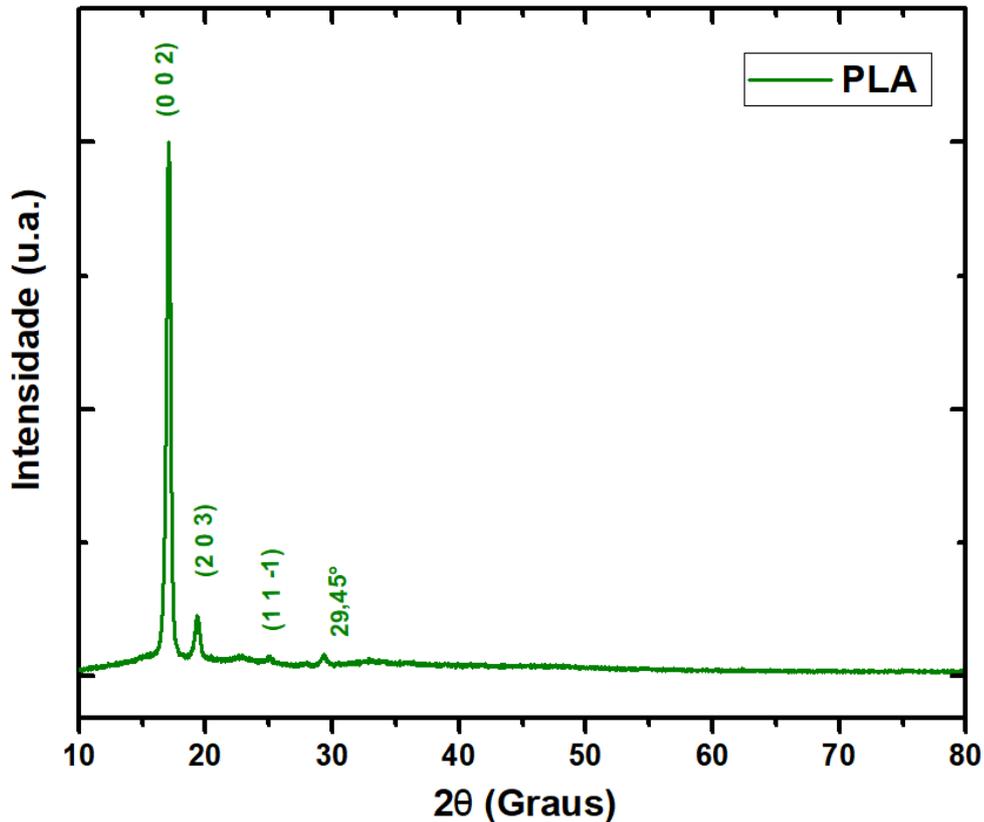


Figura 28: Difratograma do poli(ácido lático).
Fonte: Autor

O sinal mais intenso, localizado em $2\theta = 16,94^\circ$, está associado ao plano cristalino (002), sendo representativo da orientação predominante das regiões cristalinas do material. Além desse, observam-se dois picos de menor intensidade em $2\theta = 19,3^\circ$ e $22,5^\circ$, correspondentes aos planos (203) e (11-1), respectivamente, os quais são comumente atribuídos à fase cristalina α do PLA, conforme descrito por Herrera et al. (2024) e Nascimento et al. (2021).

Um quarto pico, observado em $2\theta = 29,45^\circ$, chama atenção por não ser usualmente reportado em difratogramas de PLA puro. A presença desse reflexo pode indicar alterações no grau de cristalinidade ou ainda a formação de fases cristalinas menos convencionais, possivelmente influenciadas pelas condições específicas de processamento aplicadas durante a obtenção do material.

5.3 Caracterização Química

5.3.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 29 apresenta os espectros de infravermelho obtidos para o ácido polilático (PLA) puro, evidenciando as principais bandas características desse polímero no intervalo de 3500 a 650 cm^{-1} .

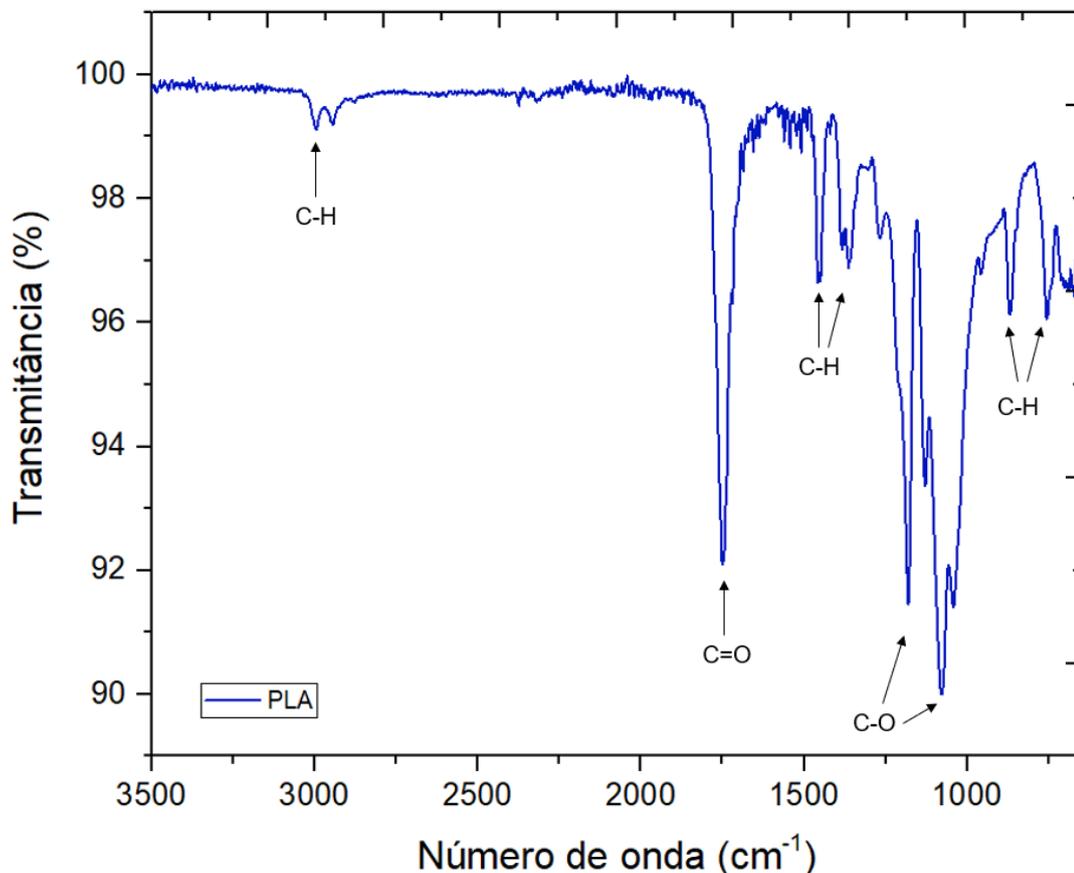


Figura 29: Espectro de FTIR para as amostras de PLA puro.
Fonte: Autor

Observa-se a presença de bandas de transmitância entre 2995 e 2945 cm^{-1} , atribuídas às vibrações de estiramento dos grupos metila e metileno (-CH), conforme descrito por Santana (2018).

Uma banda intensa observada em 1748 cm^{-1} corresponde ao modo de estiramento do grupo carbonila (C=O) presente na estrutura dos ésteres, sendo esta uma das principais assinaturas do PLA, de acordo com Sallenave (2022). Essa banda é indicativa da presença da cadeia polimérica típica do PLA, reforçando a integridade química do material analisado.

Adicionalmente, verificam-se bandas entre 1455 e 1361 cm^{-1} , associadas a dobramentos dos grupos $-\text{CH}$, também descritas por Sallenave (2022) como características estruturais da matriz polimérica. Já as bandas localizadas em 1181 cm^{-1} e 1080 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento simétrico da ligação $\text{C}-\text{O}-\text{O}$, funcionalidade típica dos grupos éster presentes no PLA, conforme indicado por Santana (2018).

Por fim, na região entre 870 e 755 cm^{-1} , são identificadas bandas correspondentes às vibrações de estiramento da ligação $\text{C}-\text{H}$, compatíveis com a estrutura alifática do polímero. Esses resultados confirmam a identidade química do PLA utilizado, estando em concordância com dados da literatura para o material na forma pura.

A análise espectroscópica por infravermelho, apresentada na Figura 30, foi empregada com o objetivo de identificar os grupos funcionais presentes na amostra de hidroxiapatita obtida a partir da escama de pirarucu calcinada. O espectro foi registrado na faixa de 4000 a 640 cm^{-1} , intervalo característico para detecção das principais ligações químicas da estrutura.

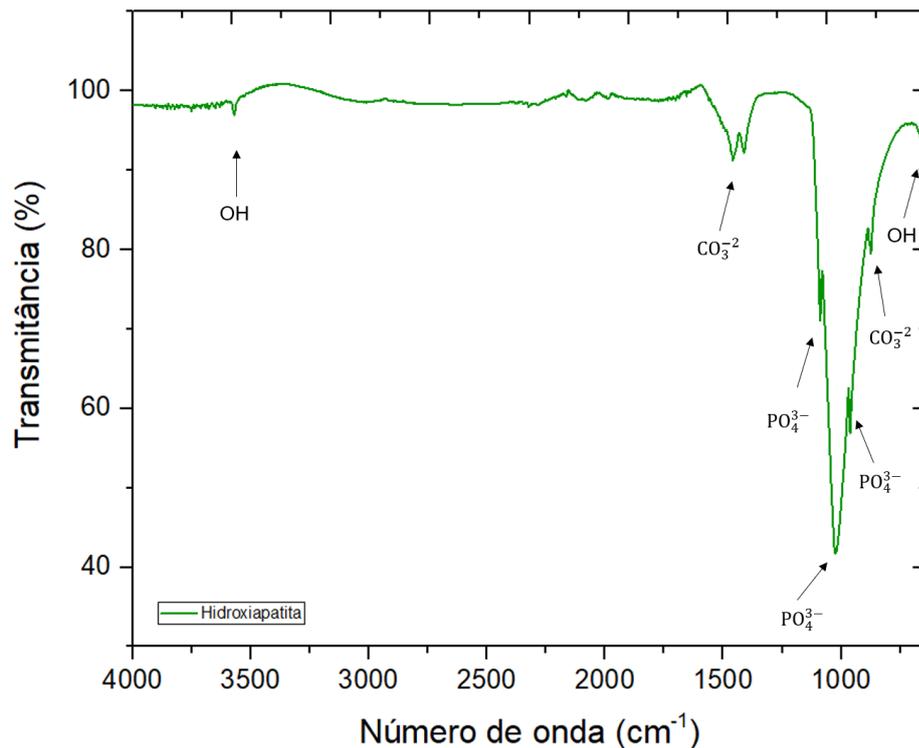


Figura 30: Espectro de FTIR para as amostras de Hidroxiapatita.
Fonte: Autor

O pico observado em 3570 cm^{-1} está associado às vibrações de estiramento dos íons hidroxila (OH^-), componente estrutural da hidroxiapatita, conforme relatado por Amorim (2020). A presença desse grupo funcional confirma a integridade parcial da fase HAp após o processo de calcinação.

Na região entre 1460 e 1410 cm^{-1} , foram identificadas bandas relacionadas aos grupos carbonato (CO_3^{2-}). Esses picos indicam não apenas a substituição parcial de íons na rede cristalina, mas também a possível absorção de dióxido de carbono atmosférico, caracterizando uma hidroxiapatita ligeiramente carbonatada. Essa observação está de acordo com os estudos de Amorim (2020), Silveira (2019) e Mondal (2016), os quais discutem a presença de carbonato como uma impureza comum em apatitas de origem biológica ou natural.

Outro ponto relevante do espectro é a presença de uma banda larga na região de 1090 a 960 cm^{-1} , atribuída aos modos de estiramento dos grupos fosfato (PO_4^{3-}). A presença dessa banda confirma a formação da fase fosfática característica da hidroxiapatita, sendo também um indicativo de sua cristalinidade. Além disso, um pico em 873 cm^{-1} reforça a presença de íons carbonato (CO_3^{2-}), sugerindo, mais uma vez, a interação da amostra com o dióxido de carbono do ambiente, como discutido por Silveira (2019).

Os resultados obtidos por FTIR corroboram os dados de DRX, demonstrando que a amostra calcinada apresenta estrutura compatível com a hidroxiapatita cristalina, embora contenha pequenas quantidades de carbonato, o que é comum em materiais de origem biológica.

A Figura 31 apresenta os espectros de infravermelho obtidos para o PLA e as composições com HAp S1, S3 e S4, evidenciando as principais bandas entre o intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} .

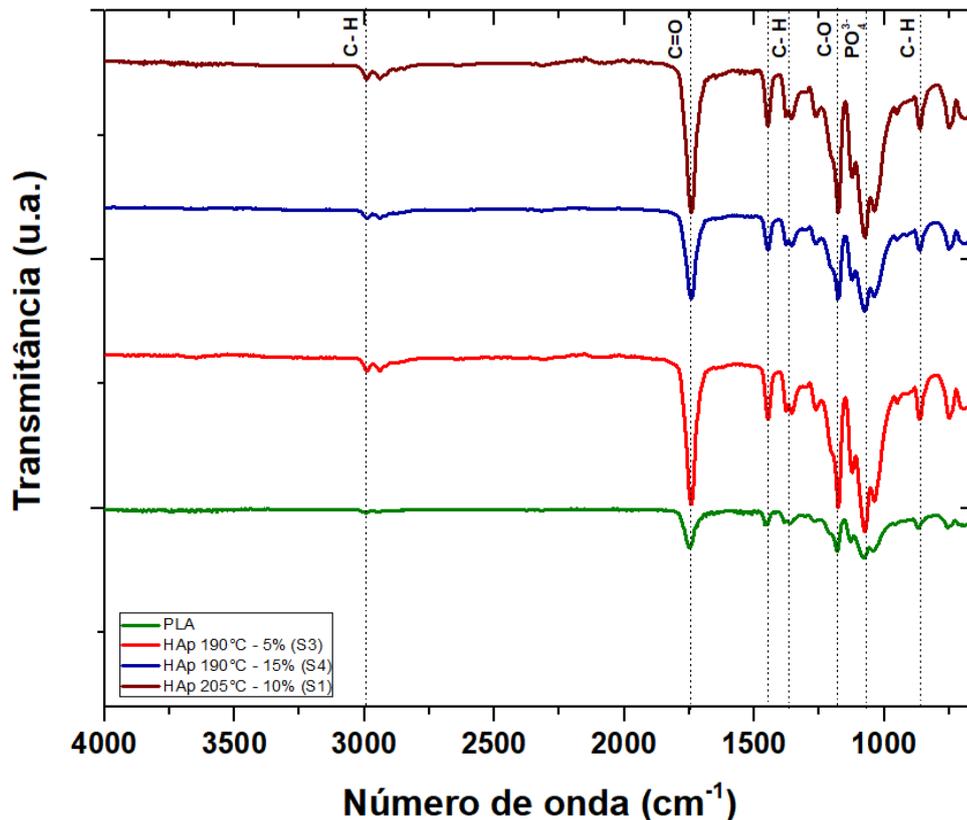


Figura 31: Espectro de FTIR para o PLA e para as Composições S1, S3 e S4
Fonte: Autor

A análise espectroscópica das amostras S1, S3 e S4 revelou a presença de bandas de transmitância características do PLA, confirmando a preservação de seus grupos funcionais mesmo após a adição de hidroxiapatita (HAp). Observou-se, em todas as composições, bandas entre 2995 e 2945 cm^{-1} , atribuídas às vibrações de estiramento dos grupos metila e metileno ($-\text{CH}$), conforme descrito por Santana (2018) para o espectro do PLA.

Além disso, foi identificada uma intensificação e alongamento da banda correspondente ao grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$), localizada em 1748 cm^{-1} , nas composições contendo HAp. Esse comportamento é indicativo de interação química entre a matriz polimérica de PLA e as partículas cerâmicas de HAp, possivelmente através de ligações secundárias ou interações eletrostáticas. Tal fenômeno já foi relatado por Sallenave (2022) e reforçado por Jaafar (2024), que associam esse deslocamento à modificação no ambiente eletrônico da carbonila decorrente da presença da carga.

As bandas registradas entre 1455–1361 cm^{-1} e 870–755 cm^{-1} , relacionadas aos modos de deformação angular e estiramento dos grupos $-\text{CH}$ do PLA, também foram mantidas nas amostras com HAp, como relatado por Sallenave (2022). Da mesma forma, as bandas em 1181 cm^{-1} e 1080 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento simétrico da ligação $\text{C}-\text{O}-\text{O}$, continuam presentes conforme os espectros do PLA puro discutido por Santana (2018). No entanto, em todas essas regiões, observou-se um leve alongamento e aumento de intensidade nas amostras S1, S3 e S4, sugerindo que a presença de HAp influencia diretamente na conformação das bandas e possivelmente na interação interfacial com a matriz polimérica, como também apontado por Jaafar (2024).

Adicionalmente, destaca-se a presença de uma banda na região de 1090 a 960 cm^{-1} , exclusivamente identificada nas composições contendo HAp. Essa banda é atribuída aos modos de estiramento dos grupos fosfato (PO_4^{3-}), confirmando a incorporação da fase cerâmica à matriz de PLA. A intensidade dessa banda mostrou-se correlacionada ao teor de HAp presente nas formulações, apresentando-se mais pronunciada nas composições com maior carga. Tal comportamento é consistente com as observações de Jaafar (2024), que associam o aumento da intensidade das vibrações do grupo (PO_4^{3-}) ao grau de dispersão e concentração do pó de HAp na estrutura do compósito.

5.4 Caracterização da Propriedades Mecânicas

5.4.1 Ensaio de Tração

Com a definição de que os corpos de prova (CPs) seriam produzidos com 100% de densidade, foram realizados os ensaios de tração para as amostras de PLA puro e PLA reforçado com hidroxiapatita (HAp). Os resultados permitiram o cálculo dos valores médios e dos respectivos desvios padrão para os parâmetros de carga máxima, tensão de tração e módulo de elasticidade. Para cada formulação, cinco corpos de prova foram impressos, cujos dados embasaram a análise comparativa do desempenho mecânico entre os materiais testados. A Tabela 11 apresenta os valores médios de carga máxima, enquanto a Figura 32 ilustra graficamente esses resultados.

Tabela 11: Carga máxima, em Newton, aplicada no ensaio de tração das amostras.
Fonte: Autor

Carga Máxima em Tração (N)		
Amostra	Média	Desvio Padrão
PLA	450,62	32,361
S1 (10% - 205°C)	298,28	66,164
S3 (5% - 190°C)	350,01	52,756
S4 (15% - 190°C)	231,79	41,589

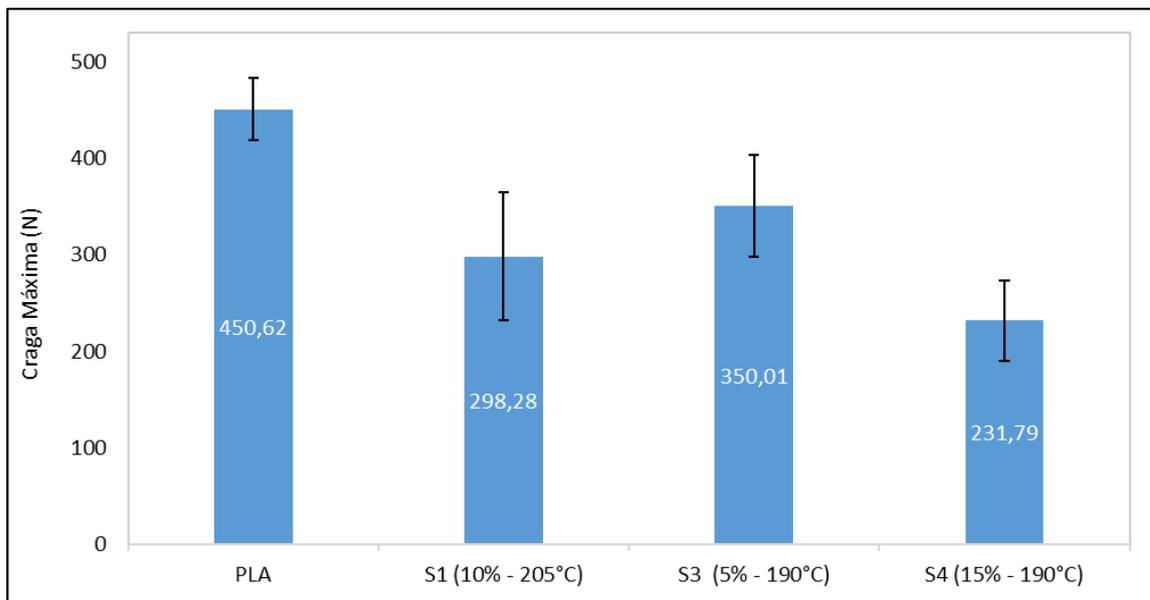


Figura 32: Carga máxima, em Newton, aplicada no ensaio de tração das amostras.
Fonte: Autor

Observa-se que o PLA puro apresentou a maior carga máxima entre as amostras, com valor de 450,62 N. Em comparação, todos os compósitos contendo HAp apresentaram redução

significativa dessa propriedade. A amostra S3 (5% de HAp, extrudada a 190 °C) obteve o melhor desempenho entre os compósitos, mas ainda assim apresentou uma redução de aproximadamente 22% na carga máxima em relação ao PLA puro. Já as amostras S1 e S4 registraram reduções superiores a 33%.

Essa diminuição pode estar relacionada à degradação parcial do PLA durante o processo de impressão, como apontado por Dias (2022), possivelmente em decorrência da absorção de umidade, dada a natureza higroscópica do polímero. Jaafar (2024) também destaca que a umidade presente no ambiente durante a manufatura aditiva pode favorecer processos de degradação do PLA, já que o PLA é sensível à umidade, o que pode levar à hidrólise, uma reação química que quebra a cadeia polimérica em geral. Além disso, defeitos estruturais formados durante a impressão por FDM, como descontinuidades e porosidades, também podem comprometer o desempenho mecânico das amostras como é comentado por Jaafar (2024), que cita isso como um dos fatores principais para a diminuição das propriedades mecânicas.

Tabela 12: Tensão à tração, em MPa, aplicada no ensaio de tração das amostras.
Fonte: Autor

Tensão à Tração (MPa)		
Amostra	Média	Desvio Padrão
PLA	47,23	3,39
S1 (10% - 205°C)	31,27	6,93
S3 (5% - 190°C)	36,69	5,53
S4 (15% - 190°C)	24,30	4,36

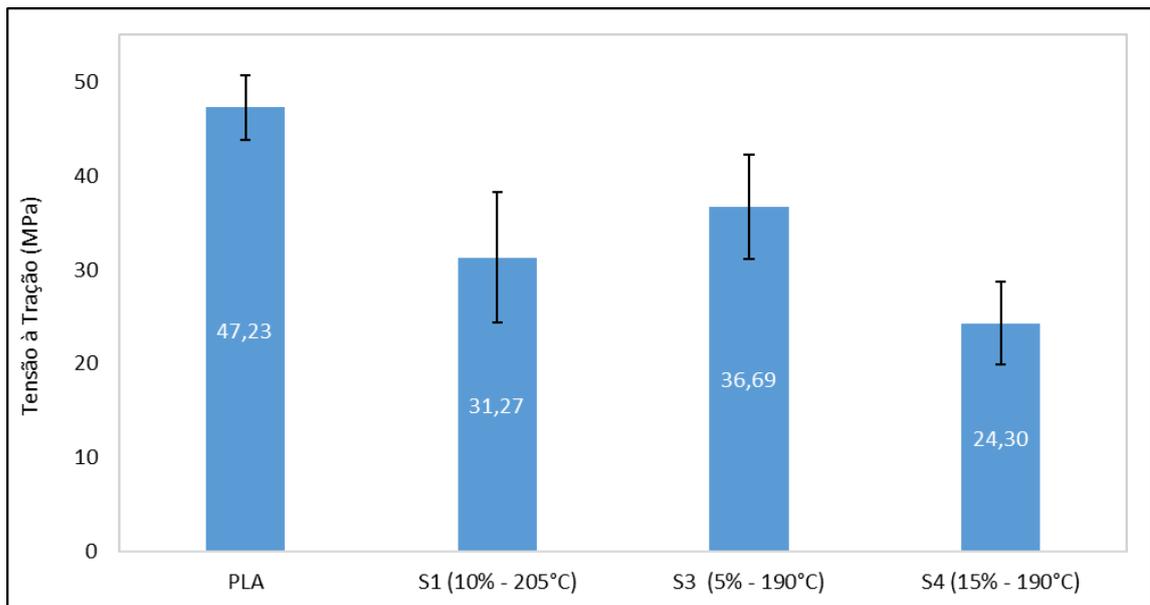


Figura 33: Tensão à tração, em MPa, aplicada no ensaio de tração das amostras.
Fonte: Autor

Em relação aos resultados de tensão de tração, apresentados na Tabela 12 e ilustrados na Figura 33, observa-se que a amostra S3 novamente obteve o melhor desempenho entre os compósitos, com valor de 36,69 MPa. No entanto, esse valor permanece inferior ao do PLA puro, que alcançou 47,23 MPa. A superioridade da amostra S3 frente às demais formulações pode ser atribuída a uma melhor dispersão da HAp na matriz polimérica, conforme discutido por Jaafar (2024). Apesar disso, houve uma redução geral da resistência à tração em todos os compósitos, a qual pode estar associada a fatores como má dispersão da carga, aglomeração de partículas e formação de macrovazios entre os filamentos durante a extrusão, o que compromete a integridade estrutural, mesmo diante do potencial efeito de reforço da HAp. Como as amostras S1 e S4 tinham mais percentual de HAp, pode ser que o resultado inferior esteja atribuído a baixa dispersão na matriz devido aglomerações de partículas.

Tabela 13: Módulo de Elasticidade, em GPa, aplicada no ensaio de tração das amostras.
Fonte: Autor

Módulo de Elasticidade (GPa)		
Amostra	Média	Desvio Padrão
PLA	0,97	0,03
S1 (10% - 205°C)	1,09	0,06
S3 (5% - 190°C)	1,02	0,13
S4 (15% - 190°C)	0,91	0,03

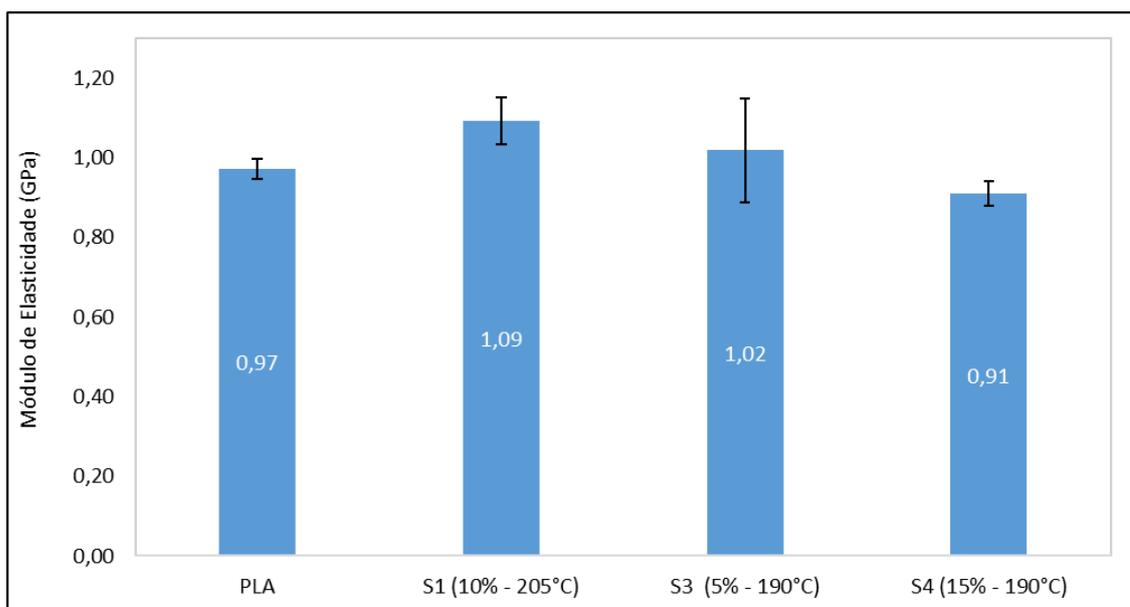


Figura 34: Módulo de Elasticidade, em GPa, aplicada no ensaio de tração das amostras
Fonte: Autor

Para o módulo de elasticidade, também apresentado na Tabela 13 e Figura 34, verificou-se um comportamento distinto. As amostras S1 e S3 apresentaram valores de 1,09 GPa e 1,02 GPa, respectivamente, superiores não apenas ao valor obtido para a amostra S4, como também ao do PLA puro, que registrou 0,97 GPa.

Esses resultados corroboram aos achados de Jaafar (2024), segundo os quais o aumento da fração de HAp, quando adequadamente disperso, contribui para a elevação do módulo de elasticidade. Isso se deve à formação de uma estrutura mais homogênea, com melhor transferência de carga entre a matriz polimérica e as partículas cerâmicas, favorecida por uma boa adesão interfacial.

Observa-se ainda que os valores de desvio padrão foram mais elevados para as amostras S1, S3 e S4 quando comparadas ao PLA puro, indicando maior variabilidade nos resultados. Essa variação pode estar associada à presença de regiões heterogêneas na matriz polimérica, decorrentes da má dispersão das partículas de HAp, principalmente nas amostras S1 e S4, formação de aglomerados e falhas estruturais geradas durante a impressão 3D. Tais defeitos, quando presentes de forma significativa, funcionam como pontos de concentração de tensão e influenciam negativamente a resistência mecânica das amostras. Isso é compatível com o comportamento observado por Jaafar (2024), segundo o qual compósitos de PLA/HAp que apresentam maior má dispersão das partículas tendem a apresentar falhas mecânicas localizadas, maior sensibilidade a imperfeições e propriedades menos reproduzíveis.

Além disso, foi identificado que todas as amostras ensaiadas apresentaram fratura frágil, como mostrado na Figura 35.

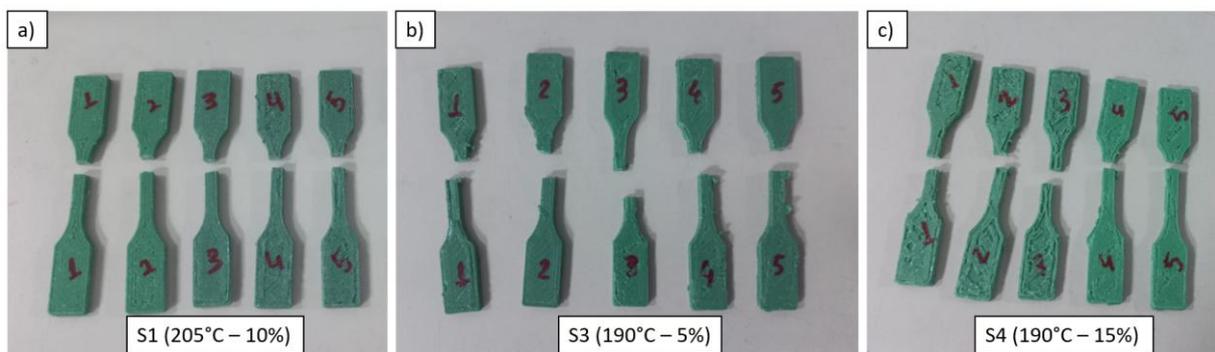


Figura 35: Amostras fraturadas – a) S1 (205°C – 10%) b) S3 (190°C – 5%) c) S4 (190°C – 15%)

Fonte: Autor

Caracterizada por ausência de deformação plástica significativa antes da ruptura. Esse tipo de fratura, comum em materiais cerâmicos ou compósitos com cerâmicas, reforça a influência da natureza da HAp como carga, que, quando mal distribuída, pode atuar como

iniciador de trincas, resultando em fraturas abruptas, como comentado por Jaafar (2024) e Nedaipour (2020).

De forma geral, os resultados indicam que a amostra S3 apresentou o melhor desempenho entre os compósitos analisados, evidenciando uma combinação favorável entre a concentração de 5% de HAp e a temperatura de extrusão de 190 °C. Esse comportamento sugere uma dispersão mais homogênea da carga na matriz de PLA, refletindo-se em melhores propriedades mecânicas, apesar de ainda assim serem inferiores ao PLA Puro. Embora a amostra S1 também tenha apresentado certo ganho no módulo de elasticidade, seus demais resultados foram inferiores aos de S3. Por fim, a amostra S4 demonstrou o pior desempenho, com reduções em todos os parâmetros avaliados.

5.4.2 Ensaio de Dureza Shore D

Os valores médios de dureza Shore D obtidos para as composições estudadas são apresentados na tabela 14 e na Figura 36.

Tabela 14: Dureza shore D das amostras estudadas, PLA puro e PLA com HAp.
Fonte: Autor

Amostras	Média	Desvio Padrão
PLA	71,60	2,30
S1 (10% - 205°C)	72,00	3,81
S3 (5% - 190°C)	70,80	5,12
S4 (15% - 190°C)	70,00	4,47

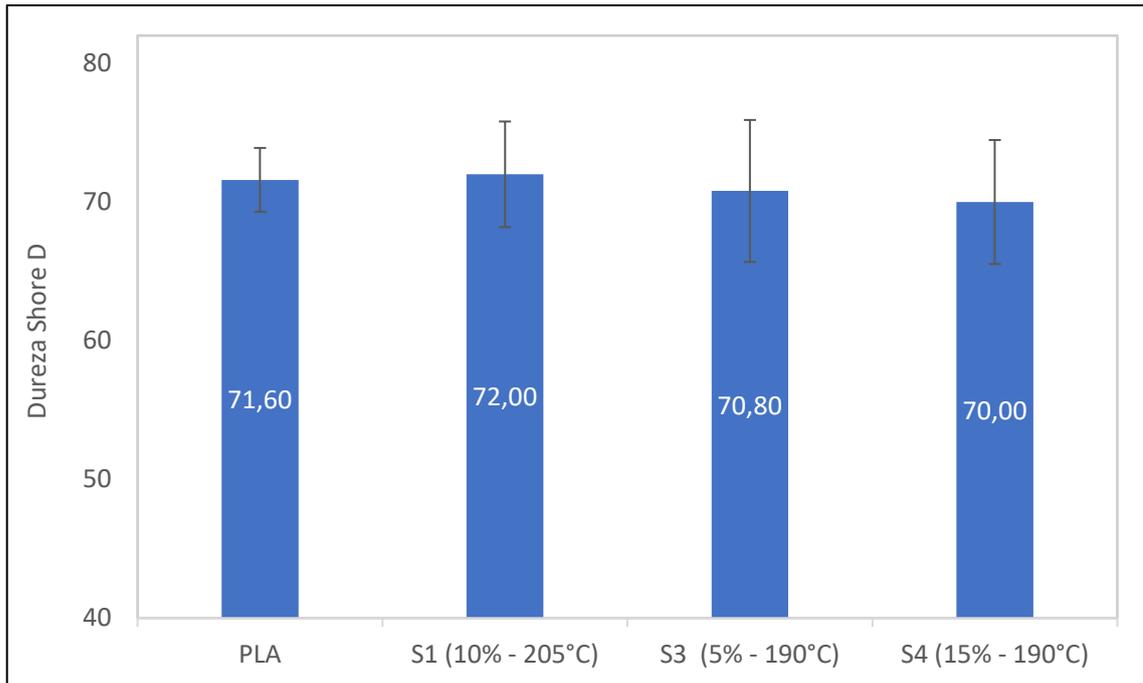


Figura 36: Dureza shore D das amostras estudadas, PLA puro e PLA com HAp.
Fonte: Autor

Ao analisar os resultados de dureza obtidos, observou-se que os valores registrados para todos os compósitos se mantiveram próximos aos do PLA puro. A amostra S1 apresentou uma leve elevação na dureza em comparação ao material de base, enquanto as amostras S3 e S4 demonstraram uma discreta redução. No entanto, tais variações não foram estatisticamente significativas.

Segundo Arockiam (2023), a incorporação de pó proveniente de escamas de peixe tende a aumentar a resistência do compósito à deformação plástica localizada por endentação, contribuindo para o aumento da dureza do material. Essa observação é reforçada por Sardar (2024), que destaca a correlação entre o aumento do módulo de elasticidade e os valores de dureza, dado que materiais mais rígidos geralmente apresentam maior resistência à penetração. Esse comportamento é identificado de forma sutil neste estudo, em que a amostra S1, além de apresentar o maior módulo de elasticidade dentre os compósitos, também obteve o maior valor de dureza.

Apesar disso, a ausência de um aumento expressivo nos resultados de dureza pode estar relacionada a fatores processuais já discutidos anteriormente, como mencionado por Jaafar (2024). Entre os principais fatores estão a má dispersão da carga de HAp na matriz polimérica, a formação de aglomerados e a presença de macrovazios entre os filamentos adjacentes durante a impressão 3D. Tais falhas estruturais podem comprometer a eficiência do reforço promovido pela HAp, limitando sua atuação como agente de nucleação e o entrelaçamento eficaz das

cadeias poliméricas de PLA, o que impacta negativamente nas propriedades mecânicas globais, incluindo a dureza.

Os resultados mencionados acima, podem ser verificados de forma mais ampla através da Tabela 15, onde é mostrado o comparativo de todas as propriedades mecânicas obtidas.

Tabela 15: Dureza shore D das amostras estudadas, PLA puro e PLA com HAp.
Fonte: Autor

Amostra	Carga Máxima (N)	Tensão à Tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Dureza Shore D
PLA	450,62	47,23	0,97	71,60
S1 (10% - 205 °C)	298,28	31,27	1,09	72,00
S3 (5% - 190 °C)	350,01	36,69	1,02	70,80
S4 (15% - 190 °C)	231,79	24,30	0,91	70,00

5.5 Caracterização Morfológica

5.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras puras e dos filamentos

Para caracterizar morfológicamente as amostras de PLA Puro, HAp e os filamentos de PLA + HAp obtidos através da extrusão, foi realizado o MEV para melhor visualização.

Na Figura 37, são apresentadas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra de PLA puro, nas ampliações de 30x e 200x.

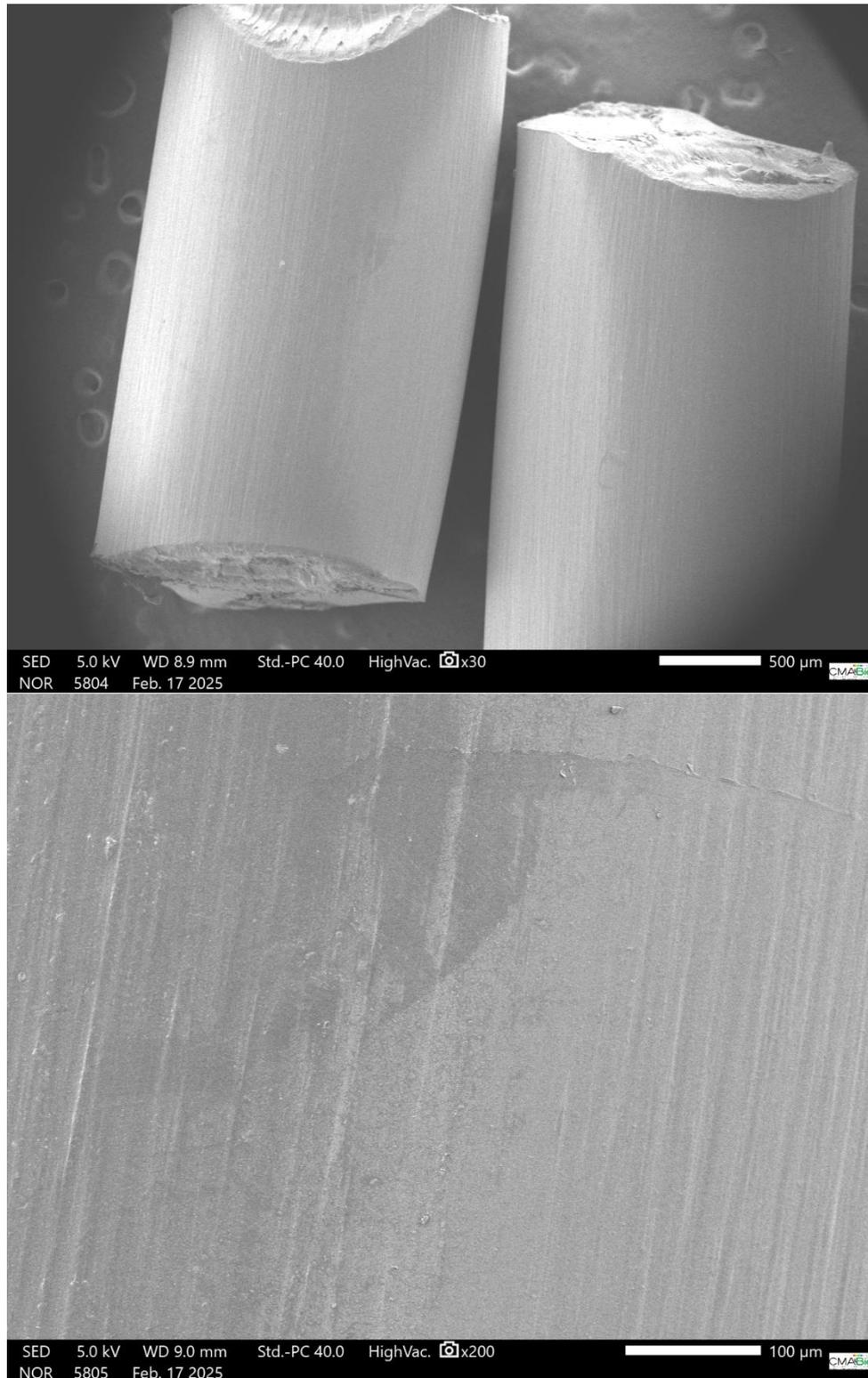


Figura 37: Microscopia Eletrônica de Varredura do PLA Puro. Ampliações de 30x e 200x.
Fonte: Autor

Observa-se que a superfície do material se apresenta predominantemente lisa e homogênea, característica esperada para um polímero sem adição de cargas, conforme relatado por Belo (2024).

Na Figura 38, estão dispostas as imagens da hidroxiapatita (HAp) nas ampliações de 200x e 400x.

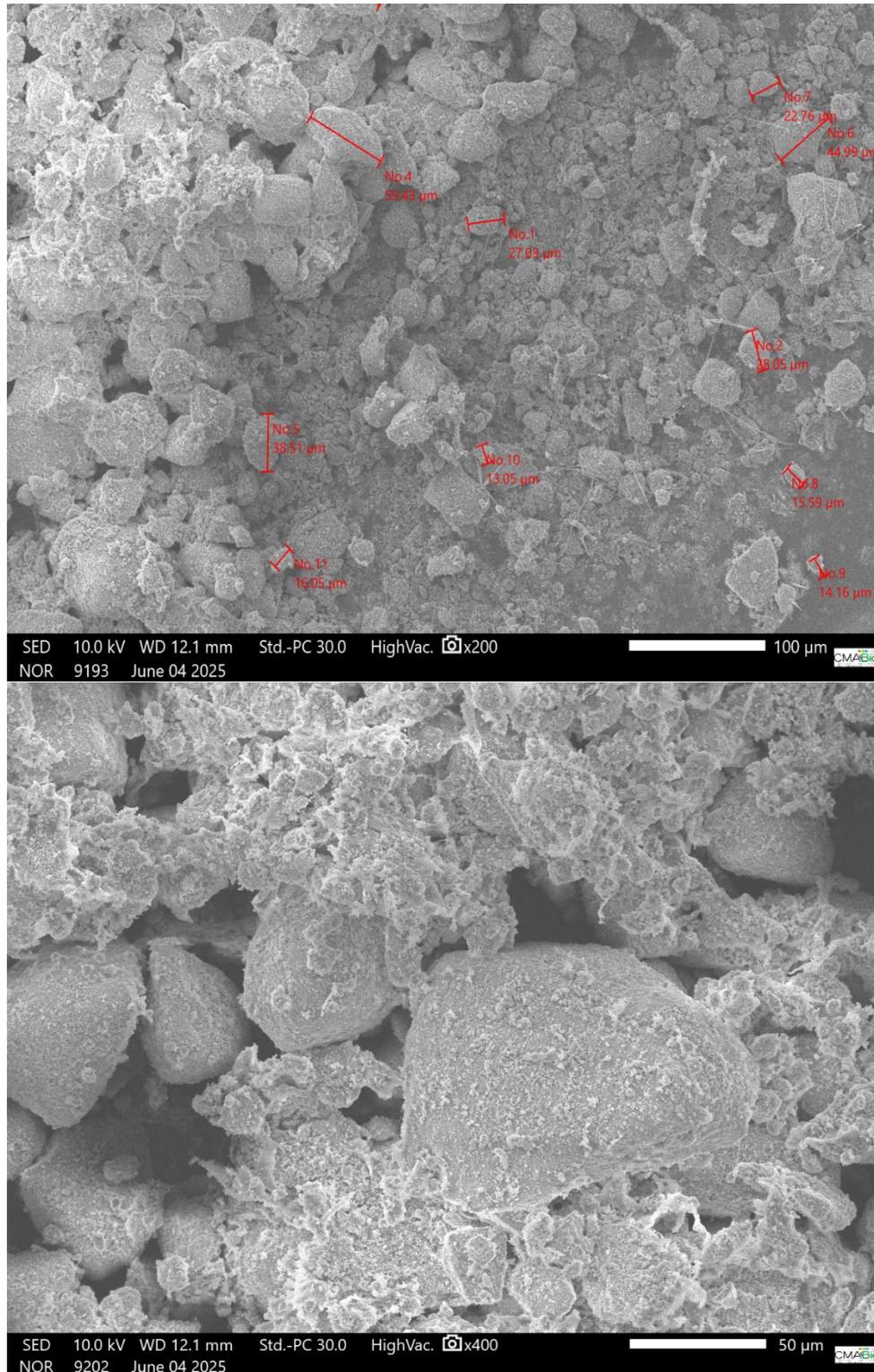


Figura 38: Microscopia Eletrônica de Varredura da HAp. Ampliações de 200x e 400x.

Fonte: Autor

A análise morfológica revela uma estrutura composta por aglomerados irregulares formados por grãos de diferentes tamanhos, distribuídos de maneira assimétrica. Essa morfologia é compatível com o descrito por Belo (2024), que também ressalta a tendência de formação de aglomerados nesse tipo de material. Adicionalmente, foi possível estimar o tamanho médio das partículas, que variou entre 13,05 μm e 59,43 μm .

As Figuras 39, 40 e 41 apresentam as micrografias das amostras dos filamentos correspondentes às composições S1, S3 e S4, respectivamente.

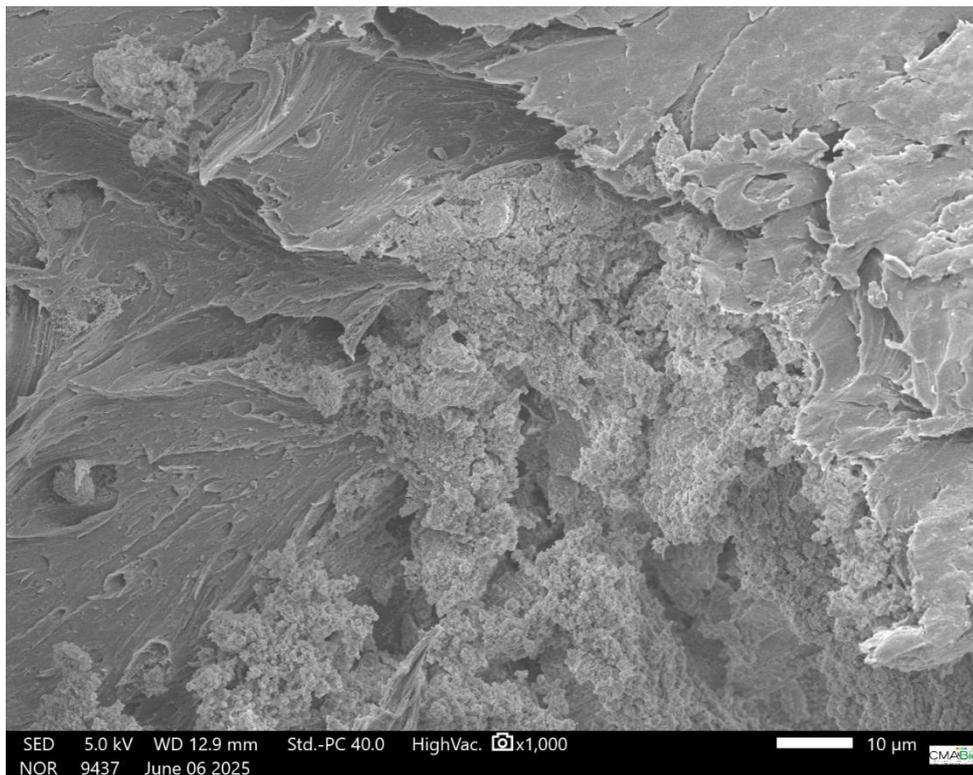


Figura 39: Microscopia Eletrônica de Varredura do filamento da amostra S1 (10% - 205°). Ampliação de 1000x.
Fonte: Autor

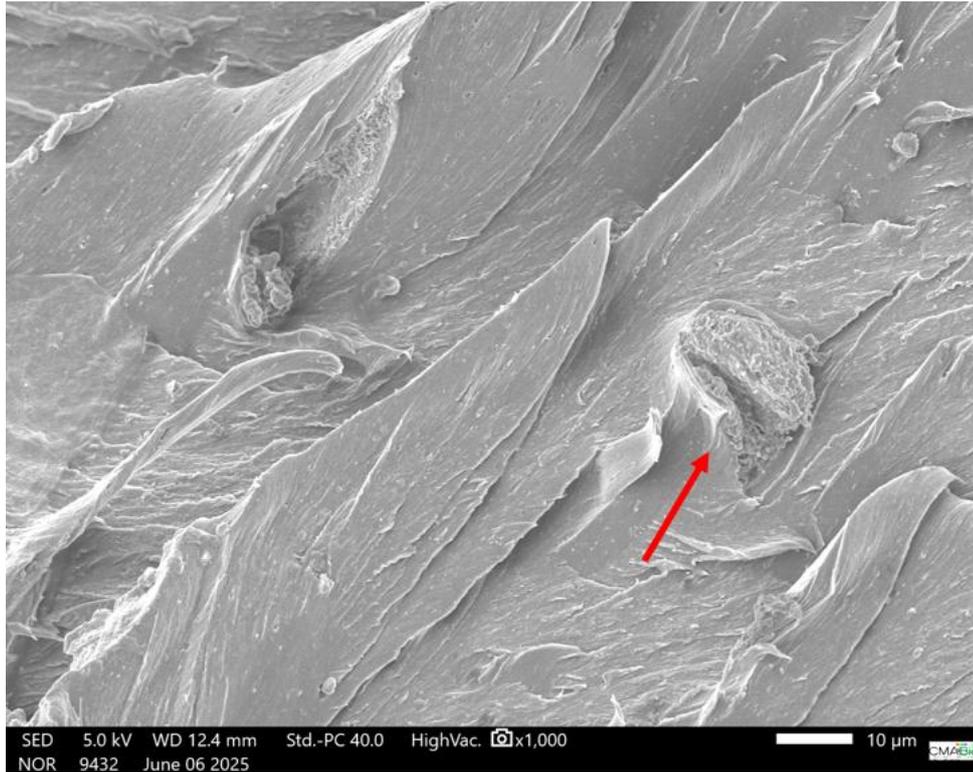


Figura 40: Microscopia Eletrônica de Varredura do filamento da amostra S3 (5% - 190°). Ampliação de 1000x.
Fonte: Autor

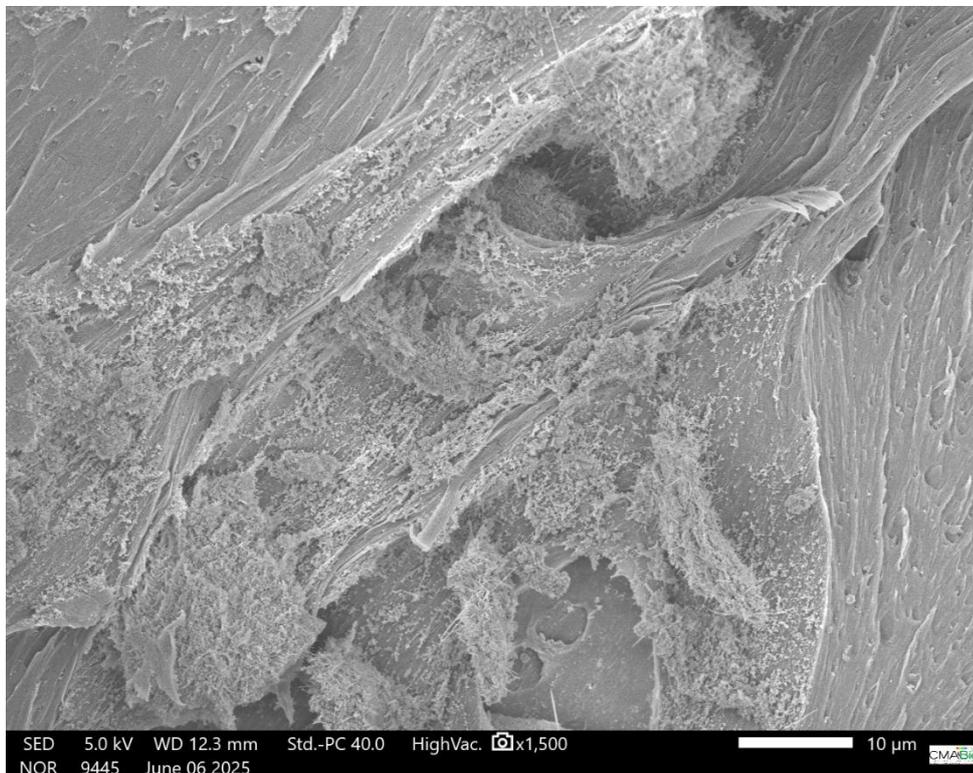


Figura 41: Microscopia Eletrônica de Varredura do filamento da amostra S4 (15% - 190°). Ampliação de 1500x.
Fonte: Autor

Em todas as formulações analisadas, observou-se uma morfologia superficial porosa e com aspecto áspero, conforme descrito por Zhang (2021). Essa característica é atribuída, em grande parte, à presença da hidroxiapatita (HAp), cuja tendência à aglomeração já era esperada, conforme mencionado anteriormente. As imagens evidenciam claramente a formação de aglomerados de partículas de HAp dispersos na matriz de PLA, o que contribui para a heterogeneidade da superfície dos filamentos.

Zhang (2021) também destaca que a incorporação direta de partículas sólidas, como a HAp, pode comprometer a integridade estrutural dos filamentos, dificultando o processo de impressão. Tal observação é corroborada pelos resultados deste estudo, nos quais foi identificada maior fragilidade durante a extrusão dos filamentos compósitos, em comparação ao filamento de PLA puro.

Essa fragilidade está associada à presença de regiões mais porosas e irregulares nas amostras contendo HAp, evidenciadas nas micrografias como zonas de concentração de partículas, que podem atuar como pontos de descontinuidade mecânica e comprometer o desempenho do material durante o processamento, conforme mencionado também por Zhang (2021). Ainda assim, percebe-se uma melhor coalescência entre a matriz e a carga para a amostra S3 (Figura 40), mesmo a mistura tendo sido apenas mecânica e direta. Já as amostras S1 e S4 (Figuras 39 e 41, respectivamente) já demonstraram regiões com poros e aglomerados de forma mais evidente. Pode-se associar também aos resultados obtidos pela TG dos filamentos compósitos, onde se percebe-se um comportamento da amostra S3 mais semelhante ao PLA puro, o que pode estar diretamente ligado a essa boa dispersão da carga na matriz.

5.5.2 Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das fraturas

Neste estudo, foram realizadas análises morfológicas por Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com o objetivo de avaliar a qualidade estrutural das peças obtidas por manufatura aditiva. As análises foram conduzidas tanto nas regiões transversais quanto nas superfícies de fratura geradas após os ensaios de tração, considerando amostras de PLA puro e compósitos das formulações S1, S3 e S4.

A Figura 42 apresenta a micrografia óptica da amostra de PLA puro.

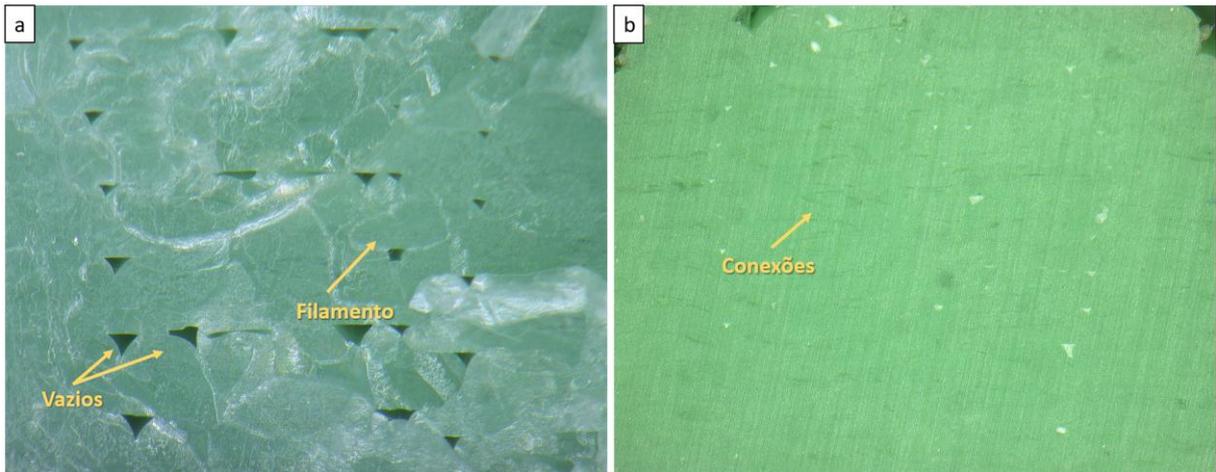
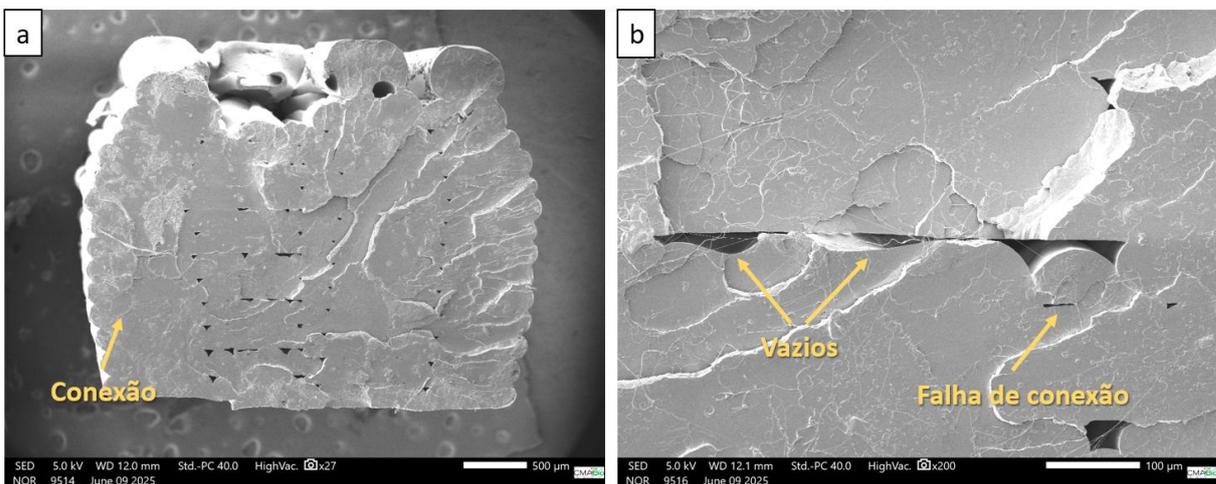


Figura 42: Microscopia ótica da amostra de PLA a) região da fratura; b) corte transversal. Ampliação de 100x.
Fonte: Autor

Na Figura 42a, é possível identificar a presença de vazios característicos do processo de impressão por FDM (Fused Deposition Modeling), como lacunas entre os filamentos e possíveis falhas oriundas da deposição de camadas. No entanto, ao observar a Figura 42b, que mostra um corte transversal da peça submetida a lixamento e polimento, nota-se uma redução significativa desses vazios, sugerindo que se tratavam, em sua maioria, de imperfeições superficiais.

A Figura 43 refere-se às micrografias eletrônicas de varredura do PLA Puro.



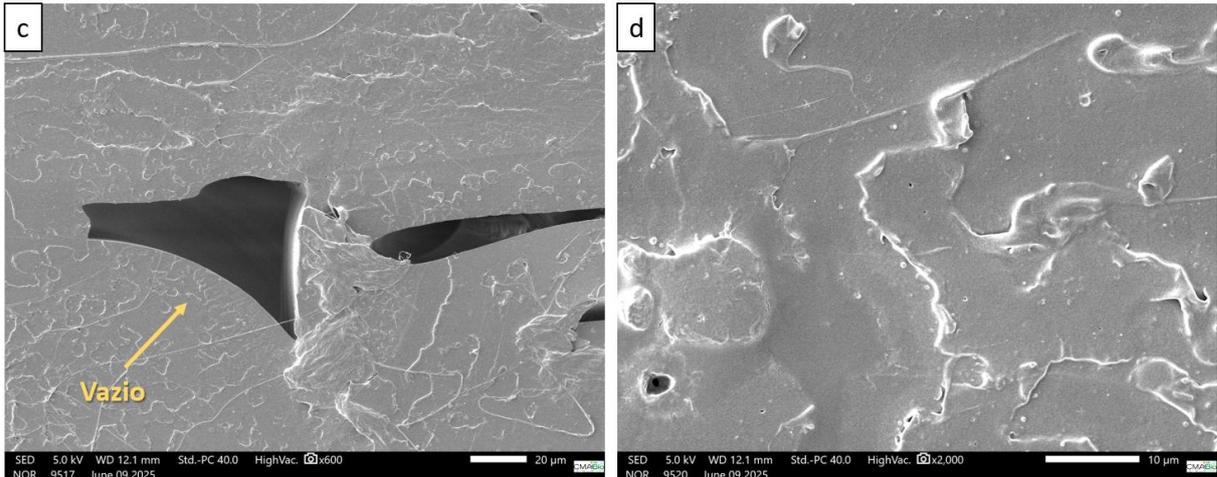


Figura 43: Microscopia eletrônica de varredura na região fraturada de PLA após o ensaio de tração. a) Ampliação de 27x. b) Ampliação de 200x. c) Ampliação de 600x. d) Ampliação de 2000x.

Fonte: Autor

Nas Figuras 43a, 43b e 43c, correspondentes às micrografias das amostras de PLA Puro, também foram identificados vazios decorrentes da deposição natural dos filamentos. Adicionalmente, na Figura 44a, observa-se uma falha mais evidente localizada na primeira camada da impressão, efeito comumente associado às limitações da manufatura aditiva, especialmente na etapa inicial de aderência ao leito de impressão.

Apesar da presença desses defeitos, de maneira geral, as imagens revelam uma boa coesão entre os filamentos e interfaces bem consolidadas, indicando uma adequada fusão entre as camadas depositadas. Esses achados estão em concordância com os resultados obtidos nos ensaios de tração, os quais demonstraram bom desempenho mecânico, especialmente para determinadas formulações, como também apontado por Dias (2022).

A Figura 44 apresenta a micrografia óptica da região fraturada e da seção transversal da amostra S1 (10% de HAp – 205 °C).

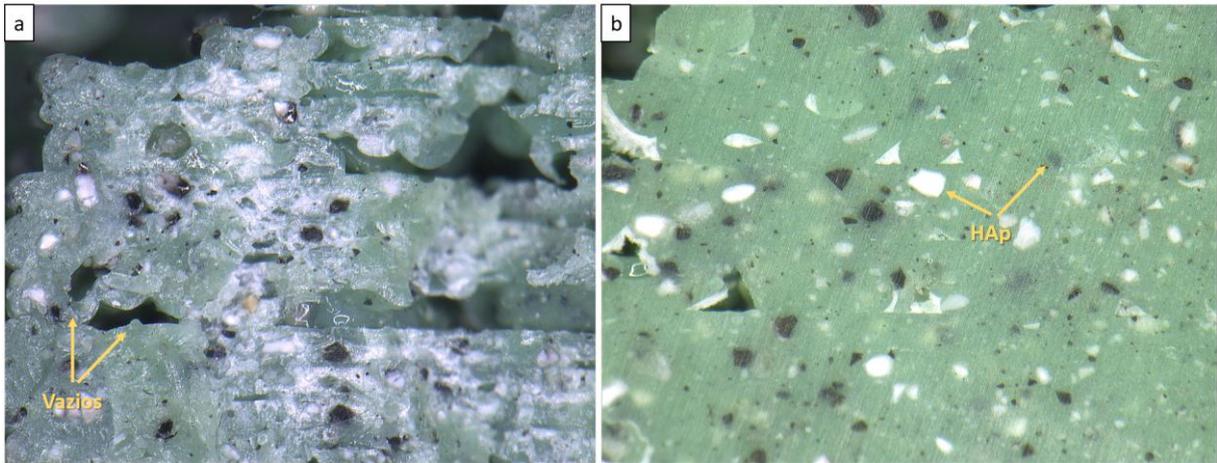
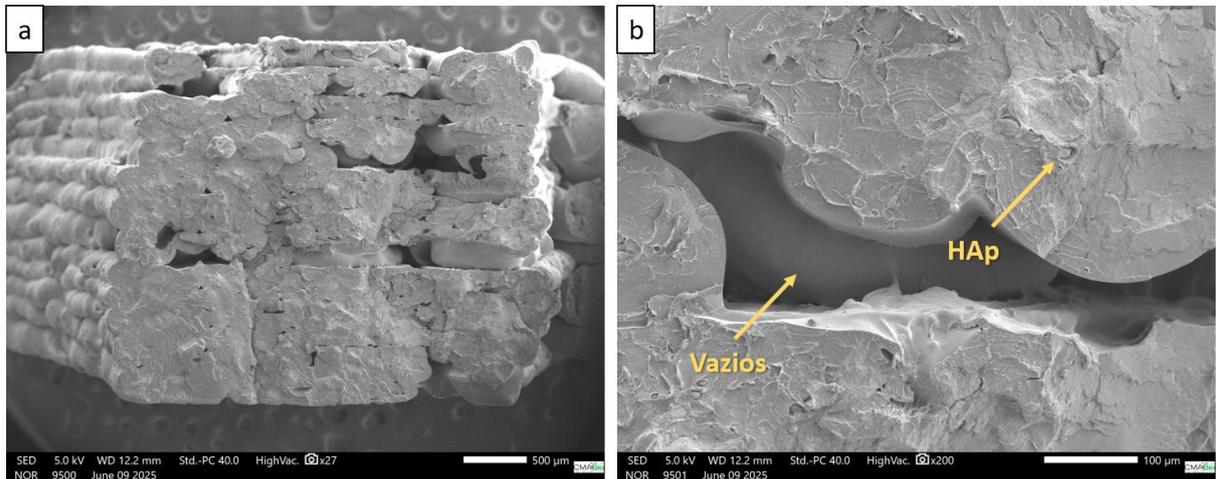


Figura 44: Microscopia ótica da amostra S1 (10% - 205°C) a) região da fratura; b) corte transversal. Ampliação de 100x.

Fonte: Autor

Na Figura 44 é possível observar uma alteração na coloração do material, com aspecto mais opaco em comparação ao PLA puro. Essa mudança visual pode estar relacionada à incorporação das partículas de hidroxiapatita (HAp) e à modificação na morfologia superficial. Além disso, são visíveis a presença de partículas de HAp, identificadas por áreas de contraste claro e escuro, bem como vazios distribuídos ao longo da estrutura.

A Figura 45 refere-se às micrografias eletrônicas de varredura da composição S1.



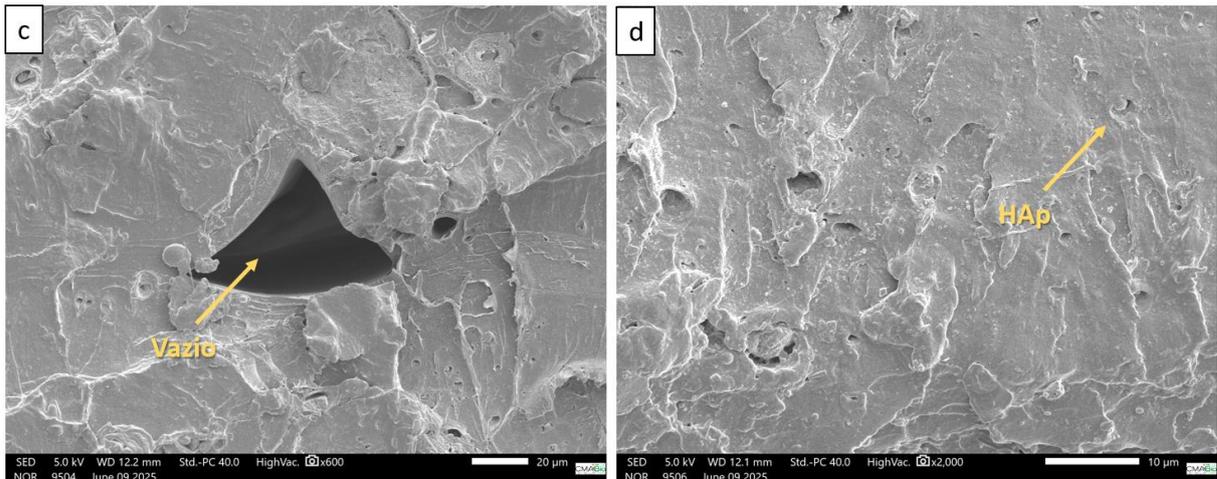


Figura 45: Microscopia eletrônica de varredura na região fraturada da amostra S1 (10% - 205°C) após o ensaio de tração. a) Ampliação de 27x. b) Ampliação de 200x. c) Ampliação de 600x. d) Ampliação de 2000x.

Fonte: Autor

Na Figura 45a, que mostra a morfologia ampliada da amostra S1 a 27x, observa-se uma superfície significativamente mais rugosa do que aquela apresentada pelo PLA puro. Essa rugosidade acentuada está associada à presença das partículas de HAp e a imperfeições decorrentes do processo de impressão. As Figuras 45b e 45c reforçam esses achados, evidenciando vazios interlaminares e regiões com aglomerados de HAp. Esses aglomerados estão de acordo com o comportamento descrito por Jaafar (2024), que aponta a tendência da HAp em se aglomerar quando não há uma dispersão eficiente na matriz polimérica.

De maneira geral, a amostra S1, com 10% de HAp, apresentou uma dispersão considerada intermediária. Embora parte das partículas de HAp tenha se distribuído de forma adequada, observa-se a formação de aglomerados ao longo do corpo de prova, o que pode afetar negativamente a homogeneidade estrutural e, conseqüentemente, o desempenho mecânico do compósito.

A Figura 46 apresenta a micrografia óptica da região fraturada e da seção transversal da amostra S3 (5% de HAp – 190 °C).

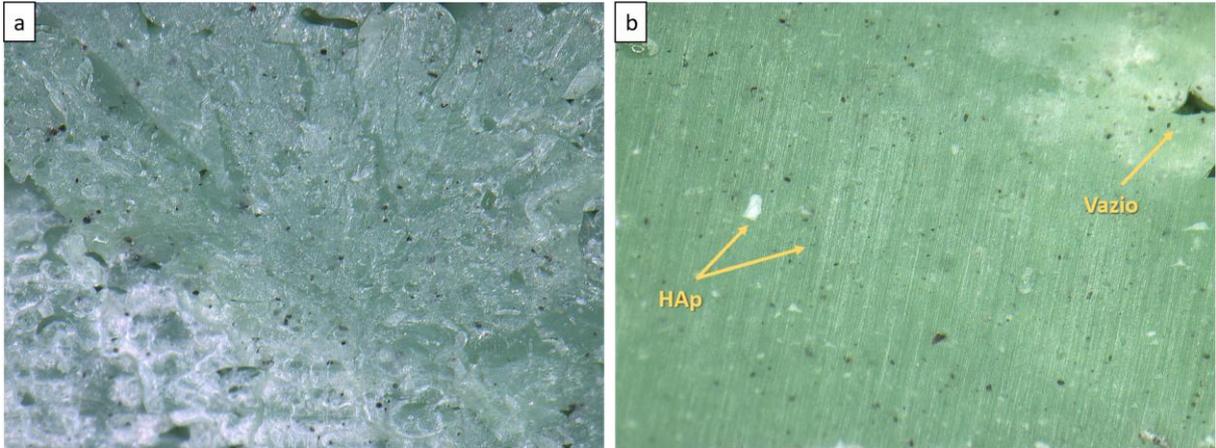
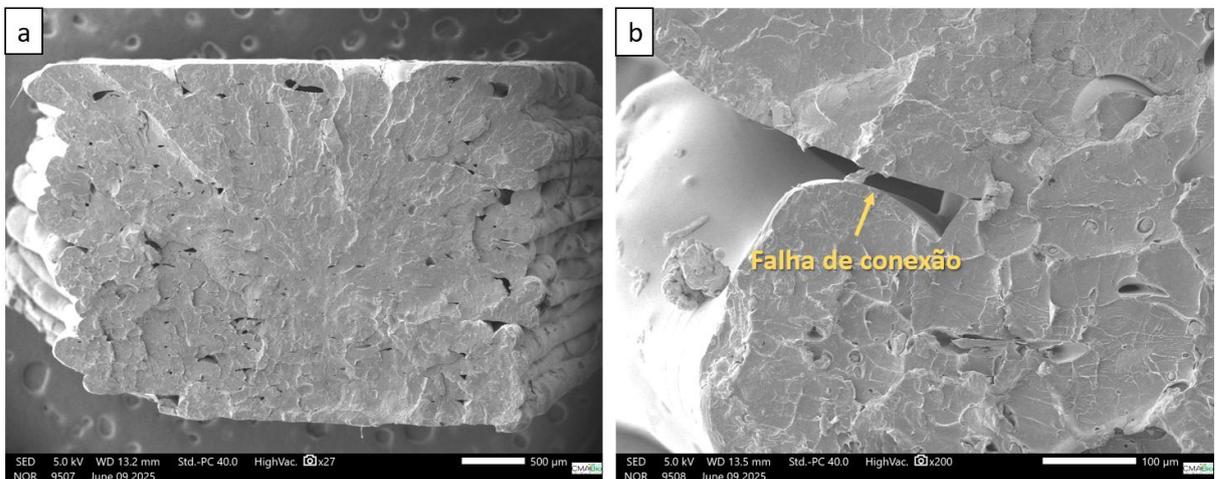


Figura 46: Microscopia ótica da amostra S3 (5% - 190°C) a) região da fratura; b) corte transversal. Ampliação de 100x.

Fonte: Autor

Na figura 46 se observa uma estrutura relativamente homogênea, com presença reduzida de vazios. Além disso, é possível identificar a distribuição de partículas de hidroxiapatita (HAp) ao longo da matriz polimérica. As imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) confirmam esses achados, revelando boa coalescência entre o PLA e a carga.

A Figura 47 refere-se às micrografias eletrônicas de varredura da composição S3.



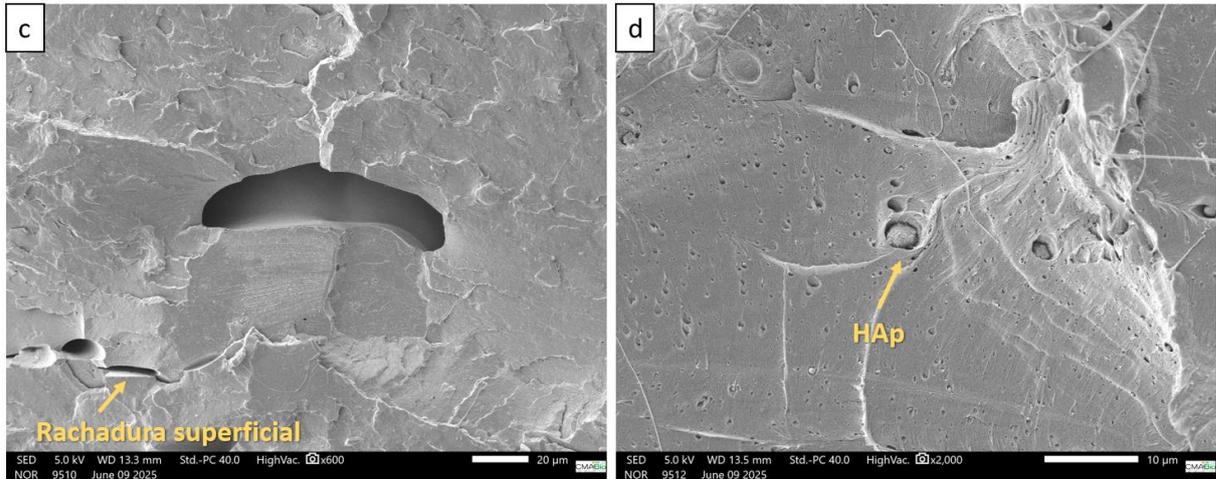


Figura 47: Microscopia eletrônica de varredura na região fraturada da amostra S3 (5% - 190°C) após o ensaio de tração. a) Ampliação de 27x. b) Ampliação de 200x. c) Ampliação de 600x. d) Ampliação de 2000x.

Fonte: Autor

Nas Figuras 47b e 47c, embora sejam identificadas algumas falhas de conexão e microfissuras, tais defeitos são atribuídos principalmente às limitações inerentes ao processo de manufatura aditiva por deposição de material fundido (FDM). Ainda assim, a composição com 5% de HAp processada a 190 °C demonstrou uma dispersão satisfatória das partículas e boa compatibilidade entre a carga e a matriz polimérica.

Esse comportamento morfológico positivo está em consonância com os resultados mecânicos obtidos, nos quais essa formulação apresentou os melhores valores de carga máxima e tensão na tração dentre os compósitos analisados. Segundo Jaafar (2024), em materiais compósitos, a eficiência das propriedades mecânicas está fortemente associada ao grau de dispersão da carga na matriz, o que reforça a relevância da adequada homogeneização observada na amostra S3.

A Figura 48 apresenta a micrografia óptica da região fraturada e da seção transversal da amostra S4 (15% de HAp – 190 °C).

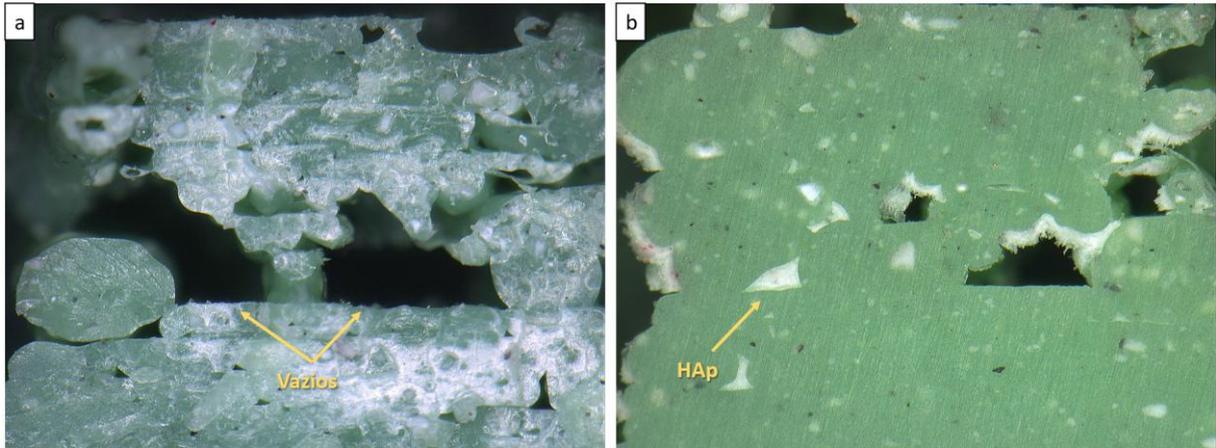
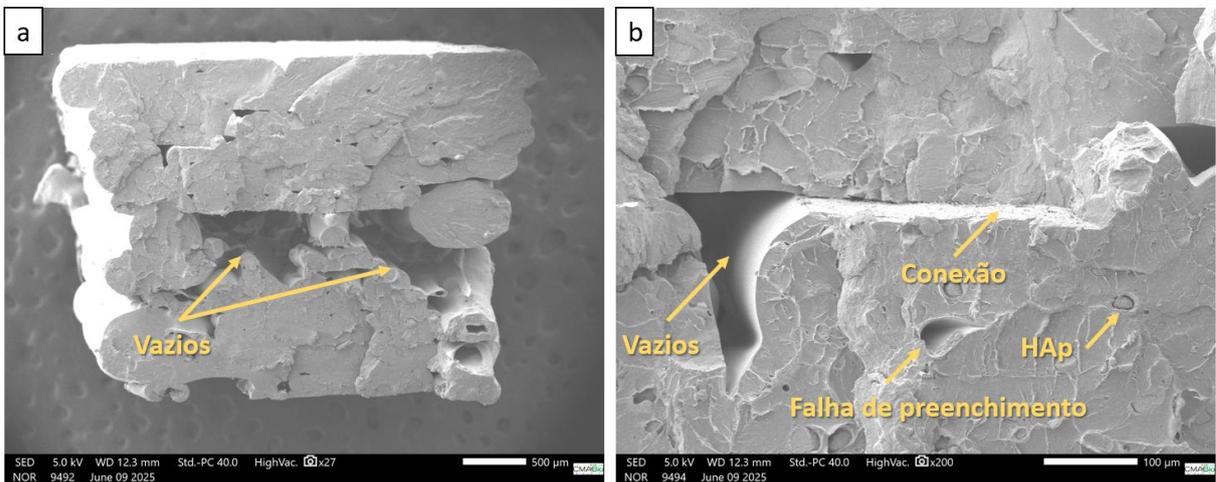


Figura 48: Microscopia ótica da amostra S4 (15% - 190°C) a) região da fratura; b) corte transversal. Ampliação de 100x.

Fonte: Autor

Para a formulação S4, observou-se uma quantidade expressiva de vazios distribuídos ao longo da estrutura, significativamente mais pronunciados do que nas demais amostras analisadas. Essa característica está associada à alta concentração de carga e à temperatura de processamento utilizada, que podem ter comprometido a integridade da interface entre o polímero e a carga.

A Figura 49 refere-se às micrografias eletrônicas de varredura da composição S4.



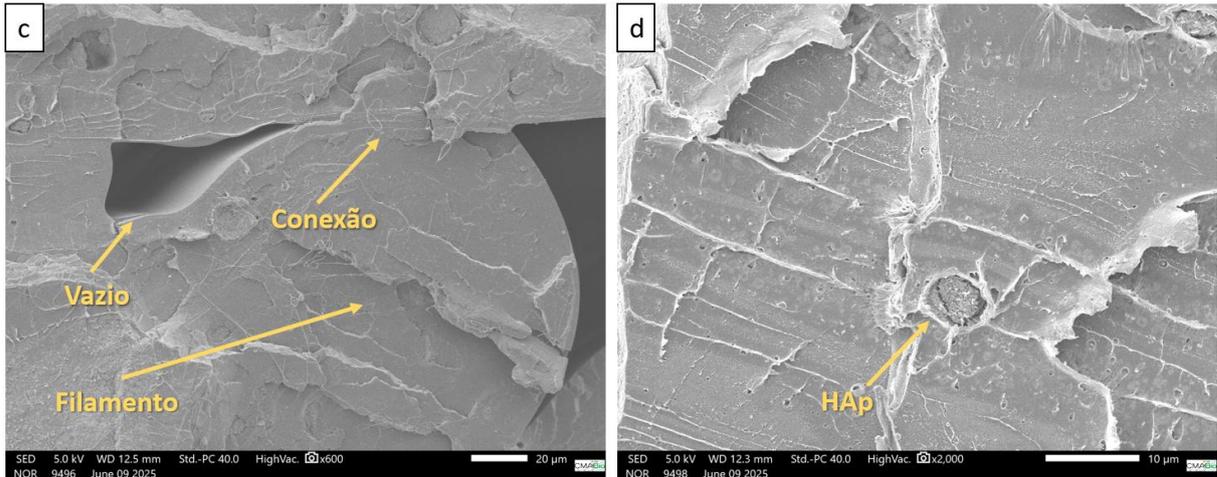


Figura 49: Microscopia eletrônica de varredura na região fraturada da amostra S4 (15% - 190°C) após o ensaio de tração. a) Ampliação de 27x. b) Ampliação de 200x. c) Ampliação de 600x. d) Ampliação de 2000x.

Fonte: Autor

De acordo com Jaafar (2024), concentrações elevadas de hidroxiapatita tendem a gerar superfícies mais rugosas, além de promover a formação de vazios e falhas de preenchimento, como evidenciado nas Figuras 49a, 49b e 49c. Tais imperfeições são típicas de compósitos com má dispersão da carga e com deposição deficiente durante a impressão.

Adicionalmente, a Figura 49d mostra a presença de aglomerados de HAp, os quais, segundo Jaafar (2024), são comuns em partículas esféricas mal dispersas em matrizes poliméricas. Esses aglomerados funcionam como pontos de concentração de tensões, favorecendo o surgimento de trincas e falhas prematuras no material. Essa análise morfológica está em concordância com os resultados dos ensaios de tração, nos quais a amostra S4 apresentou desempenho mecânico inferior, evidenciando a influência negativa da aglomeração de partículas e da formação de defeitos estruturais na resistência do compósito.

Portanto a resistência mecânica dos componentes fabricados por manufatura aditiva utilizando a técnica FDM difere consideravelmente daquela observada em peças produzidas por moldagem por injeção convencional. Essa diferença de desempenho está intimamente relacionada à formação de vazios e descontinuidades entre as camadas depositadas durante o processo de impressão, o que compromete a qualidade da adesão interlaminar, evidenciados nas imagens fornecidas pelo MEV e MO. Como consequência, ocorre uma redução da integridade estrutural das peças impressas, impactando negativamente suas propriedades mecânicas, conforme apontado por Ismail (2022).

Em suma, diante de todos os dados avaliados acima, a Tabela 16 traz um resumo do que foi discutido:

Tabela 16: Propriedades Térmicas, Mecânicas e Morfológicas correlacionadas.
 Fonte: Autor

Amostra	% HAp	Temp. Extrusão (°C)	Propriedades Térmicas (TGA)	Propriedades Mecânicas	Observações Morfológicas
S1	10	205	Temperatura de Degradação < PLA puro.	Carga Máxima e Resistência a Tração medianos; Módulo de Elasticidade e dureza estáveis.	Aderência razoável entre camadas; presença de falhas.
S3	5	190	Maior estabilidade térmica entre os compósitos.	Maior Carga Máxima e Resistência a Tração; Módulo de elasticidade e dureza estáveis.	Boa dispersão da HAp; boa coesão entre camadas; baixa porosidade.
S4	15	190	Temperatura de Degradação precoce (< PLA puro).	Carga Máxima, Resistência a Tração e Módulo de elasticidade inferiores; Maior fragilidade	Aglomerados visíveis; presença de vazios e fraturas interlaminares.

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento e a caracterização de filamentos compósitos de poli(ácido lático) (PLA) reforçados com hidroxiapatita (HAp) extraída de escamas do pirarucu, com foco na aplicação em manufatura aditiva por meio da técnica de modelagem por deposição fundida (FDM). A proposta integra o uso de materiais biodegradáveis e renováveis com a valorização de resíduos de origem amazônica, promovendo inovação sustentável na produção de insumos para impressão 3D. As etapas da pesquisa compreenderam desde a obtenção da HAp a partir da biomassa, passando pela formulação e processamento dos compósitos, até a análise multidisciplinar das propriedades estruturais, térmicas, químicas, mecânicas e morfológicas dos filamentos produzidos.

A caracterização estrutural por difração de raios X confirmou a eficácia do tratamento térmico a 700 °C na conversão da escama em uma hidroxiapatita com estrutura cristalina bem definida, compatível com padrões da literatura, também demonstrou um difratograma característico de PLA. A caracterização química, realizada por FTIR, demonstrou a presença de grupos funcionais típicos da HAp e do PLA, além de evidenciar traços de carbonatação na cerâmica biogênica, característica comum a materiais de origem natural. Esses resultados comprovaram a integridade química e térmica dos constituintes e a viabilidade da obtenção de reforço cerâmico a partir de resíduos biológicos.

As análises térmicas revelaram que a degradação térmica dos compósitos PLA/HAp ocorre em faixas de temperatura ligeiramente inferiores às observadas para o PLA puro. Essa redução na estabilidade térmica é atribuída à incorporação da HAp, que pode atuar como catalisador para o início do processo de degradação térmica, modificando a interação entre as cadeias poliméricas e a matriz. Apesar dessa queda no início da degradação, as formulações mantiveram desempenho térmico adequado para o processo de impressão 3D, sendo a amostra S3 (95% PLA / 5% HAp extrudada a 190 °C) a que apresentou maior estabilidade processual e homogeneidade estrutural.

No que se refere ao desempenho mecânico, a amostra S3 também se destacou nos ensaios de tração e dureza Shore D, demonstrando melhores valores de resistência e rigidez entre os compósitos testados. Esse resultado está diretamente relacionado à baixa proporção de HAp, que possibilitou melhor dispersão das partículas na matriz polimérica e adequada adesão interfacial, além da temperatura de extrusão mais branda, que evitou a degradação do material. Por outro lado, as formulações S2 e S5 não resultaram em filamentos adequados devido à

degradação do compósito durante a extrusão, indicando sensibilidade do sistema à combinação entre alta temperatura e maiores proporções de carga cerâmica.

As análises morfológicas por MEV e microscopia óptica confirmaram a dispersão razoável das partículas na amostra S3 e evidenciaram falhas interlaminares e porosidade nas composições S1 e S4, dada a distribuição de tamanhos e formatos irregulares. A amostra S3 novamente demonstrou uma morfologia mais coesa, com menor ocorrência de vazios e melhor definição das camadas, o que se reflete diretamente em seu desempenho mecânico e qualidade final da peça impressa.

Em síntese, os resultados obtidos evidenciam a viabilidade da produção de filamentos compósitos PLA/HAp por manufatura aditiva, utilizando matérias-primas renováveis e resíduos amazônicos como alternativa sustentável aos insumos convencionais. A amostra S3 foi identificada como a mais promissora para aplicações práticas, conciliando estabilidade térmica, desempenho mecânico e qualidade morfológica.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Como continuidade desta pesquisa, sugere-se:

- A adoção de agentes compatibilizantes ou plastificantes, com o objetivo de melhorar a interação interfacial entre a matriz de PLA e as partículas de hidroxiapatita, buscando maior homogeneidade e desempenho mecânico;
- O estudo de outras rotas de processamento, como o uso de extrusoras de dupla rosca ou técnicas de mistura em alto cisalhamento, que possam favorecer a dispersão da fase cerâmica;
- Otimização do processo de moagem da HAp, na distribuição do tamanho e formato de partículas, para evitar possíveis defeitos estruturais;
- A análise de biocompatibilidade e citotoxicidade, visando a aplicação biomédica dos filamentos desenvolvidos, especialmente em áreas como odontologia, engenharia de tecidos e próteses biodegradáveis;

Essas propostas visam expandir a aplicabilidade dos materiais desenvolvidos, bem como consolidar o uso de insumos regionais em tecnologias avançadas de fabricação, promovendo sustentabilidade e inovação no setor de materiais poliméricos compósitos.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ambati, S. S.; Ambatipudi, R. Effect of infill density and infill pattern on the mechanical properties of 3D printed PLA parts. *Materials Today: Proceedings*, v. 64, parte 1, p. 804–807, 2022.

Alberton, Josué. Preparação e caracterização de biocompósitos e bionanocompósitos com matriz de poli(ácido láctico). Florianópolis, 2014. 167 p. Tese (Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina.

Annael Orozco-Díaz C, Moorehead R, Reilly GC, Gilchrist F, Miller C. Characterization of a composite polylactic acid-hydroxyapatite 3D-printing filament for bone-regeneration. *Biomed Phys Eng Express*. 2020 Feb 18;6(2):025007. doi: 10.1088/2057-1976/ab73f8. PMID: 33438633.

Amorim, M. O.; Meazza, K.; Oliveira, A. A., et al. Síntese e caracterização de hidroxiapatita natural extraída de escamas de pirarucu (*Arapaima gigas*). *Matéria*, v. 25, n. 1, 2020.

Araujo, J. R.; Mano, B.; Teixeira, G. M.; Spinacé, M. A. S.; De Paoli, M. A. Biomicrofibrilar composites of high density polyethylene reinforced with curauá fibers: Mechanical, interfacial and morphological properties. *Compos. Sci. Technol.*, v. 70, p. 1637–1644, 2010.

Araújo, Bruna Aline et al. A aplicação de polímeros biodegradáveis como uma alternativa sustentável. *Research, Society and Development*. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/353633436_A_aplicacao_de_polimeros_biodegradaveis_como_uma_alternativa_sustentavel. Acesso em: 16 mai. 2024.

Arockiam, A. Joseph et al. Mechanical and thermal characterization of additive manufactured fish scale powder reinforced PLA biocomposites. *Materials Research Express*, v. 10, 12 jul. 2023. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/ace41d>. Acesso em: 10 jan. 2025.

Belo, Francilene da Luz. Manufatura aditiva de biocompósitos a partir de ácido poli láctico reforçado por hidroxiapatita e nanotubos de carbono para regeneração de tecido ósseo. Belém, 2024. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia - ITEC) – Universidade Federal do Pará.

Braga, Luísa Miranda. Manufatura aditiva: uma análise de aplicações atuais. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Mecânica) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2017.

Branco, Rodolfo Ramos Castelo et al. Caracterização da performance do material Polilático (PLA) manufaturado pela tecnologia de Modelagem de Fusão e Deposição (FDM). *Research, Society and Development*, v. 10, n. 8, 2021.

Campos, Luan Victor Diniz. Avaliação do efeito do nível e do tipo de preenchimento nas propriedades mecânicas de corpos de prova fabricados por impressão 3D utilizando o material ABS. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Ceará, 2022.

Canevarolo Jr, Sebastião V. Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber Editora, 2024.

Carlos, Aline Luiza Machado. Utilização de tecnologia de impressão 3D para fabricação de arcabouços de PLA/hidroxiapatita carbonatada para regeneração óssea. Dissertação (Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.

Cavalcante, Luyara De Almeida. Desenvolvimento de biocerâmica porosa a partir da hidroxiapatita extraída de escamas de pirarucu (*Arapaima gigas*). Manaus, 2019. Dissertação (Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM) – Universidade Federal do Amazonas.

Coco, Amanda Maria Almeida. Síntese e caracterização de scaffolds de hidroxiapatita para aplicações na regeneração óssea. Belo Horizonte: Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Materiais).

Díaz, C. Annael Orozco et al. Characterization of a composite polylactic acid-hydroxyapatite 3D-printing filament for bone-regeneration. *Biomedical Physics & Engineering Express*, v. 6, 18 fev. 2020.

Dias, Waldeir Silva. Obtenção e caracterização de filamentos e impressão 3D a partir de nanocompósitos poliméricos PLA/nanopartículas de cobre com ação virucida. Dissertação (Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM) – Universidade Federal do Amazonas, 2022.

Filamento PLA Plus - Verde. 3DM da Amazônia. Manaus. Disponível em: <https://www.3mdaamazonia.com.br/product-page/filamento-pla-plus-3dm-verde-1>. Acesso em: 30 abr. 2024.

Han Y, Wei Q, Chang P, Hu K, Okoro OV, Shavandi A, Nie L. Impressão tridimensional de compósitos de hidroxiapatita para aplicação biomédica. *Cristais*. 2021; 11(4):353. <https://doi.org/10.3390/cryst11040353>

Herrera, L. Itzkuautli Mondragón et al. Mechanical, thermal, and physicochemical properties of filaments of poly (lactic acid), polyhydroxyalkanoates and their blend for additive manufacturing. *Polymers*, 11 abr. 2024. <https://doi.org/10.3390/polym16081062>.

Ismail, K. I.; Yap, T. C.; Ahmed, R. 3D-Printed Fiber-Reinforced Polymer Composites by Fused Deposition Modelling (FDM): Fiber Length and Fiber Implementation Techniques. *Polymers*, 2022, 14, 4659.

Jaafar, Che Nor Aiza et al. Mechanical properties of 3D printed PLA/fish scales hydroxyapatite composite for biomedical applications. *International Journal of Modern Manufacturing Technologies*, v. XVI, 2024.

Meazza, Karyane. Avaliação do beneficiamento de resíduos do pirarucu para a produção de biocompósitos à base de hidroxiapatita e fibra de colágeno. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Amazonas, 2019.

Milazzo, M., Negrini, N. C., Scialla, S., Marelli, B., Farè, S., Danti, S., & Buehler, M. J. (2020). Additive Manufacturing Approaches for Hydroxyapatite-Reinforced Composites. *ArXiv*. <https://doi.org/10.1002/adfm.201903055>

Mondal, B. et al. Fish scale derived hydroxyapatite scaffold for bone tissue engineering. *Materials Characterization*, set. 2026.

Nascimento, Abraão C. D. Jr. et al. Influence of the printing parameters on the properties of poly(lactic acid) scaffolds obtained by fused deposition modeling 3D printing. *Polymers and Polymer Composites*, v. 29, p. S1052–S1062, 2021.

Nascimento, Marcus Valério Botelho do. Soluções sólidas α - $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,1$) obtidas por síntese hidrotermal: uma abordagem acerca das propriedades estruturais, morfológicas e fotocatalíticas. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Amazonas, 2022.

Nedaipour, F.; Bagheri, H.; Mohammadi, S. “Polylactic acid-polyethylene glycol-hydroxyapatite composite” an efficient composition for interference screws. *Nanocomposites*, v. 6, n. 3, p. 99–110, 2020.

Neto, Miguel Cabral de Macêdo. Obtenção e caracterização de um compósito de matriz polimérica com carga de palha de aço. Tese (Pós-graduação em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2016.

Oliveira, Sanches Ismael de. Desenvolvimento de filamentos para impressão 3D (de hélices de drones) a partir de nanocompósitos poliméricos poli(ácido láctico) e nanotubo de carbono. Dissertação (Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Amazonas, 2023.

Prado, Adolpho Nilson; Mattos, Érica Cristina do Amaral; Rodrigues, Fábio da Silva. Manufatura aditiva: conceitos, aplicações e impactos na gestão. Portal de Periódicos da UFMS, Naviraí - MS, 2019.

Rosa, M. E. C.; Silva, V. F.; Soares, E. P. Análise da resistência de resíduos de ácido poliláctico (PLA) proveniente de impressão 3D. *Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais*, v. 13, n. 2, p. 198–205, fev. 2022.

Sallenave, Gabriela Cerveira. Análise da degradação do PLA em ambiente marinho simulado. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Design) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2022.

Santos, Luana Machado dos et al. Tipos de polímeros utilizados como matéria-prima no método de manufatura aditiva por FDM: uma abordagem conceitual. Associação Brasileira de Engenharia de Produção – ABEPRO, 2018.

Santana, L. Avaliação de uma impressora 3D baseada em projeto de código aberto na fabricação de peças em PLA. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.

Santana, Leonardo et al. Estudo comparativo entre PETG e PLA para Impressão 3D através de caracterização térmica, química e mecânica. *Revista Matéria*, v. 23, n. 4, 2018.

Sardar, M. Z.; Gide, K. M.; Stuart, A. et al. Evaluating mixing methods for FFF-printed PLA-HA composites: Towards high-performance composites and advancements in additive

manufacturing. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, v. 136, p. 1267–1280, 2025.

Silva, Hugo Alexandre Monteiro Souza. Review: compósitos poliméricos reforçados com fibra de vidro – propriedades mecânicas. Caraúbas, RN, 2014. 36f.

Silva, Marcella Cortes da. Síntese e caracterização de nanoceluloses a partir da fibra de jacitara (*Desmoncus polyacanthos* Mart.). Dissertação – Universidade Federal do Amazonas, 2021.

Silva, Renato F. da. A difração de raios X: uma técnica de investigação da estrutura cristalina de materiais. *Revista Processos Químicos*, jun. 2020.

Silveira, Érico Drummond Dantas da. Obtenção, caracterização e deposição da hidroxiapatita obtida a partir da escama do pirarucu utilizando o processo high velocity suspension plasma spray (HVSPS). Dissertação – Universidade Federal do Amazonas, 2019.

Souza, F. R.; Morais, C. R.; Lopes, A. P. Polímeros biodegradáveis: síntese, propriedades e aplicações do poli(ácido láctico) (PLA). *Revista Virtual de Química*, v. 13, n. 3, p. 622–647, 2021.

Spaziante, Paulo Cesar et al. Aplicação da ferramenta DOE para análise de fatores que implicam na montagem do componente slot liner na coluna de direção. XXXIX Encontro Nacional de Engenharia de Produção, Santos, 2019.

Spohr, Daniel Lauxen; Sánchez, Felipe Antônio Lucca; Marques, André Canal. Desenvolvimento de um filamento compósito sustentável para impressão 3D baseado em matriz PLA reforçada com resíduos de fibras de madeira. IX Encontro de Sustentabilidade em Projeto – ENSUS, Florianópolis, 2021.

Velghe, I.; Buffel, B.; Vandeginste, V.; Thielemans, W.; Desplentere, F. Review on the degradation of poly(lactic acid) during melt processing. *Polymers*, v. 15, n. 9, p. 2047, 2023.

Vinagre, Adriana Sofia Cardoso. Desenvolvimento de tintas e vernizes funcionais curáveis por radiação ultravioleta para aplicação em substratos de base celulose. Dissertação (Engenharia Química) – Universidade do Porto, 2018.

Weng, Y. X.; Jin, Y. J.; Meng, Q. Y.; Wang, L.; Zhang, M.; Wang, Y. Z. Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions. *Polymer Testing*, v. 61, p. 918–926, 2013.

Zhang, Boqing et al. 3D printed bone tissue regenerative PLA/HA scaffolds with comprehensive performance optimizations. *Materials and Design*, jan. 2021.

Zotti, A.; Paduano, T.; Napolitano, F.; Zuppolini, S.; Zarrelli, M.; Borriello, A. Fused Deposition Modeling of Polymer Composites: Development, Properties and Applications. *Polymers (Basel)*, v. 17, n. 8, p. 1054, 2025.