



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102019014260-0 A2



\* B R 1 0 2 0 1 9 0 1 4 2 6 0 A 2 \*

(22) Data do Depósito: 10/07/2019

(43) Data da Publicação Nacional: 19/01/2021

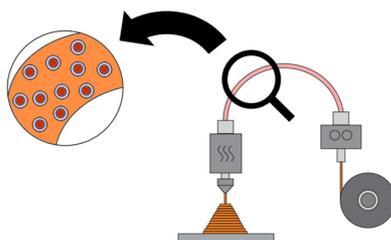
(54) **Título:** FILAMENTO POLIMÉRICO FUNCIONALIZADO, USO DO MESMO E PROCESSO DE MANUFATURA ADITIVA DE FABRICAÇÃO POR FILAMENTO FUNDIDO (FFF)

(51) **Int. Cl.:** C08J 3/00; C08F 2/00; C08F 12/08; C08F 20/44.

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL.

(72) **Inventor(es):** JULIANA BREDA SOARES; LIANE ROLDO.

(57) **Resumo:** A presente invenção descreve um filamento polimérico compreendendo microcápsulas com agente ativo em seu núcleo e seu uso em processo de manufatura aditiva de Fabricação por Filamento Fundido. A presente invenção se situa no campo de tecnologia de fabricação aditiva. Mais especificamente, na fabricação de objetos tridimensionais [3D] por fabricação aditiva, por exemplo por impressão 3D. Ainda mais especificamente, em materiais especialmente adaptados para fabricação aditiva.



### **Relatório Descritivo de Patente de Invenção**

## FILAMENTO POLIMÉRICO FUNCIONALIZADO, USO DO MESMO E PROCESSO DE MANUFATURA ADITIVA DE FABRICAÇÃO POR FILAMENTO FUNDIDO (FFF)

### **Campo da Invenção**

**[0001]** A presente invenção descreve um filamento polimérico compreendendo microcápsulas com agente ativo em seu núcleo e seu uso em processo de manufatura aditiva de Fabricação por Filamento Fundido (FFF). A presente invenção se situa no campo de tecnologia de fabricação aditiva. Mais especificamente, na fabricação de objetos tridimensionais [3D] por fabricação aditiva, por exemplo por impressão 3D. Ainda mais especificamente, em materiais especialmente adaptados para fabricação aditiva.

### **Antecedentes da Invenção**

**[0002]** A Fabricação por Filamento Fundido (FFF) é um tipo de manufatura aditiva, também chamada popularmente de impressão 3D. A Fabricação por Filamento Fundido funciona usando o princípio da extrusão seletiva de polímero camada a camada. O processo se inicia com um mecanismo que puxa a matéria-prima utilizada, um filamento polimérico de 1 a 3 mm de diâmetro (TURNER, et al., 2014), fazendo-o passar por uma zona de aquecimento que amolece o polímero. Depois de aquecido acima de sua temperatura de transição vítrea, (TORRADO, et al., 2014) o polímero passa pelo bico de impressão e sai do equipamento, sendo depositado em uma superfície onde o objeto fabricado será construído. Em contato com o ambiente exterior, o polímero aquecido inicia a resfriar e solidificar-se. O sistema que puxa o filamento polimérico, a zona de aquecimento e bico de impressão são integrados e se movem por meio de um sistema que opera por controle numérico computacional (CNC). O CNC segue os comandos orientados por um desenho assistido por computador (CAD) do projeto do produto previamente elaborado. A fabricação do objeto acontece com

a deposição de polímero camada a camada, ou seja, o material é depositado pelo bico de impressão em um plano no eixo x-y, sua altura é alterada (terceiro eixo z) e segue-se inserindo outra camada acima da construída anteriormente. A interface do equipamento com seu operador geralmente funciona por meio de um software, onde os parâmetros de processo são ajustados e o projeto tridimensional do produto a ser fabricado é inserido. Observa-se na Figura 1, a representação esquemática de uma impressora 3D que opera por tecnologia de FFF.

**[0003]** Existem diversos tipos de filamentos poliméricos utilizados como matéria-prima para os processos de manufatura aditiva/impressão 3D por FFF. Sua composição consiste de polímeros termoplásticos como: acrilonitrila butadieno estireno (ABS) ácido polilático (PLA), policarbonato (PC), polifenil sulfona (PPSU), blendas de PC/ABS, polieterimida (PEI) vendido como Stratasys Ultem, Nylon, polipropileno (PP), polietileno trimetileno tereftalato (PETT), polietileno tereftalato modificado com glicol (PETG), poliestireno de alto impacto (HIPS), acrilonitrila estireno acrilato (ASA), polioximetileno ou poliacetal (POM), polimetilmetacrilato (PMMA) (WENDEL, et al., 2008) (SRIVATSAN, et al., 2016) (WOHLERS, 2012) (CARNEIRO, et al., 2015) (TORRADO, et al., 2014) (ROHRINGER, 2018).

**[0004]** Em relação aos polímeros usados nos filamentos para FFF, algumas opções já presentes no mercado são: polímeros condutores, magnéticos, que mudam de cor, que brilham no escuro, reforçados com fibras de vidro, de carbono e Kevlar®. Há também polímeros que imitam outros materiais, como madeira (pinho, cedro, ébano, salgueiro, bambu, cerejeira, coco, cortiça e oliveira), metais (bronze, cobre, alumínio e aço), cerâmica e pedra. O Moldlay® é um polímero específico para fazer modelos para fundição e o Porolay® para fabricação de produtos porosos ou flexíveis (MATTERHACKERS).

**[0005]** Na busca pelo estado da técnica em literaturas científica e patentária, foram encontrados os seguintes documentos que tratam sobre o tema:

**[0006]** O documento **CN204601158U** revela um material para uso em

impressão 3D com microcápsulas dispersas em um substrato. As microcápsulas contêm álcool polivinílico (PVA) na casca, que forma poros quando exposto à radiação ultravioleta ou aumento de temperatura. O diâmetro externo da casca das microcápsulas varia de 50 a 100 nm e espessura da casca de 5 a 10 nm. O substrato onde as microcápsulas são adicionadas se limita a ser um polímero com temperatura de fusão menor que a da casca das microcápsulas. É informado que a temperatura de fusão do PVA fica entre 180 a 230 °C. O documento não especifica como as microcápsulas são inseridas no substrato polimérico. Não é comentado se o material teria a forma de filamento. A composição das cápsulas difere da composição da presente invenção, assim, tendo sua aplicação voltada para um fim diferente.

**[0007]** O documento **CN105295322** revela um material termosensitivo para uso em impressão 3D por FFF. O material termosensível é adicionado ao substrato dentro de microcápsulas, que sempre apresentam essa restrição de material de núcleo – um pó sensível ao calor. Além disso, as proporções dos componentes do material são definidas como: 10-90 partes de termoplástico, 5-90 partes de pó sensível à mudança de temperatura com mudança de cor, 0,1-5 partes de agente acoplante, 0,01-3 partes de antioxidante e 0,05-2 partes de agente de liberação ou ativo. O substrato é caracterizado por resina termoplástica acrilonitrila butadieno estireno (ABS), ácido polilático (PLA), borracha sintética ou mistura de cera para fundição. É indicado o uso de agente acoplante que pode ser um silano, titanato, complexo de cromo, zircônia ou uma mistura deles. Para facilitar a extrusão do material, são indicados agentes desmoldantes como cera, cera de polipropileno (PP), cera de arroz, parafina, estereato de cálcio ou uma mistura deles. O uso de antioxidantes para prevenir a oxidação do polímero do substrato é indicado, como antioxidante de fenol, vitamina E, carotenoides, ácido cítrico, ácido tetracético de etileno diamina, tioésteres, fosfitos, ou uma mistura deles. O material ativo utilizado não é inserido dentro de microcápsula no substrato.

**[0008]** O documento **CN105524399** revela uma preparação de composição de

resina com efeitos embelezantes para uso em impressão 3D para proporcionar efeito perolado e percepção metálica. O agente embelezador é o toner, uma partícula com entre 5-50 µm de pó perolado, que pode ser adicionado em microcápsulas tixotrópicas. As proporções do material são: 60-90 partes de resina matriz, 4-10 partes de compatibilizante, 0-30 partes de carga inorgânica, 0,3-2 partes de óleo branco, 0,4-0,6 partes de antioxidante, 0,5-1 partes de agente auxiliar de processamento e 1-5 partes de *toner*. A resina de matriz consiste em ABS, MABS, AS, PP, PLA, PVA, PA, PCT, PETG e TPU. O material é transformado em filamento por meio de extrusão em extrusora monorosca com as seguintes temperaturas nas zonas de aquecimento: alimentador de 170 a 190 °C; zona de plastificação de 200 a 260 °C; zona de fusão de 190 a 250 °C e zona de matriz de 210 a 260 °C. O material a ser usado em impressão 3D por FFF possui efeito perolado e/ou metalizado. Os componentes, assim como as suas respectivas quantidades, diferem dos utilizados na presente invenção.

**[0009]** Assim, do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

**[0010]** Dessa forma, resta claro a necessidade de filamentos poliméricos funcionais para impressão 3D, uma vez que a tecnologia de FFF possui aplicação limitada. Ainda, há a necessidade de aumentar as possibilidades de utilização da tecnologia em produtos finais que estão além de protótipos.

### **Sumário da Invenção**

**[0011]** Dessa forma, a presente invenção tem por objetivo resolver os problemas constantes no estado da técnica a partir da adição de microcápsulas com agente ativo em seu núcleo no filamento polimérico termoplástico utilizado em FFF conferindo função ao mesmo.

**[0012]** Uma das principais vantagens do filamento funcionalizado com microcápsulas para impressão 3D por FFF é a possibilidade de inserção de

agentes ativos em polímeros utilizados por esse promissor meio de produção.

**[0013]** O desenvolvimento de filamentos funcionalizados colabora com o incentivo e desenvolvimento de tecnologia de manufatura aditiva, na qual a impressão 3D por FFF se insere. Tecnologias de manufatura aditiva apresentam várias vantagens em comparação com processos mais tradicionais de fabricação (geralmente manufatura subtrativa) como possibilitar a produção de formas de alta complexidade, digitalizar, flexibilizar e customizar a produção industrial, reduzindo a geração de resíduos.

**[0014]** Produtos fabricados com o filamento com microcápsulas de agente ativo incorporam a função desse material, que pode variar dependendo da composição do material de núcleo da microcápsula de acordo com a propriedade desejada para o produto. Alguns exemplos são: função bactericida, lubrificante, fungicida, repelente, aromatizadora, térmica, entre outros.

**[0015]** Mais especificamente, a presente invenção apresenta como vantagem a inserção de microcápsulas tanto cerâmicas quanto poliméricas em filamento polimérico termoplástico, sendo que as microcápsulas resistem às temperaturas e ao cisalhamento dos processos de extrusão do filamento e de impressão por FFF, além da possibilidade de liberação regulada do agente ativo no substrato, a depender da porosidade da casca da microcápsula.

**[0016]** Em um primeiro objeto, a presente invenção apresenta um filamento polimérico compreendendo pelo menos uma microcápsula compreendendo agente ativo.

**[0017]** Em um segundo objeto, a presente invenção apresenta um uso do dito filamento polimérico em processo de manufatura aditiva de Fabricação por Filamento Fundido.

**[0018]** Em um terceiro objeto, a presente invenção apresenta um processo de manufatura aditiva de Fabricação por Filamento Fundido, compreendendo as seguintes etapas:

- (i) preparação do projeto da peça a ser manufaturada;
- (ii) inserção da bobina de filamento na impressora 3D;

- (iii) aquecimento e purga do material de filamento;
- (iv) preparação da mesa onde o projeto da peça 3D será impresso para que haja adesão do polímero impresso à mesa de impressão;
- (v) impressão 3D propriamente dita, com a deposição camada a camada de polímero termoplástico seletivamente para fabricar um objeto tridimensional;
- (vi) retirada da peça impressa da mesa de impressão.

**[0019]** Ainda, o conceito inventivo comum a todos os contextos de proteção reivindicados é o filamento polimérico compreendendo microcápsula com agente ativo.

**[0020]** Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e pelas empresas com interesses no segmento, e serão descritos em detalhes suficientes para sua reprodução na descrição a seguir.

### **Breve Descrição das Figuras**

**[0021]** São apresentadas as seguintes figuras:

**[0022]** A figura 1 mostra uma representação esquemática de uma impressora 3D que opera por tecnologia de FFF.

**[0023]** A figura 2 mostra um filamento polimérico termoplástico com adição de microcápsulas sendo utilizado no processo de manufatura aditiva por FFF.

**[0024]** A figura 3 mostra a) Extrusora utilizada para a extrusão de ABS. Detalhe com as zonas de aquecimento, b) Sistema de calandras que tracionaram a saída do filamento da extrusora.

**[0025]** A figura 4 mostra um histograma com a distribuição granulométrica geral das MCapC.

**[0026]** A figura 5 mostra um histograma de distribuição média de tamanhos da MCapP.

**[0027]** A figura 6 mostra uma Imagem de MEV apresentando aglomerados de MCapC esféricas (círculos vermelhos) e agregados (círculos amarelos) de duas amostras: a) e b).

**[0028]** A figura 7 mostra Imagem de MEV apresentando MCapP arredondadas

da ordem de 3 pm.

**[0029]** A figura 8 mostra a análise visual das microcápsulas e micropartículas em exposição à radiação fluorescente e UVA. MCapC (a, c), MParC (b, d), MCapP (e, g) e MParP (f, h).

**[0030]** A figura 9 mostra espectros de FTIR de amostras de a) MParC, b) MCapC e c) FLS.

**[0031]** A figura 10 mostra espectros de FTIR de amostras de a) MParP, b) MCapP e c) FLS.

**[0032]** A figura 11 mostra um diagrama termogravimétrico das MCapC (laranja), MParC (amarelo) e FLS (vermelho).

**[0033]** A figura 12 mostra derivada do diagrama termogravimétrico das MCapC, MParC e FLS.

**[0034]** A figura 13 mostra curvas de DSC das MParC (amarelo), da FLS (vermelho) e das MCapC (laranja).

**[0035]** A figura 14 mostra curvas de DSC das MCapC, MParC e FLS DE 300 a 600 °C.

**[0036]** A figura 15 mostra um diagrama termogravimétrico das MCapP (roxo), MParP (azul) e FLS (vermelho).

**[0037]** A figura 16 mostra Derivada do diagrama termogravimétrico das MCapP.

**[0038]** A figura 17 mostra Curvas de DSC das MParP (azul), da FLS (vermelho) e das MCapP (roxo).

**[0039]** A figura 18 mostra espectros de FTIR de amostras de ABS na forma de pelete (a) e processado como filamento comercial para processo de FFF (b).

**[0040]** A figura 19 mostra diagrama termogravimétrico do ABS utilizado no estudo. Terluran GP-22, em verde claro e ABS em filamento comercial para uso em FFF em verde escuro.

**[0041]** A figura 20 mostra a derivada do diagrama termogravimétrico dos ABS estudados.

**[0042]** A figura 21 mostra as curvas de DSC do ABS na forma de pelete (verde claro) e filamento para FFF (verde escuro).

**[0043]** A figura 22 mostra curvas de DSC do ABS entre 30 e 250 °C para visualização da Tg.

**[0044]** A figura 23 mostra uma análise de ângulo de gota em a) MCapC, b) MCapP e c) ABS Terluran GP-22.

**[0045]** A figura 24 mostra a) Filamentos de ABS com MCapC e MCapP. b) Textura dos filamentos de ABS com MCapC e MCapP.

**[0046]** A figura 25 mostra as Imagens de MO de filamento comercial de ABS expostas à radiação fluorescente (a, b, c) e à radiação UVA (d, e, f).

**[0047]** A figura 26 mostra as Imagens de MO de filamento produzido com ABS Terluran GP-22 expostas à radiação fluorescente (a,b, c) e à radiação UVA (d, e, f).

**[0048]** A figura 27 mostra as Imagens de MO de filamento produzido com ABS Terluran GP-22 e adição de MCapC expostas à radiação fluorescente (a,b, c) e à radiação UVA (d, e, f).

**[0049]** A figura 28 mostra Imagem de MEV (corte em topo) de filamento de ABS extrudado com MCapC.

**[0050]** A figura 29 mostra Imagem de MEV de MCapC presente em filamento de ABS.

**[0051]** A figura 30 mostra a Imagem de MEV de MCapC em filamento de ABS.

**[0052]** A figura 31 mostra as Imagens de MO de filamento de ABS Terluran GP-22 com adição de MCapP expostas à radiação fluorescente (a, b, c) e à radiação UVA (d, e, f)

**[0053]** A figura 32 mostra um Diagrama de Causa e Efeito de Ishikawa para determinação de causas de formação de vazios em produtos extrudados. (WAGNER et al, 2013).

**[0054]** A figura 33 mostra Imagem de MEV de filamento de ABS extrudado com MCapP.

**[0055]** A figura 34 mostra as Imagens de MEV de filamento de ABS com MCapP esféricas com a) 2,48 µm e b) 1,85 µm.

**[0056]** A figura 35 mostra a imagem de MEV de MCapP aglomeradas no

filamento de ABS.

**[0057]** A figura 36 mostra Imagens de MO de amostras impressas por FFF, com ABS comercial sem aditivos: a) em exposição à radiação fluorescente, b) em exposição ao UVA. ABS com MCapC em c) exposição à radiação fluorescente e d) em exposição ao UVA.

**[0058]** A figura 37 mostra Imagem de MEV de camadas de ABS com MCapC impressas por FFF.

**[0059]** A figura 38 mostra Imagem de MEV de MCapC em amostra de ABS impressa por FFF.

**[0060]** A figura 39 mostra Imagem de MEV de MCapC em amostra impressa por FFF.

### **Descrição Detalhada da Invenção**

**[0061]** A presente invenção descreve a adição de microcápsulas com agente ativo em seu núcleo no filamento polimérico termoplástico utilizado em FFF conferindo função ao mesmo (Figura 2).

**[0062]** Em um primeiro objeto, a presente invenção apresenta um filamento polimérico compreendendo pelo menos uma microcápsula compreendendo agente ativo.

**[0063]** Em uma concretização do filamento polimérico, a microcápsula está em uma quantidade de 0,1 a 30 %em massa de polímero.

**[0064]** Em uma concretização do filamento polimérico, a microcápsula está em uma quantidade de 1 a 5% em massa de polímero.

**[0065]** Em uma concretização do filamento polimérico, a microcápsula e o agente ativo está em uma proporção de 10:1 a 2:1.

**[0066]** Em uma concretização do filamento polimérico, a microcápsula e o agente ativo está em uma proporção de 6:1. (6 da casca da microcápsula para 1 de agente ativo, ou seja, núcleo da microcápsula).

**[0067]** Em uma concretização do filamento polimérico, o polímero é polímero termoplástico.

**[0068]** Em uma concretização dos polímeros termoplásticos, eles apresentam temperatura de fusão menor que a temperatura de fusão das microcápsulas contendo o agente ativo.

**[0069]** Em uma concretização do filamento polimérico, a microcápsula possui dimensão entre 1 a 250  $\mu\text{m}$ .

**[0070]** O efeito inovador da presente invenção não depende da dimensão das microcápsulas. Existem uma série de outros fatores que sustentam a inovação do presente invento, como a composição e caracterização das microcápsulas, como elas são inseridas no polímero termoplástico e objetivo final do invento.

**[0071]** Em uma concretização, o filamento polimérico possui uma dimensão entre 1,75 ( $\pm 0,05$ ) a 2,85 ( $\pm 0,10$ ) mm.

**[0072]** Em um segundo objeto, a presente invenção apresenta um uso do dito filamento polimérico em processo de manufatura aditiva de Fabricação por Filamento Fundido.

**[0073]** Em um terceiro objeto, a presente invenção apresenta um processo de manufatura aditiva de Fabricação por Filamento Fundido, compreendendo as seguintes etapas:

- (i) preparação do projeto da peça a ser manufaturada;
- (ii) inserção da bobina de filamento na impressora 3D;
- (iii) aquecimento e purga do material de filamento;
- (iv) preparação da mesa onde o projeto da peça 3D será impresso para que haja adesão do polímero impresso à mesa de impressão;
- (v) impressão 3D propriamente dita, com a deposição camada a camada de polímero termoplástico seletivamente para fabricar um objeto tridimensional;
- (vi) retirada da peça impressa da mesa de impressão.

**[0074]** Em uma concretização do processo de manufatura aditiva, há o emprego de uma etapa adicional de pós-tratamento na peça 3D impressa.

**[0075]** As microcápsulas são definidas como invólucros (cápsulas) micrométricos, podendo ser classificadas como tal quando tiverem um diâmetro

entre 1  $\mu\text{m}$  e 1 mm (SHANNAQ, et al., 2015). As microcápsulas são compostas por dois materiais, o que compõe a casca e o material com função que fica no interior da casca, fazendo parte do núcleo. A casca é geralmente formada por materiais poliméricos ou cerâmicos (SUAVE, 2006).

**[0076]** A função das microcápsulas é criar uma barreira ao entorno do material de núcleo, atuando como uma interface entre o mesmo e o meio externo. Tal barreira pode servir como meio de proteção, compatibilização química, isolamento, possibilitar a inserção de substâncias líquidas e gasosas em sólidos mantendo-as isoladas. O objetivo de encapsular materiais é de que suas atividades primárias ou estabilidade possam ser alteradas ou controladas por meio do empacotamento. Dependendo da porosidade do invólucro, a microcápsula pode apresentar a função de isolar o material de núcleo (baixa porosidade) ou de liberá-lo controladamente no meio onde ele está inserido (alta porosidade). O material encapsulado geralmente é um agente funcional, que apresenta alguma propriedade ativa no meio onde será inserido, como fármacos, pesticidas, corantes, aromatizantes, materiais controladores de temperatura. Assim, a adição das microcápsulas em polímero termoplástico confere função ao material.

**[0077]** A presente invenção consiste em filamento polimérico termoplástico com a inserção de microcápsulas de casca cerâmica ou polimérica variando de 100 nm a 100  $\mu\text{m}$  de diâmetro externo com agente ativo em seu núcleo. Tal filamento tem a aplicação específica para processo de manufatura aditiva/impressão 3D por FFF.

**[0078]** As microcápsulas são adicionadas ao polímero termoplástico que compõe o filamento usado em FFF pelo processo de extrusão ou por infiltração. As temperaturas e rotação do processo de extrusão dependem do polímero utilizado e da quantidade de microcápsulas adicionada ao polímero. O resfriamento do filamento pode ser feito ao ar ou em tanque com água e deve ser tracionado constantemente para que o diâmetro do filamento produzido seja constante. Pode-se utilizar aditivos para facilitar o processamento por extrusão

e compatibilização das microcápsulas com o polímero, porém, não é mandatório fazer uso dos mesmos.

**[0079]** Polímeros adequados para a presente invenção consistem de quaisquer polímeros classificados como termoplásticos, em que apresentem temperatura de fusão menor que a temperatura de fusão das microcápsulas contendo o agente ativo. A temperatura de fusão das microcápsulas varia dependendo da composição da casca das mesmas.

**[0080]** O termo “filamento polimérico funcionalizado”, tal como aqui utilizado, refere-se a filamentos poliméricos que passaram por um processo de funcionalização, no qual átomos ou moléculas podem ser adsorvidos ou ligados a sua superfície, alterando, de alguma forma, as propriedades originais dos filamentos, adquirindo novas propriedades.

**[0081]** O termo “polímero termoplástico”, tal como aqui utilizado, refere-se a plásticos com a capacidade de amolecer e fluir quando sujeitos a um aumento de temperatura e pressão. Quando estes são retirados, o polímero solidifica-se em um produto com formas definidas. Novas aplicações de temperatura e pressão produzem o mesmo efeito de amolecimento e fluxo. Esta alteração é uma transformação física, reversível (CANEVAROLO, 2006).

**[0082]** O termo “microcápsula”, tal como aqui utilizado, refere-se à um invólucro (cápsula) de tamanho micrométrico ( $10^{-6}$  metros), podendo ser classificada como tal quando tiverem um diâmetro entre 1  $\mu\text{m}$  e 1 mm (SHANNAQ, et al., 2015). A microencapsulação pode ser definida como o processo de envolver material em fase sólida, líquida ou gasosa por meio de uma casca inerte em relação ao material de núcleo (GHOSH, 2006). Essa técnica permite que materiais líquidos e gasosos possam ser mais facilmente manipulados, por criar um invólucro sólido ao seu redor (ZHAO, et al., 2011). A função das microcápsulas é criar uma barreira ao entorno do material de núcleo, atuando como uma interface entre o mesmo e o meio externo. Tal barreira pode servir como meio de proteção, compatibilização química, isolamento, possibilitar a inserção de substâncias líquidas e gasosas em sólidos mantendo-as isoladas. O

objetivo de encapsular materiais é de que suas atividades primárias ou estabilidade possam ser alteradas ou controladas por meio do empacotamento. Dependendo da porosidade do invólucro, a microcápsula pode apresentar a função de isolar o material de núcleo (baixa porosidade) ou de liberá-lo controladamente no meio onde ele está inserido (alta porosidade).

**[0083]** O termo “agente ativo”, tal como aqui utilizado, refere-se a um composto que apresente algum tipo de ação ou alteração característica intencional quando em contato com o meio externo ou com outros compostos. Agentes ativos são utilizados para sinalizar ou evidenciar alguma alteração no ambiente onde ele se encontra. Um exemplo de agentes ativos consiste em materiais que mudam de cor quando expostos a condições específicas como reação a um estímulo do ambiente externo, funcionando como um indicador de alterações que acontecem no meio onde as substâncias estão inseridas. Agentes ativos podem mudar de cor de acordo com a temperatura (agentes termocrômicos) ou de acordo com uma radiação aplicada a ele (fotocrômico), por exemplo.

**[0084]** O termo “casca”, tal como aqui utilizado, refere-se à parte externa da microcápsula, sendo o invólucro que encobre o material de núcleo da microcápsula. A composição do material da casca da microcápsula influencia na compatibilidade da cápsula com o meio onde ela é inserida assim como a compatibilidade com o material contido em seu núcleo. A porosidade característica da casca da microcápsula está diretamente relacionada com a função exercida por ela – uma casca com baixa porosidade pode ter a função de proteger o material de núcleo, enquanto uma casca com alta porosidade pode ter a função de liberar controladamente o material contido no núcleo da microcápsula.

**[0085]** A sigla “FFF”, tal como aqui utilizada, refere-se à Fabricação por Filamento Fundido. Essa tecnologia refere-se a uma das classificações das tecnologias de Manufatura Aditiva (MA), segundo a ASTM F42, é feita pelo processo de extrusão de materiais, que são seletivamente depositados por meio de um bico de extrusão (ASTM F2792-12a, 2012). A Fabricação por Filamento

Fundido (FFF) é internacionalmente chamada de Fused Filament Fabrication (FFF), Fused Deposition Modeling (FDM) – marca registrada pela empresa Stratasys, ou Melt Extrusion Manufacturing (MEM) (WOHLERS, 2011). Além de depositar a primeira patente sobre FFF – U.S. Patent 5121329 (CRUMP, 1989) - a empresa americana que fabrica impressoras 3D, Stratasys, também patenteou o uso do termo FDM para tal tecnologia. Atualmente, a FFF é a técnica de MA por extrusão mais conhecida por ter sido popularizada por meio da venda de equipamentos de baixo custo. A Fabricação por Fusão de Filamento funciona usando o princípio da extrusão seletiva de polímero camada a camada. O processo de inicia com um mecanismo que puxa a matéria-prima utilizada, um filamento polimérico de 1 a 3 mm de diâmetro (TURNER, et al., 2014), fazendo-o passar por uma zona de aquecimento que amolece o polímero. Depois de aquecido acima de sua temperatura de transição vítrea, (TORRADO, et al., 2014) o polímero passa pelo bico de impressão e sai do equipamento, sendo depositado em uma superfície onde o objeto fabricado será construído. Em contato com o ambiente exterior, o polímero aquecido inicia a resfriar e solidificar-se. O sistema que puxa o filamento polimérico, a zona de aquecimento e bico de impressão são integrados e se movem por meio de um sistema que opera por controle numérico computacional (CNC). O CNC segue os comandos orientados por um arquivo computer-aided design (CAD) do projeto do produto previamente elaborado. A fabricação do objeto acontece com a deposição de polímero camada a camada, ou seja, o material é depositado pelo bico de impressão em um plano no eixo x-y, sua altura é alterada (terceiro eixo z) e segue-se inserindo outra camada acima da construída anteriormente. A interface do equipamento com seu operador geralmente funciona por meio de um software, onde os parâmetros de processo são ajustados e o projeto tridimensional do produto a ser fabricado é inserido.

**[0086]** A sigla “MA”, tal como aqui utilizada, refere-se à Manufatura aditiva, mais conhecida como impressão 3D. Essa tecnologia refere-se à fabricação de objetos por meio de sucessiva deposição de camadas de material de maneira

seletiva (GAO, et al., 2015). As tecnologias de MA são uma alternativa aos métodos tradicionais de produção, geralmente de manufatura subtrativa, onde a fabricação acontece por meio da retirada de materiais de um bloco de matéria-prima (corte, usinagem, moagem) (ASTM F279212a, 2012).

**[0087]** Dessa forma, a presente invenção apresenta como uma das principais vantagens do filamento funcionalizado com microcápsulas para impressão 3D por FFF, a possibilidade de inserção de agentes ativos em polímeros utilizados por esse promissor meio de produção.

**[0088]** O desenvolvimento de filamentos funcionalizados colabora com o incentivo e desenvolvimento de tecnologia de manufatura aditiva, na qual a impressão 3D por FFF se insere. Tecnologias de manufatura aditiva apresentam várias vantagens em comparação com processos mais tradicionais de fabricação (geralmente manufatura subtrativa) como possibilitar a produção de formas de alta complexidade, digitalizar, flexibilizar e customizar a produção industrial, reduzindo a geração de resíduos.

**[0089]** Produtos fabricados com o filamento com microcápsulas de agente ativo incorporam a função desse material, que pode variar dependendo da composição do material de núcleo da microcápsula de acordo com a propriedade desejada para o produto. Alguns exemplos são: função bactericida, lubrificante, fungicida, repelente, aromatizadora, térmica, entre outros.

**[0090]** Mais especificamente, a presente invenção mostrou ser possível a inserção de microcápsulas tanto cerâmicas quanto poliméricas em filamento de ABS a ser usado para MA por FFF. Foi mostrado que as MCapC resistem às temperaturas e ao cisalhamento dos processos de extrusão do filamento e de impressão por FFF.

### **Exemplos. Realizações Preferenciais**

**[0091]** Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo sem limitar, o escopo da mesma.

### Exemplo I – Obtenção e análise de microcápsulas

**[0092]** As microcápsulas produzidas variaram a composição do invólucro entre cerâmica (óxido de silício) e polimérica (resina melamina-formaldeído). Como material de núcleo, ou seja, agente ativo, manteve-se sempre a fluoresceína sódica (FLS). As metodologias utilizadas para as sínteses foram policondensação por sol-gel, para o invólucro de óxido de silício e polimerização *in situ*, para a casca de resina melamina-formaldeído.

**[0093]** A síntese das microcápsulas com invólucro de óxido de silício foi feita com base nos métodos utilizados por (PEDDROTTI JR., et al., 2010), (ROSSI, 2012) (BERETTA, et al., 2016). Primeiramente, fez-se uma solução de água deionizada (250 mL) com o surfactante CTAB (2,85 g), que teve seu pH reduzido com ácido clorídrico (34 mL) e adicionou-se FLS (0,3 g). Posteriormente, o Tetraetil ortosilicato (TEOS, 4,35 mL), precursor cerâmico, foi lentamente adicionado para prover o material de invólucro das microcápsulas. A solução ficou em agitação mecânica a 300 rpm por 2 h e foi deixada em envelhecimento por 24 horas. Após esse período, as microcápsulas foram filtradas com auxílio de um sistema a vácuo e secas em dessecador.

**[0094]** A síntese das microcápsulas poliméricas com casca de resina melaminaformaldeído foi baseada nas reações obtidas por (BERETTA, et al., 2016) e (ESCOBAR, et al., 2018). A obtenção das microcápsulas foi realizada por reação de polimerização *in situ* entre uma solução aquosa (200 mL) ácida de FLS (0,3 g) com o surfactante CTAB (1 g) e uma solução aquosa (7 mL) básica com o pré-polímero (2,5 g melamina e 6 mL formaldeído) a ser depositado na interface com o material de núcleo. A mistura das duas soluções é deixada, em agitação mecânica (250 rpm), reagindo em aquecimento a 80 °C por uma hora e trinta minutos. Seu pH é ajustado para que a solução fique básica e ela é deixada em envelhecimento por 24 horas. Posteriormente, as microcápsulas são filtradas com auxílio de um sistema a vácuo e secas em dessecador.

**[0095]** A síntese de micropartículas de composição cerâmica e polimérica foi realizada a partir dos métodos de policondensação por sol-gel e polimerização

*in situ*, porém, sem a adição de material de núcleo. O objetivo da obtenção das micropartículas foi somente poder utilizá-las em análises comparativas com as microcápsulas de mesma composição no invólucro.

**[0096]** A nomenclatura com as siglas para cada tipo de microcápsula e micropartícula, adotadas de agora em diante, é apresentada no Tabela 1.

**Tabela 1: Nomenclatura com siglas adotadas para as microcápsulas e micropartículas.**

	Material Invólucro	Material Núcleo	Sigla
Microcápsula Cerâmica	Óxido de silício	FLS	MCapC
Micropartícula Cerâmica	Óxido de silício		MParC
Microcápsula Polimérica	Resina melamina-formaldeído	FLS	MCapP
Micropartícula Polimérica	Resina melamina-formaldeído		MParP

**[0097]** A caracterização das microcápsulas foi feita por análises de granulometria, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise em radiação UVA, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), análise calorimétrica diferencial de varredura (DSC) e análise de ângulo de contato.

**Exemplo IA – Análise Granulométrica das microcápsulas**

**[0098]** A análise granulométrica serviu para identificar a distribuição média de diâmetro de partículas obtida pelas reações de síntese das microcápsulas. O equipamento utilizado foi o granulômetro a laser CILAS modelo 1180. A caracterização foi feita utilizando água deionizada como dispersante e abrangeu a faixa de 0,04 µm a 2500 µm. Para evitar que as medidas fossem feitas em aglomerados e não nas microcápsulas, a amostra foi previamente agitada mecanicamente e por cavitação com ultrassom durante 30 segundos.

**[0099]** O histograma da Figura 4 mostra a distribuição granulométrica geral das MCapC.

**[0100]** É possível observar a partir da Figura 4 que a variação de tamanhos vai de menos de 1  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ . Houve dois picos de maior concentração de microcápsulas nos tamanhos 2,5 e 38  $\mu\text{m}$ . O segundo pico contemplou um número maior de microcápsulas e, segundo a análise, o tamanho médio analisado foi de 38,30  $\mu\text{m}$ .

**[0101]** A distribuição de tamanhos das MCapP foi analisada e é apresentada no histograma da Figura 5.

**[0102]** Os resultados mostrados na Figura 5 indicam que houve uma menor variação de tamanhos de partículas do que a amostra de MCapC (Figura 4). Dois picos mostraram que houve maior concentração de microcápsulas de aproximadamente 3  $\mu\text{m}$  e 15  $\mu\text{m}$ . O diâmetro médio das microcápsulas contidas na amostra analisada foi de 3,88  $\mu\text{m}$ , consideravelmente menor (em torno de 10 x menor) que o diâmetro médio obtido na síntese das MCapC.

**[0103]** O tamanho médio das microcápsulas e sua homogeneidade dimensional influenciam as características do polímero no qual elas são inseridas. Propriedades como a viscosidade do polímero aditivado (KEMPER, et al., 1986) e propriedades mecânicas variam de acordo com o tamanho e rugosidade dos aditivos (CALLISTER, 2003) (LIMA, 2007) (KUMAR, et al., 2013) (ZARE, et al., 2014).

**[0104]** Apesar de métodos para dispersar as microcápsulas terem sido aplicados, existe a possibilidade de as mesmas não terem se separado por completo e o granulômetro ter detectado as dimensões de agregados (microcápsulas unidas por meio de ligações fortes) ou aglomerados (conjunto de microcápsulas aderidas por meio de ligações de Van der Waals) (TROMBINI, et al. 2011). A análise por MEV serviu para comparar a dimensão das microcápsulas determinada por granulometria com a dimensão observada nas imagens de microscopia.

#### Exemplo IB – Análise morfológica das microcápsulas

**[0105]** A caracterização por MEV foi realizada para visualizar a morfologia e dimensão (medida por meio do software Fiji) das microcápsulas. O microscópio

utilizado foi o Hitachi TM3000 Tabletop Microscope, que cria imagens a partir de elétrons retro espalhados. A voltagem de aceleração utilizada foi de 5 kV e imagens com ampliações (entre 100 e 5000) foram obtidas.

**[0106]** Microcápsulas esféricas foram visualizadas nas amostras de MCapC e de MCapP, que se aglomeram aos grupos. A formação de agregados foi observada nas MCapC.

**[0107]** As MCapC foram visualizadas ao MEV sem dispersão prévia, sendo mostrado o resultado obtido após a síntese e secagem das mesmas. Na Figura 6, é possível visualizar a morfologia das MCapC. Microcápsulas esféricas aglomeradas foram observadas e estão indicadas pelas regiões circuladas em vermelho na Figura 6. Em azul, foram vistas partículas que podem ser agregados de MCC, evidenciados pelo início de formação de pescoços apresentado por sua morfologia (WALTER, 2013).

**[0108]** Além disso, houve a presença de algumas partículas maiores e diversas das microcápsulas em termos de morfologia e textura. Tais partículas não esféricas, encontram-se indicadas pelas regiões circuladas em amarelo na Figura 6. Sua quantidade nas amostras de MCapC variou, como mostrado pela Figura 6 (a) e (b).

**[0109]** O tamanho médio observado nas MCapC esféricas por meio das imagens de MEV foi de 1,32  $\mu\text{m}$ . Em contraste com o tamanho médio indicado pela análise granulométrica (38,30  $\mu\text{m}$ ), esse resultado indica que houve formação de grande quantidade de agregados ou partículas não esféricas durante a síntese das MCapC. A alta distribuição de tamanhos mostrada pela análise granulométrica foi verificada pela grande variação de tamanhos entre as microcápsulas, agregados e partículas não esféricas vistos na Figura 6.

**[0110]** Rossi (2012) usou rota de síntese muito semelhante para encapsular um corante luminescente e obteve uma morfologia de microcápsulas similar a observada na Figura 6.

**[0111]** A morfologia das MCapP pode ser observada na Figura 7. As MCapP apresentaram forma esférica e diâmetro médio de 2,210  $\mu\text{m}$ , tamanho próximo

aos 3.88 µm indicados pela análise granulométrica. A morfologia apresentada pelas MCapP foi mais homogênea que a das MCapC, não apresentando a formação de agregados, como os vistos na Figura 6. A ausência de agregados contribuiu para que as medidas feitas pela granulometria fossem similares às observadas nas imagens de MEV e para a menor distribuição de tamanhos encontrada nas MCapP em comparação com as MCapC.

#### Exemplo IC – Análise por radiação UVA das microcápsulas

**[0112]** A análise de exposição das microcápsulas à radiação UVA foi realizada para verificar a presença de fluoresceína por meio da fluorescência observada. Para tanto, amostras de MParC e MParP foram sintetizadas para que sua análise seja comparada com as das microcápsulas. A radiação UVA foi proveniente de uma lâmpada de 25 W, 220 V da marca Golden, para análise visual da presença de FLS.

**[0113]** O material de núcleo das microcápsulas, a FLS, apresenta fluorescência quando exposta à radiação ultravioleta. Uma maneira de visualizar a presença de fluoresceína na composição das mesmas pode então ser feita devido à essa característica. Observa-se, na Figura 8, a exposição à radiação fluorescente (lâmpada marca NSH 40 W) e à radiação UVA (radiação UV com comprimento de onda de 380 e 420 nm) das microcápsulas (MCapC e MCapP) e micropartículas (MParC e MParP).

**[0114]** A Figura 8 apresenta amostras de microcápsulas (Figura 8 (a), (c), (e) e (g)) e micropartículas (Figura 8 (b), (d), (f) e (h)) expostas a radiação fluorescente (Figura 8 (a), (b), (e) e (f)) e radiação UVA (Figura 8 (c), (d), (g) e (h)). A presença de FLS nas microcápsulas, tanto cerâmicas quanto poliméricas, pode ser verificada devido à coloração amarela característica da fluoresceína quando elas estão expostas à radiação fluorescente (Figura 8 (a) e (e)), enquanto as micropartículas sem núcleo são brancas nas mesmas condições (Figura 8 (b) e (f)). Com a exposição das amostras à radiação UVA, observa-se fluorescência nas amostras (c) e (g) da Figura 8, confirmando que a coloração amarela indica a presença da fluoresceína.

Exemplo ID – Análise da composição das microcápsulas

**[0115]** Para verificar a composição das microcápsulas identificado seus grupos químicos característicos, fez-se a análise por FTIR com refletância total atenuada (ATR). O espectrofotômetro utilizado foi o Spectrum 100 Perkin Elmer com faixa de comprimento de onda de análise de 650 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , a temperatura ambiente.

**[0116]** A comparação entre os espectros da microcápsula (material da casca mais material de núcleo), da micropartícula (material da casca somente) e da FLS (material de núcleo) foi realizada. Os picos dos grupos característicos de cada material que compõe as MCapC são mostrados no Tabela 2.

**Tabela 2 - Grupos característicos do óxido de silício e FLS com seus respectivos números de onda analisados por FTIR.**

Espectro	Grupo Característico	Vibração	Faixa nº onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
a) Óxido de silício	Si-O	Alongamento	3700 – 3200
	-CH3 e -CH2	Alongamento	3000 – 2800
	C-H	Alongamento	1460
	Si-OH	Alongamento	1110 – 830
	Si-O	Torção	460
b) FLS	C-C (xateno)	Alongamento	1570, 1545, 1330
	C-C	Alongamento	1460
	C-O-C (xateno)	Alongamento	1215
	C-OH	Alongamento	1170
	C-H (anel arom.)	Torção	1115

**[0117]** A composição do invólucro da MCapC contém silício ligado a oxigênios e a hidroxilas, além de grupos metil e metileno. A faixa de 3700 a 3200  $\text{cm}^{-1}$  corresponde aos picos de absorção das ligações silício/oxigênio com vibração de alongamento (SILVERSTEIN, et al., 2005). Entre 3000 e 2800  $\text{cm}^{-1}$  ligações dos grupos metil e metileno (ZHANG, et al., 2011). Em, aproximadamente, 1460  $\text{cm}^{-1}$  há um pico da ligação carbono/hidrogênio (ZHANG, et al., 2011). De 830 a

1110  $\text{cm}^{-1}$ , as ligações silício/hidroxila com vibração de alongamento (SILVERSTEIN, et al., 2005) e, em torno de 460  $\text{cm}^{-1}$ , encontra-se pico que representa ligações silício/oxigênio com vibração de torção (ZHANG, et al., 2011).

**[0118]** A FLS apresenta estrutura cíclica, um grupo xanteno ligado a oxigênios e a um grupo benzoato. O espectro da FLS contém uma série de picos em sequência de em torno de 1600 a 500  $\text{cm}^{-1}$ . Em 1570 (MARKUSZEWSKI, et al., 1980), 1545 (MAJOUBE, et al., 1991) (HILDEBRANDT, et al., 1986) e 1330  $\text{cm}^{-1}$  (HILDEBRANDT, et al., 1986) estão os picos que de absorção das ligações entre carbonos presentes no grupo xanteno com vibração de alongamento. Em aproximadamente 1460  $\text{cm}^{-1}$  há um pico que indica a presença de ligação entre carbonos conjugados com as ligações entre carbonos e oxigênios (MARKUSZEWSKI, et al., 1980). Em 1215  $\text{cm}^{-1}$ , um pico característico da ligação carbono/oxigênio/carbono no xanteno com vibração de alongamento (DAVIES, et al., 1954). Em 1170  $\text{cm}^{-1}$ , um pico da ligação carbono/hidroxila e, em 1115  $\text{cm}^{-1}$ , da ligação carbono/hidrogênio do anel aromático com vibração de torção (COLTHUP, et al., 1990). Segundo Wang et al. (2001), os picos de absorção da FLS são ligeiramente influenciados pela acidez do meio onde ela se encontra.

**[0119]** Previamente, a análise por MEV mostrou a formação de MCapC esféricas e agregados. A exposição das microcápsulas ao UVA indicou que há FLS contida nas microcápsulas e a análise por FTIR investiga se a FLS se encontra na parte do invólucro ou do núcleo das microcápsulas. O resultado depende do poder de penetração do IR no material analisado e da espessura do invólucro das microcápsulas.

**[0120]** Como visto na Figura 9, as diferenças entre os espectros das MParC e MCapC foram apontadas com setas vermelhas (1760 e 1780  $\text{cm}^{-1}$ ) indicado a presença do material de núcleo dentro da profundidade analisada pelo infravermelho (IR). Se o IR teve profundidade de penetração igual ou menor à espessura de invólucro da microcápsula, isso indica que há FLS nele. Se o poder de penetração superou a espessura de invólucro das microcápsulas, a análise

indica que a FLS se encontra no núcleo das MCapC. Há o fato de os agregados estarem sendo analisados juntamente com as microcápsulas, o que pode influenciar o resultado da análise.

**[0121]** Além disso, o fato de o espectro da MCapC ser muito mais parecido com o da MParC em comparação com o da FLS pode estar relacionado com as proporções de cada material na microcápsula. A FLS está presente em quantidade muito menor (7% em massa) que a sílica que forma a casca da MParC e seus picos de absorção podem ter sido mascarados frente a sua baixa intensidade.

**[0122]** A análise da composição das MCapP pode ser vista na Figura 10. A Tabela 3 mostra os picos dos grupos característicos da resina melamina-formaldeído.

**Tabela 3. Grupos característicos da resina melamina-formaldeído com seus respectivos números de onda analisados por FTIR**

Espectro	Grupo característico	Vibração	Faixa nº onda (cm <sup>-1</sup> )
a) Melamina-formaldeído	N-OH	Alongamento	3300
	-N	Alongamento	1495
	C-O-C	Alongamento	1000
	C-N	Alongamento	814
	C-C	Alongamento	1460

**[0123]** O material que compõe a MParP é a resina melamina-formaldeído, que possui estrutura química cídica, com nitrogénios ligados a carbonos, anéis aromáticos e grupos éter. Os picos de absorção de 3300, 1495, 1000 e 814 cm<sup>-1</sup> representam as ligações de hidróxido com amina, amina, éter e carbonos ligado a nitrogênio respectivamente (GAO, et al., 2001).

**[0124]** A Figura 10 apresenta espectros de absorção do material que compõe a MParP (a) e a MCapP (b) muito similares, não sendo notada alguma evidência aparente de picos representativos do material de núcleo (c) no espectro das

MCapP. Isso indica que não há presença de FLS no invólucro das MCapP, a FLS está contida toda no núcleo das MCapP. A profundidade de penetração do IR não foi suficiente para atingir o núcleo das microcápsulas, pois após a exposição delas ao UVA, sabe-se que há FLS contida nas microcápsulas.

#### Exemplo IE – Análises de comportamento térmico das microcápsulas

**[0125]** A estabilidade térmica das microcápsulas foi medida por meio da análise termogravimétrica (TGA). Amostras de microcápsulas com ambas formulações (MCapC e MCapP) e as micropartículas com igual composição de invólucro (MParC e MParP) foram analisadas para servirem como comparativo. O equipamento utilizado foi o Shimadzu TGA 50 e ele variou de 20 a 100 °C a uma taxa de 10 °C/min. A análise foi feita em atmosfera de nitrogênio.

**[0126]** O comportamento térmico das MParC, da FLS e das MCapC pode ser verificada nas Figuras 26 e 27. A Figura 11 mostra o diagrama de degradação de massa com o aumentar da temperatura e a Figura 12 mostra a derivada do mesmo diagrama para melhor verificação das temperaturas de degradação.

**[0127]** As curvas amarelas mostram que as MParC tiveram dois decréscimos de massa. O primeiro, em aproximadamente 50 °C, possivelmente devido à volatilização de solventes, como água residual (YANG, et al., 2015) (JUNG, et al., 2015). O segundo, em torno de 260 °C, a degradação térmica parcial da micropartícula de sílica. Portanto, não é indicado que se processe as MCapC em temperaturas iguais ou maiores que 260 °C.

**[0128]** As curvas vermelhas exibem o comportamento térmico da FLS. Há reduções de massa nas temperaturas de aproximadamente 55, 95, 120, 340, 450, 570, 675, 685 e 705 °C e não há completa degradação térmica até 1000 °C.

**[0129]** Por meio do comportamento térmico observado nas curvas (cor de laranja) das MCapC das Figuras 26 e 27, os picos de decréscimo de massa ocorrem em temperaturas próximas às da MParC (curvas amarelas) - em 45 e 260 °C. Porém, o decréscimo percentual de massa da curva da MCapC diminui. Proporcionalmente, a temperatura de 900 °C, as MParC degradaram 66,66% de

sua massa inicial, enquanto as MCapC, 50%, podendo indicar a presença de FLS e conseqüente encapsulamento. Os decréscimos de massa da FLS não foram notados na curva da MCapC. O invólucro de óxido de silício da MParC protegeu a FLS de degradar. Como o espectro de FTIR da MCapC mostrou indícios da FLS mas o TGA não, pode-se concluir que o IR teve profundidade de penetração para chegar ao núcleo da microcápsula e não que haveria FLS no invólucro da microcápsula.

#### Exemplo IF – Análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC)

**[0130]** As temperaturas de transição, mudança de fase e fluxo de calor das microcápsulas foram analisadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC). Foram analisadas amostras das MCapC. MCapP. MParC e MParP. O calorímetro utilizado foi o de modelo 2010 - TA Instruments, variando de 20 °C a 100 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de nitrogênio.

**[0131]** A análise de DSC mostra as temperaturas de mudança de fase e fluxo de calor dos materiais. Amostras do material de invólucro das microcápsulas (MParC), do núcleo (FLS) e das microcápsulas (MCapC) foram analisadas. A análise das MCapC pode ser vista na Figura 13.

**[0132]** A curva da sílica (MParC) apresenta dois picos exotérmicos em 55 °C e 255 °C que representam, provavelmente, a evaporação de solventes e a condensação de grupos silanol com a liberação de grupos de água (TIWARI, et al., 2009). Há um pico endotérmico em 515 °C.

**[0133]** A curva da FLS mostra três principais picos exotérmicos de 54 a 104, a 559 e a 884 °C e picos endotérmicos em 464 e 779 °C.

**[0134]** As MCapC apresentaram picos exotérmicos muito próximos aos da sílica (MParC), um pico endotérmico em 434 °C próximo ao de 464 °C da FLS (Figura 14) e uma queda de troca de calor no fim da curva que se aproxima à da FLS. Como características térmicas tanto do material de casca (MParC) quanto de núcleo (FLS) puderam ser observadas na curva das MCapC, pode-se afirmar que houve a formação de microcápsulas.

**[0135]** As MCapP tiveram seu comportamento termogravimétrico comparado ao

do material de casca (MParP) e ao de núcleo (FLS). O diagrama termogravimétrico das MCapC pode ser visto na Figura 15 e sua derivada na Figura 16.

**[0136]** As curvas azuis mostram o comportamento das MParP. Com o aumento da temperatura, houve reduções de massa em torno de 84,196, 392 e 540 °C e completa degradação a, aproximadamente, 650°C.

**[0137]** A FLS é representada pelas curvas vermelhas, como na análise anterior. Há várias reduções de massa (55, 95, 120, 340, 450, 570, 675, 685 e 705°C) não apresentando degradação térmica total até 1000°C.

**[0138]** As curvas roxas, referentes às MCapP, apresentam decréscimos de massa em temperaturas bastante próximas às das MParP (80, 200, 393 e 530 °C) com pouca variação percentual de degradação em relação à massa inicial. Não foram observados picos de degradação característicos da FLS na curva das MCapC. Como a exposição das MCapC ao UVA mostrou a presença de FLS, o resultado da análise de TGA corrobora com o indicado pelo FTIR, de que a FLS se encontra no interior do invólucro de resina melamina-formaldeído, que a protegeu da degradação térmica.

**[0139]** À temperatura de 392 °C ocorreu a redução de massa mais acentuada das MCapP (no TGA vista como a maior inclinação e no DTGA, como o maior pico) não sendo indicado submeter as MCapP à temperatura igual ou superior durante seu processamento.

**[0140]** As curvas de DSC das MCapP, das MParP (melamina-formaldeído) e FLS podem ser vistas na Figura 17.

**[0141]** A curva das MParP apresenta três picos exotérmicos em 95,190 e 400 °C. A curva das MCapP, apesar da maior similaridade com a curva das MParP, possui fluxo de calor intermediário entre a MParP e a FLS. Essa característica da curva das MCapP pode ser um indício da resposta térmica da FLS contida na MCapP.

#### Exemplo II – Análise do Polímero termoplástico a ser utilizado

**[0142]** Para a determinação dos parâmetros de processamento do polímero

acrilonitrila butadieno estireno (ABS), foi realizada análise do polímero puro, na forma de pélete (BASF formulação Terluran GP-22) e de amostra do polímero em forma de filamento para uso em processos de manufatura aditiva por FFF vendido comercialmente. As análises realizadas nos ABS tiveram o objetivo de comparar o ABS a ser funcionalizado com o já na forma de filamento.

Exemplo IIA – Análise de composição do Polímero termoplástico a ser utilizado

**[0143]** A análise de FTIR foi feita para verificar a presença de aditivos no polímero. O espectrofotômetro utilizado foi o Spectrum 100 Perkin Elmer em modo ATR, com faixa de comprimento de onda de análise de 650 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , a temperatura ambiente.

**[0144]** A análise de amostras de ABS na forma de pélete (puro) e processado como filamento comercial para utilização em FFF foi realizada para verificar se existe alguma diferença acentuada de composição entre eles quanto a orgânicos, o que poderia indicar inserção de aditivos no filamento processado.

**[0145]** A Figura 18 mostra os espectros de FTIR de uma amostra do ABS (Terluran GP-22) e de uma amostra de filamento de ABS comercial para uso em processo de manufatura aditiva por FFF.

**[0146]** Conforme o espectro da Figura 18, os picos característicos de ambas amostras se encontram em posições muito próximas de número de onda. Esse fato é um indicativo de que aditivos não foram adicionados à composição de ABS processado na forma de filamento (nenhum pico adicional no espectro). Os aditivos mais comuns geralmente adicionados ao ABS são os retardantes à chama, pois o ABS possui inflamabilidade relativamente alta (FENG, et al., 2016). Geralmente, compostos halogenados desempenham o papel de retardar as chamas (FENG, et al., 2016) que poderia causar ser um pico diferente no espectro do ABS na forma de filamento. A Tabela 4 mostra grupos característicos de cada um dos monômeros do ABS com suas faixas de número de onda.

**Tabela 4 - Grupos característicos do ABS com seus respectivos números de onda analisados por FTIR.**

Espectro	Grupo característico	Vibração	Faixa nº onda (cm <sup>-1</sup> )
ABS	C≡N	Alongamento	2260 - 2240
	C=C	Alongamento	1900 - 1500
	Anel aromático	Alongamento	900 - 675

**[0147]** A nitrila apresentada na acrilonitrila pode ser vista em picos na faixa de 2260 a 2240 cm<sup>-1</sup>, os carbonos insaturados do butadieno têm picos entre 1900 a 1500 cm<sup>-1</sup> e os anéis aromático do estireno entre 900 a 675 cm<sup>-1</sup> (SILVERSTEIN, et al.. 2005).

**[0148]** Considerando os dados apresentados e seguindo a interpretação esquemática de espectros de FTIR proposta por (LOPES, et al., 2004), observa-se que para o processamento do ABS na forma de pélete para fabricação de filamentos para utilização em FFF não é necessária a inserção de aditivos em sua composição. Assim sendo, os parâmetros de extrusão podem ser variados a partir dos sugeridos pela ficha técnica do material, devendo ser adaptados de acordo com as características específicas da extrusora utilizada (MANRICH, 2005).

#### Exemplo IIB – Análise do comportamento térmico

**[0149]** O comportamento térmico dos dois tipos de ABS foi analisado pelas análises térmicas de TGA e DSC. A estabilidade térmica foi medida por meio do TGA no ABS comercial e no Terluran GP-22 para observar se as degradações térmicas eram muito diversas, o que poderia indicar a presença de aditivos inorgânicos não identificados na análise de FTIR. O equipamento utilizado foi o Shimatzu TGA 50 e ele variou de 20 a 100 °C a uma taxa de 10 °C/min. A análise foi feita em atmosfera de nitrogênio.

**[0150]** As temperaturas de transição e fluxo de calor do ABS foram analisadas por DSC. O calorímetro utilizado foi o de modelo 2010 - TA Instruments, variando de 20 °C a 100 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de nitrogênio.

**[0151]** Amostras de ABS foram analisadas a procura de diferenças de

comportamento térmico que pudessem indicar a presença de aditivos não evidenciados por meio da análise de FTIR. O ABS Terluran GP-22 na forma de péletes é representado pela curva verde claro e o ABS na forma de filamento comercial para uso em FFF, pela cor verde escuro. São apresentados o diagrama termogravimétrico TGA (Figura 19) e a sua derivada DTGA (Figura 20).

**[0152]** As curvas termogravimétricas dos ABS estudados apresentaram perfis similares. Houve um grande decréscimo de massa em torno de 440 °C no ABS Terluran GP-22 e próximo a 422 °C no filamento. Esse resultado está de acordo com o encontrado por Weng et al. (2016). Essa diferença pode ser causada por diferenças de quantidade nos monômeros do copolímero ABS, ou diferença de massa molar média entre eles. Ambos têm sua degradação completa em aproximadamente 860 °C.

**[0153]** O resultado da análise de DSC do ABS em pélete e filamento comercial podem ser vistas nas Figuras 36 e 37. As curvas de DSC (Figura 21) mostram que a curva do ABS em pélete tem um pico exotérmico em 420 °C e dois endotérmicos em 450°C e 578 °C. A curva do ABS em filamento apresentou um pico exotérmico em 413 °C e dois endotérmicos em 433 °C e 563 °C. A maior diferença entre as curvas diz respeito ao pico endotérmico em 433 °C no ABS em forma de filamento, que é muito mais acentuado que o em 450 °C no ABS pélete, concordando com a maior degradação térmica do ABS filamento em torno de 422 °C mostrada pelo TGA.

**[0154]** Um aumento na faixa de 30 a 150 °C pode ser visto na Figura 22. A mudança de linha de base na curva de DSC que representa a Tg do polímero parece ocorrer entre 85 e 130 °C para o ABS em pélete e entre 90 a 110 °C para o em forma de filamento. Os resultados de Tg estão conforme os encontrados por Weng (2016) e Torrado (2014).

#### Exemplo III – Inserção das microcápsulas ao polímero

**[0155]** A extrusão do ABS foi feita para incorporar as microcápsulas à sua composição. A extrusora de rosca simples utilizada é da marca Ciola, com relação de comprimento da rosca para do raio de rosca de extrusão de 22,

diâmetro de rosca de 18 mm e três zonas de aquecimento.

**[0156]** Primeiramente, foram testados parâmetros de extrusão para o ABS somente, sem microcápsulas ou qualquer outro aditivo. De acordo com a ficha técnica fornecida pelo fabricante do ABS utilizado, as temperaturas de extrusão devem variar de 220 a 260 °C ao longo das zonas de extrusão. As temperaturas das zonas de aquecimento variam com a geometria específica da extrusora utilizada. O fabricante também recomenda que o ABS seja seco de 3 a 5 h e de 80 a 90 °C antes de ser extrudado.

**[0157]** A extrusão do ABS sem aditivos foi feita com as temperaturas: T1 = 150 °C; T2 = 200 °C e T3 = 230 °C e com rotação da rosca de extrusão a 37 rpm. O resfriamento do filamento foi ao ar e ele foi tracionado constantemente por um sistema de cilindros para que o diâmetro do filamento produzido fosse constante. A Extrusora utilizada e sistema de cilindros podem ser vistos na Figura 17.

**[0158]** Após, foram feitas extrusões do ABS com 1% em massa de MCapC e do ABS com 1% em massa de MCapP. Essa quantidade de aditivo foi escolhida devido a referências de quantidades de cargas em pó adicionadas geralmente a polímeros (CHRISAFIS, et al., 2009) (FENG, et al., 2018). A mistura das microcápsulas com os péletes foi feita manualmente, visto que as MCapC e MCapP (pós) aderiram eletrostaticamente aos peletes de ABS. As temperaturas nas zonas de extrusão foram mantidas as mesmas, porém com o aumento da rotação da rosca para 50 rpm. A alteração foi feita empiricamente, a partir da resposta do extrudado, principalmente em questão da fluidez observada. Os sistemas de resfriamento e tração do filamento foram mantidos iguais aos da extrusão do ABS sem aditivos. Ambas extrusões do ABS com MCapC e com MCapP foram feitas no mesmo dia (mesmas condições) e foram usados rigorosamente os mesmos parâmetros de processamento para ambas. Entre as extrusões das misturas, foi feita limpeza da extrusora com o ABS puro utilizado na pesquisa.

#### Exemplo IIIA – Análise de molhabilidade

**[0159]** Para que partículas sejam dispersas em um polímero, elas devem ser

molhadas por ele e a molhabilidade dos materiais está diretamente relacionada à sua polaridade (LIMA. 2007). A compatibilidade entre as microcápsulas e o polímero, mais especificamente ABS, foi analisada por meio da medição da molhabilidade de cada um dos materiais em água. Essa caracterização foi feita por meio da análise de ângulo de contato de gota séssil das microcápsulas cerâmicas, poliméricas e do ABS. O equipamento utilizado foi o goniômetro Labometric LB-DX com volume de gota de água deionizada de 7  $\mu$ L (ASTM-D7334-08. 2008). Os corpos de prova consistiram em lâminas das microcápsulas peneiradas em #325 (0.044 mm) e coladas em uma lâmina de vidro plana. O ângulo de contato das amostras com a gota d'água determina a sua molhabilidade: se o ângulo for menor que  $10^\circ$ , a superfície é considerada superhidrofílica, entre  $10^\circ$  e  $90^\circ$ , hidrofílica, entre  $90^\circ$  a  $150^\circ$ , hidrofóbica e, maior que  $150^\circ$ , superhidrofóbica (KOCH, et al., 2008). A amostra de ABS foi feita a partir da diluição do polímero em acetona gerando um filme do mesmo, que foi colado à lâmina de vidro plana.

**[0160]** A análise de ângulo de contato das microcápsulas e do ABS Terluran GP-22 foi realizada com o objetivo de verificar a compatibilidade entre os materiais e posterior adesão entre eles durante a fabricação dos filamentos de ABS funcionalizado. Imagens da análise podem ser vistas na Figura 23 e os valores medidos encontram-se na Tabela 5.

**Tabela 5** - Valores de ângulo de contato das amostras das MCapC, MCapP e

<u>ABS</u>			
Tipo Amostra	Amostra	Angulo de Contato	Angulo de Contato Médio
Mcrocápsula Cerâmica	MCapC1	$0^\circ$	$0^\circ$
	MCapC2	$0^\circ$	
	MCapC3	$0^\circ$	
Mcrocàpsula Polimérica	MCapP1	$87,57^\circ$	$91,43^\circ$
	MCapP2	$94,37^\circ$	
	MCapP3	$92,35^\circ$	

	ABS1	79,97°	
ABS Teduran GP-22	ABS2	77,53°	81,55°
	ABS3	87,17°	

**[0161]** As medidas de ângulo de contato mostraram que as MCapC apresentam alta molhabilidade em água - ângulo de contato próximo a zero. Lazghab et al. (2010) e Janssen et al. (2006) encontraram resultados de ângulo de contato da sílica que corroboram com o resultado obtido. Já as MCapP, mostraram molhabilidade menor -91,43° em média. O ABS também apresentou baixa molhabilidade em água - 81,55° em média. Portanto, as MCapP apresentam molhabilidade próxima a do ABS e, espera-se que ocorra adesão entre eles. Já as MCapC provavelmente terão menor adesão ao ABS. Segundo Lima (2007), a tensão superficial de partículas minerais geralmente é muito maior que a de polímeros, o que provoca a tendência das partículas a se aglomerarem quando inseridas em polímero. A força de coesão entre as partículas minerais costuma ser maior que a adesão das partículas com o polímero, podendo ocorrer uma baixa dispersão. Tratamentos superficiais das partículas minerais para compatibilizá-las com o polímero podem ser feitos com organossilanos (PLUEDDEMANN, 1974). As amostras de microcápsulas analisadas podem ter sofrido alguma interferência pela capilaridade causada por serem pó, então a análise serviu como um indicativo do comportamento dos materiais.

#### Exemplo IIIB – Análise do polímero funcionalizado

**[0162]** A inserção de MCapC e MCapP no ABS por extrusão na obtenção de filamentos funcionalizados gerou diferentes resultados. A textura dos filamentos pode ser observada na Figura 24. O filamento com adição de MCapC gerou uma textura mais lisa e uniforme que o com MCapP, que ficou áspero e desuniforme.

**[0163]** Os filamentos de ABS com MCapC e com MCapP foram fatiados em lâminas para serem analisados por microscopia óptica (MO) com o microscópio Olympus BX41M-LED com e sem exposição de radiação UVA (lâmpada de 25 W, 220 V da marca Golden) e por MEV com o microscópio JEOL modelo JSM 6060 com 10 kV

**[0164]** Após a análise geral preliminar dos filamentos produzidos, que mostrou a presença de pontos fluorescentes, uma verificação com microscopia de maior magnificação foi realizada para a visualização do estado das microcápsulas encontradas nos filamentos e no impresso por FFF. A análise em MEV dos filamentos de ABS produzidos com a adição de microcápsulas mostrará o estado em que elas se encontram após passarem pelo processo de extrusão do polímero e dos impressos 3D, após passarem pela extrusão dos filamentos e pelo processo de manufatura aditiva por FFF.

**[0165]** Os filamentos de ABS comercial e de ABS Teriuran GP-22 também foram analisados para fins comparativos entre a opção comercial, a de ABS sem e com microcápsulas.

#### Exemplo IIIC – Filamentos comerciais de ABS

**[0166]** A Figura 25 mostra triplicata de amostras de filamento comercial de ABS cortadas em seção transversal expostas à radiação fluorescente e ao UVA, que nas outras imagens servirá para revelar as microcápsulas fluorescentes inseridas nos filamentos de ABS.

**[0167]** De maneira geral, as amostras de filamento de ABS comercial mostraram uniformidade em seu diâmetro (Figura 25) e serviram de modelo comparativo para os filamentos produzidos no atual estudo (Figuras 41 a 43). Alguns pontos escuros foram identificados no filamento e podem representar porosidade no polímero. Plessis, Roux e Steyn (2016) analisaram a qualidade de filamentos de ABS para impressão 3D e notaram que é comum encontrar poros e inclusões em filamentos comerciais.

#### Exemplo IIID - Filamentos de ABS Terluran GP-22

**[0168]** A Figura 26 mostra o perfil de amostras do filamento produzido no atual estudo com o ABS Terluran GP-22 sem microcápsulas.

**[0169]** As amostras do filamento produzido se diferenciaram das de filamento comercial basicamente na uniformidade de seus diâmetros. Uma das prováveis causas dessa diferença é o modo de resfriamento do polímero extrudado. Em visita à fábrica do filamento comercial analisado, foi notado que o resfriamento é

feito por meio de um extenso tanque com água. Já na extrusão do filamento do atual estudo, o resfriamento foi feito ao ar. Na produção industrial, há um acurado controle dimensional do diâmetro do extrudado. No atual estudo não houve um controle rígido do diâmetro do filamento e o resultado pode ser observado na Figura 26. Os filamentos de ABS Teriuran GP-22 também apresentaram indícios de porosidade no polímero, assim como o visualizado nas amostras da Figura 25.

#### Exemplo IIIE – Filamentos de ABS com MCapC

**[0170]** A Figura 27 mostra os perfis de amostras do filamento de ABS Terluran GP 22 com a adição de MCapC.

**[0171]** A presença das microcápsulas pode ser notada por meio de pontos fluorescentes observados nas amostras expostas à radiação UVA (Figura 27 d), e), f)). Assim como os filamentos de ABS sem aditivos (Figura 26), os perfis tiveram uma menor uniformidade de diâmetro em comparação com os produzidos industrialmente (Figura 25). Pontos de porosidade similares aos vistos nas Figuras 40 e 41 podem ser visualizados nas amostras. Em uma análise prévia, a interação entre as MCapC e o ABS não parece ter sido um problema na produção de filamentos.

**[0172]** A partir da análise em MEV do filamento de ABS com MCapC, mostrado na Figura 28, pode-se perceber a presença de algumas partículas maiores que microcápsulas. A análise de MEV da síntese das MCapC (Figura 6) mostrou que houve a formação de agregados e aglomerados de microcápsulas. Os resultados de ângulo de contato apontaram a diferença de molhabilidade das MCapC e do ABS, que provocaria baixa adesão entre os dois materiais e tendência à formação de aglomerados.

**[0173]** Com maiores ampliações, foi possível visualizar microcápsulas esféricas íntegras sem estarem em agregados ou aglomerados em algumas regiões do filamento, como visto na Figura 29.

**[0174]** A Figura 29 mostra uma microcápsula esférica com 5,3 µm de diâmetro. A análise por MEV nas MCapC antes de serem adicionadas ao ABS mostrou um

tamanho médio de 1,325 µm, um tamanho na mesma ordem de grandeza da MCapC vista na Figura 29. Já a análise granulométrica indicou um tamanho médio de 38,30 µm, muito maior que as microcápsulas visualizadas, provavelmente correspondendo a agregados dessa ordem de grandeza como os vistos na Figura 28.

**[0175]** A Figura 30 mostra uma MCapC com 4 µm de diâmetro, tamanho similar ao visto na Figura 29. Porém, é possível observar uma textura diferente na superfície da microcápsula, podendo ter sido causada devido a algum fato ocorrido durante as reações de policondensação do sol-gel ou à adesão entre MCapC e ABS durante a extrusão do filamento.

**[0176]** As microcápsulas observadas nas Figuras 44 e 45 estão inteiras, o que indica que é possível que MCapC obtidas por policondensação por sol-gel possam resistir à extrusão do ABS. Como o indicado nas análises térmicas das MCapC, elas resistiram à temperatura empregada no processo de fabricação dos filamentos. Além disso, as MCapC resistem ao cisalhamento que a rosca de extrusão exerce no polímero com as microcápsulas durante o processamento.

#### Exemplo IIIF – Filamentos de ABS com MCapP

**[0177]** Amostras em corte em seção transversal de filamento de ABS Teriuran GP' 22 com adição de MCapP podem ser vistas na Figura 31.

**[0178]** O filamento produzido apresentou uma textura bastante irregular e rugosa (Figura 24) e, quando as amostras foram cortadas, foi possível visualizar que uma série de vazios foram formados durante a extrusão.

**[0179]** A hipótese mais provável para explicar a origem dos vazios é de que eles tenham sido causados pela falta de expulsão do oxigênio contido entre os péletes durante a extrusão. A falha foi causada por problema no processo de extrusão em si. Wagner Jr. (2013) apresentou um diagrama de Causa e Efeito de Ishikawa para determinar as causas da formação de vazios em produtos de extrusão (Figura 32).

**[0180]** Dentre as causas apresentadas na Figura 32, a degradação do polímero não aconteceu de acordo com as análises térmicas realizadas. A umidade do

sistema foi eliminada antes do processo de extrusão. A presença de voláteis no polímero não existe pois no ABS com MCapC não houve a formação de bolhas de ar no filamento. Existe a possibilidade da liberação de voláteis das MCapP. Porém, a quantidade que poderia estar contida nas microcápsulas não seria tão volumosa quanto as bolhas encontradas no filamento. Além disso, as análises térmicas mostraram que as microcápsulas resistem à temperatura de extrusão do filamento. O resfriamento do filamento de ABS com MCapP foi igual ao do ABS com MCapC, então não foi a causa do problema. A princípio não houve contaminação no sistema nem foi utilizada fração de polímero reciclado. Então, os vazios foram causados pela presença de ar aprisionado entre os péletes durante o processo de extrusão. A zona de degasagem da extrusora serve para eliminar o ar entre os péletes, etapa que não foi suficientemente eficiente durante o processo de extrusão do ABS com MCapP (MANRICH, 2005).

**[0181]** A rugosidade no extrudado pode ser causada pelo fenômeno de fratura do fundido (melt fracture), conhecido por frequentemente ser causa desse defeito no processo de extrusão. A fratura do fundido é causada devido à geração de fluido turbulento logo antes da matriz de extrusão (WAGNER JR., et alM 2013) (GROOVER, 2010) (BENBOW, et al., 1963).

**[0182]** Os parâmetros usados para a extrusão do ABS com as microcápsulas (MCapC e MCapP) foram determinados pelo resultado da extrusão do ABS Terluran GP-22 sem microcápsulas. A adição de MCapP ao ABS mudou a reologia do polímero, que pode ter seus parâmetros de processamento otimizados. Os parâmetros de extrusão podem ser testados em estudos futuros para melhorar o resultado obtido, eliminando a presença de vazios e da superfície rugosa do filamento.

**[0183]** Além de vazios, a imagem de MO da Figura 31 mostrou, além de pontos, regiões maiores fluorescendo. Como na análise de MEV das MCapP observou-se que as MCapP formam aglomerados (Figura 7), essas regiões fluorescentes podem indicar a presença de aglomerados ou uma mistura pouco eficiente dos péletes de ABS com as MCapP durante a extrusão.

**[0184]** As Figuras 48-50 mostram imagens de MEV dos filamentos de ABS com a adição de MCapP para uma análise mais detalhada. Uma amostra em corte em seção transversal do filamento polimérico com inserção de MCapP pode ser vista na Figura 33.

**[0185]** Assim como a imagem de MO da Figura 31, a Figura 33 mostra todo o filamento de ABS com MCapP em corte em seção transversal onde é possível ver vazios e microcápsulas de tamanhos variados.

**[0186]** A Figura 34 (a) e (b) mostra MCapP esféricas aderidas ao ABS do filamento produzido. Como encontram-se inteiras, resistiram ao processo de extrusão. Além da temperatura, há o cisalhamento gerado pela movimentação do polímero com as microcápsulas pela rosca de extrusão. A Figura 34 mostrou que as MCapP resistiram às condições do processo de extrusão.

**[0187]** A ausência de vazios entre as microcápsulas e o ABS é um indício de que as porosidades do filamento não têm relação com a compatibilidade entre a matriz de ABS e as microcápsulas, confirmando a hipótese levantada anteriormente de que os vazios teriam sido causados por falha no processo de extrusão. Os tamanhos das microcápsulas são (a) 2,48 µm e (b) 1,85 µm, coerentes com a dimensão média encontrada na análise granulométrica (3,88 µm) e na análise de MEV das MCapP (2,21 µm). As MCapP vistas são esféricas, assim como visto em análise prévia de MEV das mesmas (Figura 7).

**[0188]** A Figura 35 mostra MCapP aglomeradas em (a) e (b), assim como observado na análise de MEV das MCapP (Figura 7). Na Figura 35 (a), pode-se ver ABS entre as MCapP (indicado pelas setas), ressaltando que ocorreu adesão entre as MCapP e o ABS não sendo essa a causa da formação de vazios no filamento.

#### Exemplo IV – Impresso 3D em FFF com ABS funcionalizado

**[0189]** A impressão por FFF foi realizada com o filamento comercial de ABS e com o produzido a partir do ABS Terluran GP-22 com MCapC. O filamento de ABS com MCapP não foi utilizado no processo de FFF devido ao resultado da extrusão do mesmo não ter sido satisfatória. A impressora 3D por FFF utilizada

foi a Cartesio PrintUp 3D. Foram impressos corpos de prova quadrados de 10 x 10 mm com 1 camada de impressão de altura. A temperatura de extrusão foi de 230 °C e altura de camada de 0,15 mm. Uma representação esquemática do processo pode ser vista na Figura 2.

#### Exemplo IVA – Análise das amostras impressas por FFF

**[0190]** As amostras impressas por FFF com o filamento de ABS comercial e de ABS com MCapC foram analisadas por meio das microscopias: óptica com o microscópio Olympus BX41M-LED com e sem exposição à radiação UVA (lâmpada de 25 W, 220 V da marca Golden) e MEV com o microscópio JEOL modelo JSM 6060 com 10 kV. Essas caracterizações objetivaram a verificação da presença e estado de integridade física das microcápsulas após a extrusão durante a fabricação do filamento seguida pela extrusão do processo de impressão por FFF.

**[0191]** Dados os resultados observados na análise prévia dos filamentos de ABS com microcápsulas e a sua uniformidade e textura, apenas o com adição de MCapC foi utilizado para testar o processo de impressão por FFF. A Figura 36 mostra imagens de MO de corpos de prova impressos por FFF com o filamento de ABS comercial e com ABS e MCapC.

**[0192]** A Figura 36 apresenta amostras com uma camada de ABS impressa com a deposição do filamento lado a lado. A impressão de uma camada facilitou a visualização dos pontos fluorescentes nas amostras de ABS com MCapC. Amostras de ABS sem aditivo foram produzidas com o filamento de ABS comercial em termos de comparação com as aditivadas com microcápsulas. Elas não mostraram pontos de fluorescência, que poderiam advir de contaminações durante o processo de impressão por FFF, o que indica que a fluorescência vista nas microscopias do ABS com MCapC são referentes à FLS contida nas microcápsulas.

**[0193]** Os corpos de prova foram analisados por MEV para visualizar melhor as MCapC e investigar se as microcápsulas resistiram ao processamento do filamento na impressão por FFF além de terem resistido à extrusão durante sua

fabricação.

**[0194]** Parte de amostra impressa por FFF com o filamento de ABS e adição de MCapC pode ser vista na Figura 37.

**[0195]** A Figura 37 apresenta as camadas de ABS lado a lado características do processo de FFF. É possível visualizar algumas microcápsulas dispersas no polímero.

**[0196]** A Figura 38 mostra uma microcápsula presente na amostra produzida por FFF com diâmetro de 2,06 µm, tamanho similar ao das MCapC visualizadas nas Figuras 21 (1,325 µm), 43 (5,3 µm) e 44 (4 µm). Como foram encontradas MCapC esféricas e inteiras no impresso por FFF, é possível dizer que MCapC feitas pelo processo policondensação por sol-gel possam resistir tanto à extrusão do ABS quanto ao processo de impressão por FFF.

**[0197]** A Figura 39 mostra uma microcápsula com textura similar à observada na Figura 30. Porém, essa MCapC apresenta 11,90 µm de diâmetro, mais próximo ao tamanho médio indicado pela análise granulométrica (38,30 µm), podendo na verdade ser um agregado de microcápsulas devido ao seu tamanho.

**[0198]** As Figuras 53 e 54 mostraram MCapC inteiras no impresso por FFF. Portanto, as MCapC resistiram aos dois processamentos do ABS: a extrusão para fabricação do filamento e à impressão por FFF.

**[0199]** Dessa forma, a presente concretização mostrou ser possível a inserção de microcápsulas tanto cerâmicas quanto poliméricas em filamento de ABS a ser usado para MA por FFF. Foi mostrado que as MCapC resistem às temperaturas e ao cisalhamento dos processos de extrusão do filamento e de impressão por FFF.

**[0200]** Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outras variantes, abrangidas no escopo das reivindicações anexas.

### Reivindicações

1. Filamento polimérico funcionalizado, **caracterizado por** compreender:

- pelo menos uma microcápsula compreendendo agente ativo.

2. Filamento polimérico funcionalizado, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pela** microcápsula estar em uma quantidade de 0,1 a 30% em massa de polímero.

3. Filamento polimérico funcionalizado, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado pela** microcápsula estar em uma quantidade de 1 a 5% em massa de polímero.

4. Filamento polimérico funcionalizado, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pela** microcápsula e o agente ativo estarem em uma proporção de 10:1 a 2:1.

5. Filamento polimérico funcionalizado, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado pela** microcápsula e o agente ativo estarem uma proporção de 6:1.

6. Filamento polimérico funcionalizado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado pelo** polímero ser polímero termoplástico.

7. Filamento polimérico funcionalizado, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado pelo** polímero termoplástico apresentar temperatura de fusão menor que a temperatura de fusão das microcápsulas contendo o agente ativo.

8. Filamento polimérico funcionalizado, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pela** microcápsula possuir dimensão entre 1 a 250  $\mu\text{m}$ .

9. Filamento polimérico funcionalizado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, **caracterizado por** possuir uma dimensão entre  $1,75 \pm 0,05$  a  $2,85 \pm 0,10$  mm.

10. Uso do filamento polimérico funcionalizado, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 9, **caracterizado por** ser em processo de manufatura aditiva de Fabricação por Filamento Fundido.

11. Processo de manufatura aditiva de Fabricação por Filamento Fundido, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 9, **caracterizado por** compreender as etapas de:

- (i) preparação do projeto da peça a ser manufaturada;
- (ii) inserção da bobina de filamento na impressora 3D;
- (iii) aquecimento e purga do material de filamento;
- (iv) preparação da mesa onde o projeto da peça 3D será impresso para que haja adesão do polímero impresso à mesa de impressão;
- (v) impressão 3D propriamente dita, com a deposição camada a camada de polímero termoplástico seletivamente para fabricar um objeto tridimensional;
- (vi) retirada da peça impressa da mesa de impressão.

12. Processo de manufatura aditiva de Fabricação por Filamento Fundido, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado por** compreender uma etapa adicional de pós-tratamento na peça 3D impressa.

FIGURAS

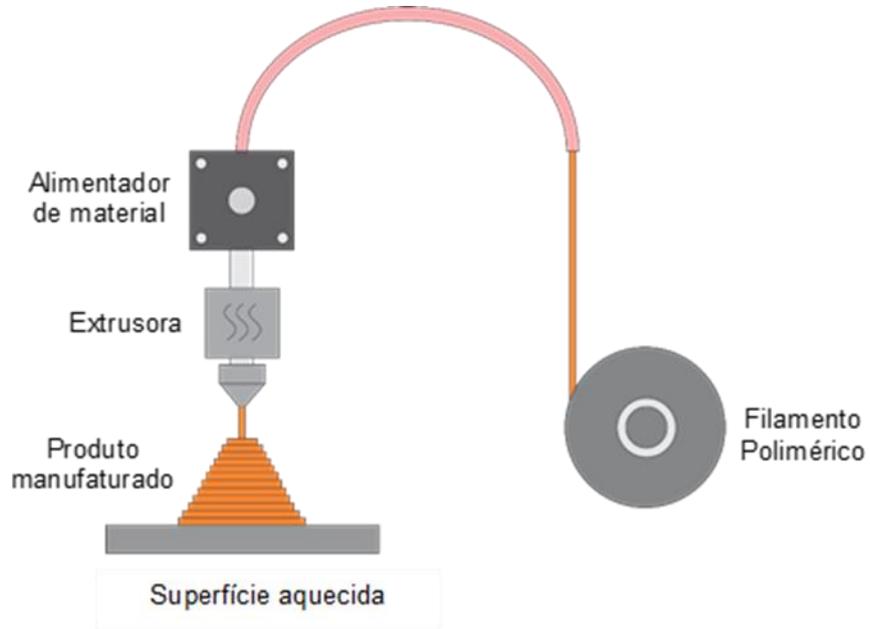


Figura 1

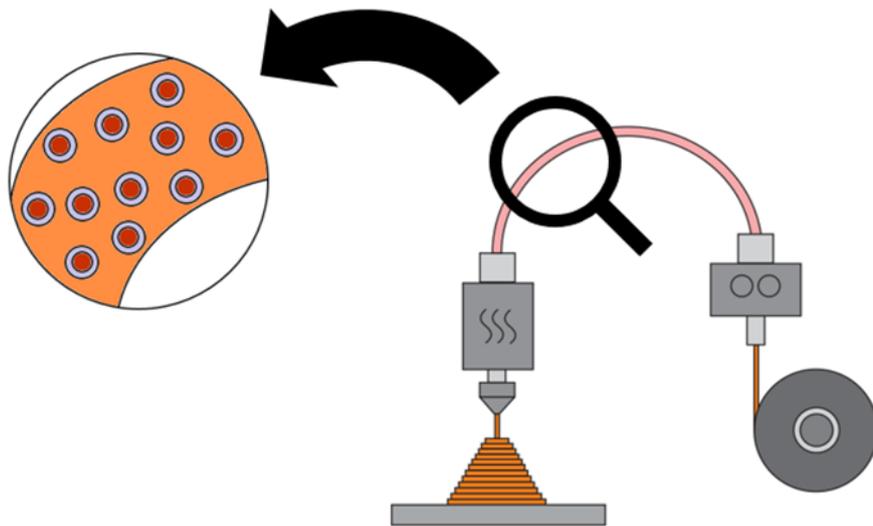


Figura 2

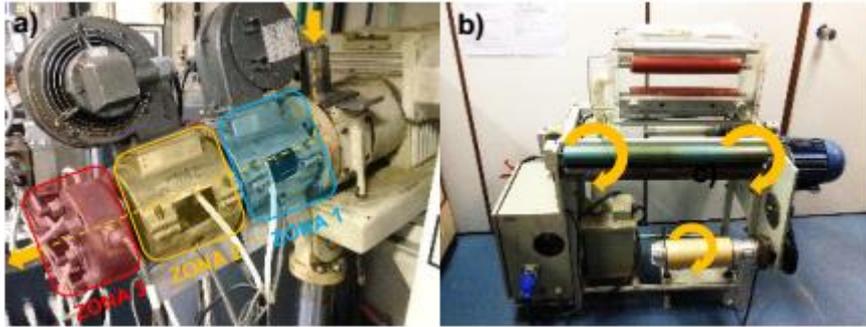


Figura 3

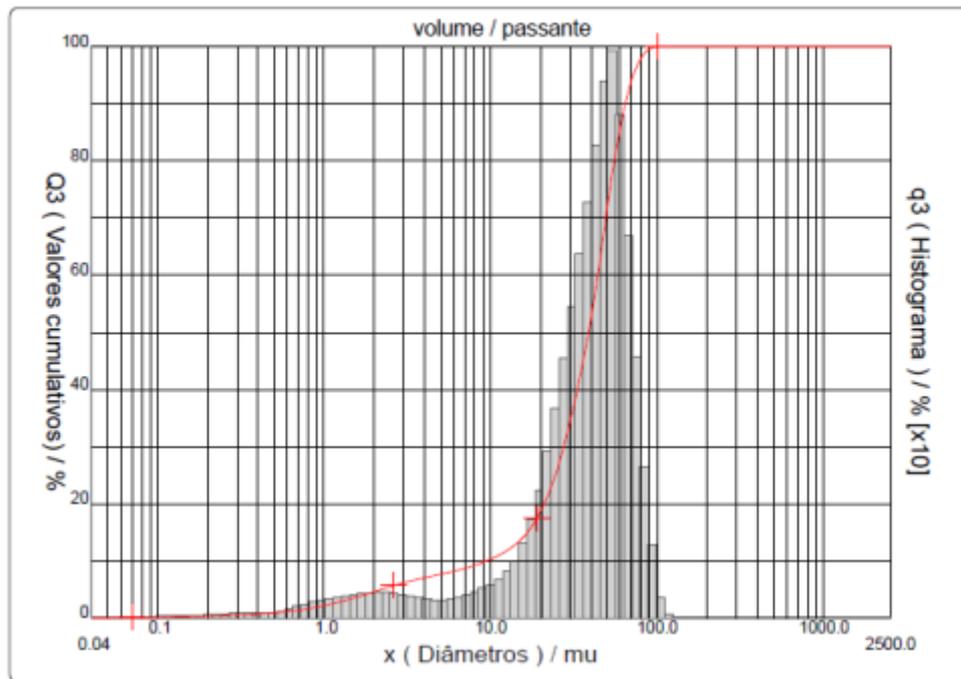


Figura 4

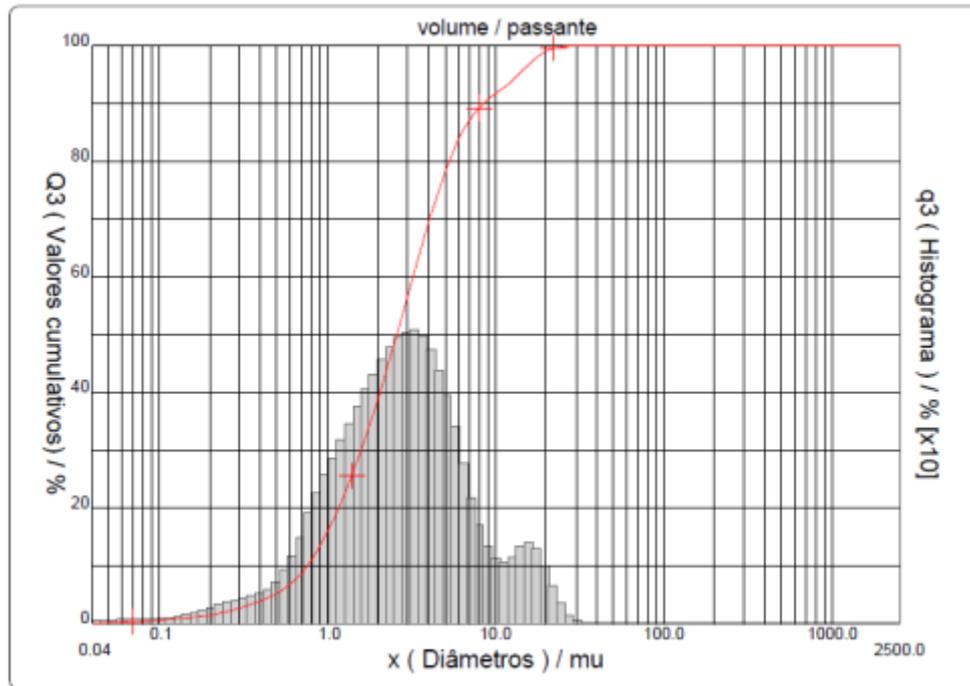


Figura 5

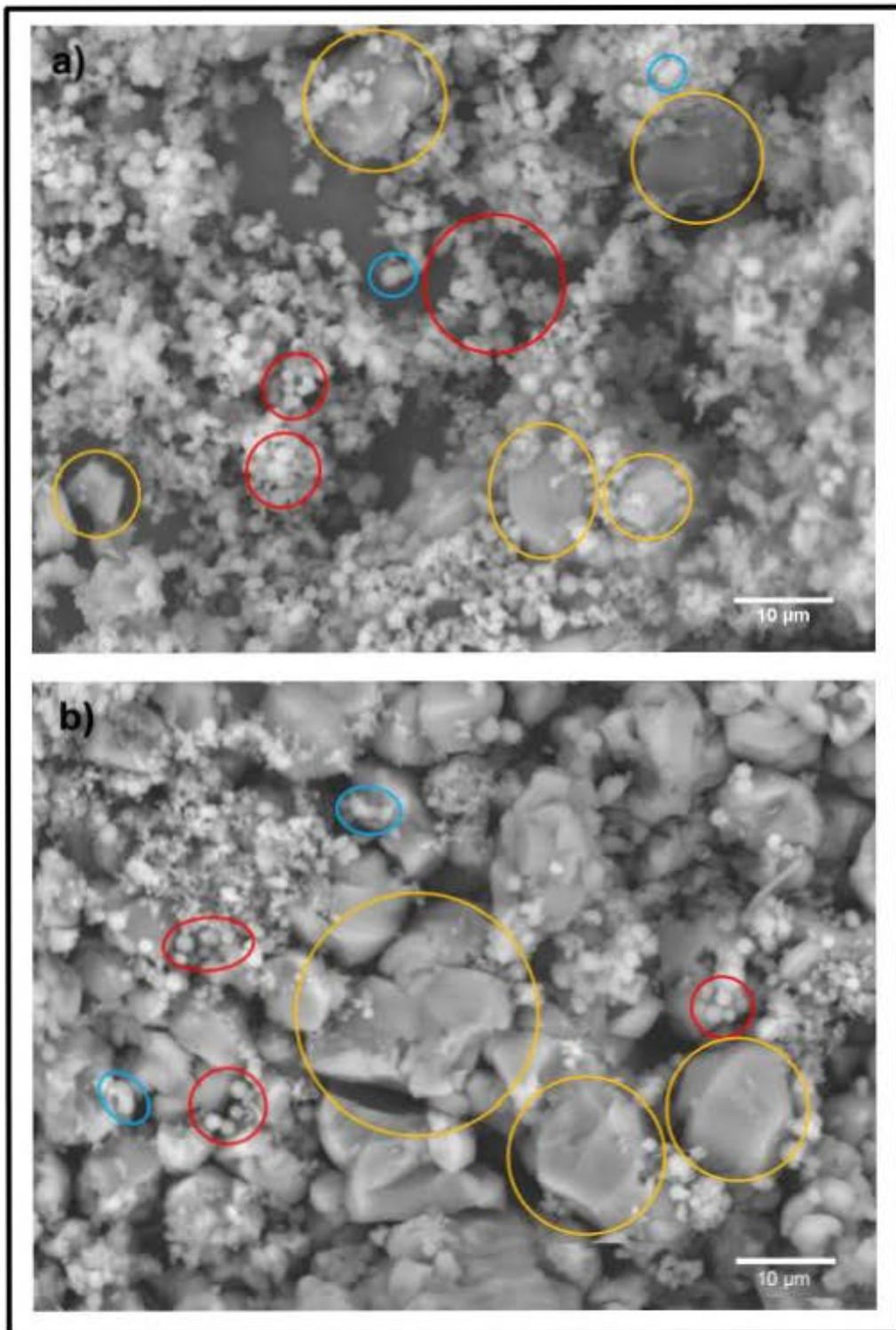


Figura 6

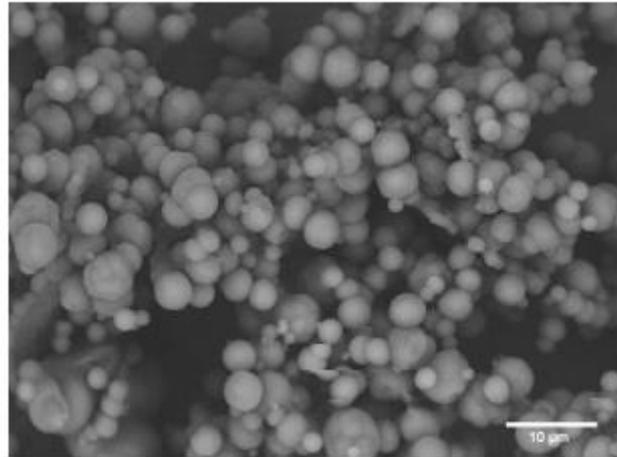


Figura 7

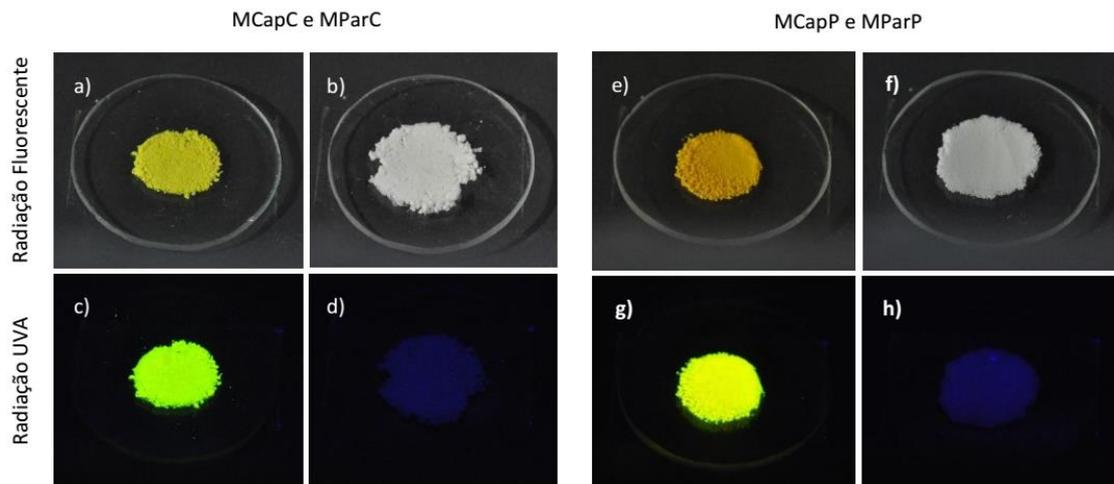


Figura 8

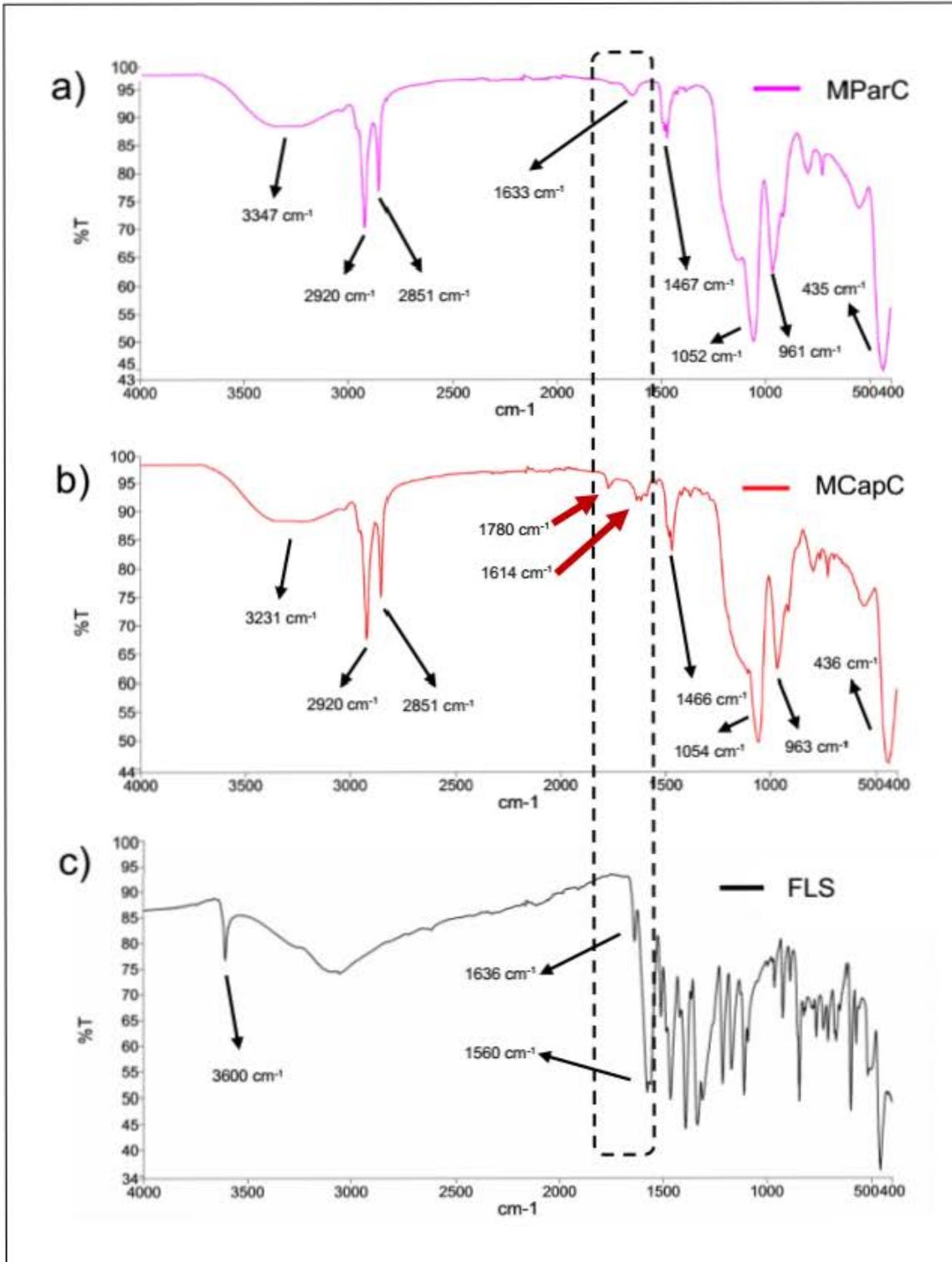


Figura 9

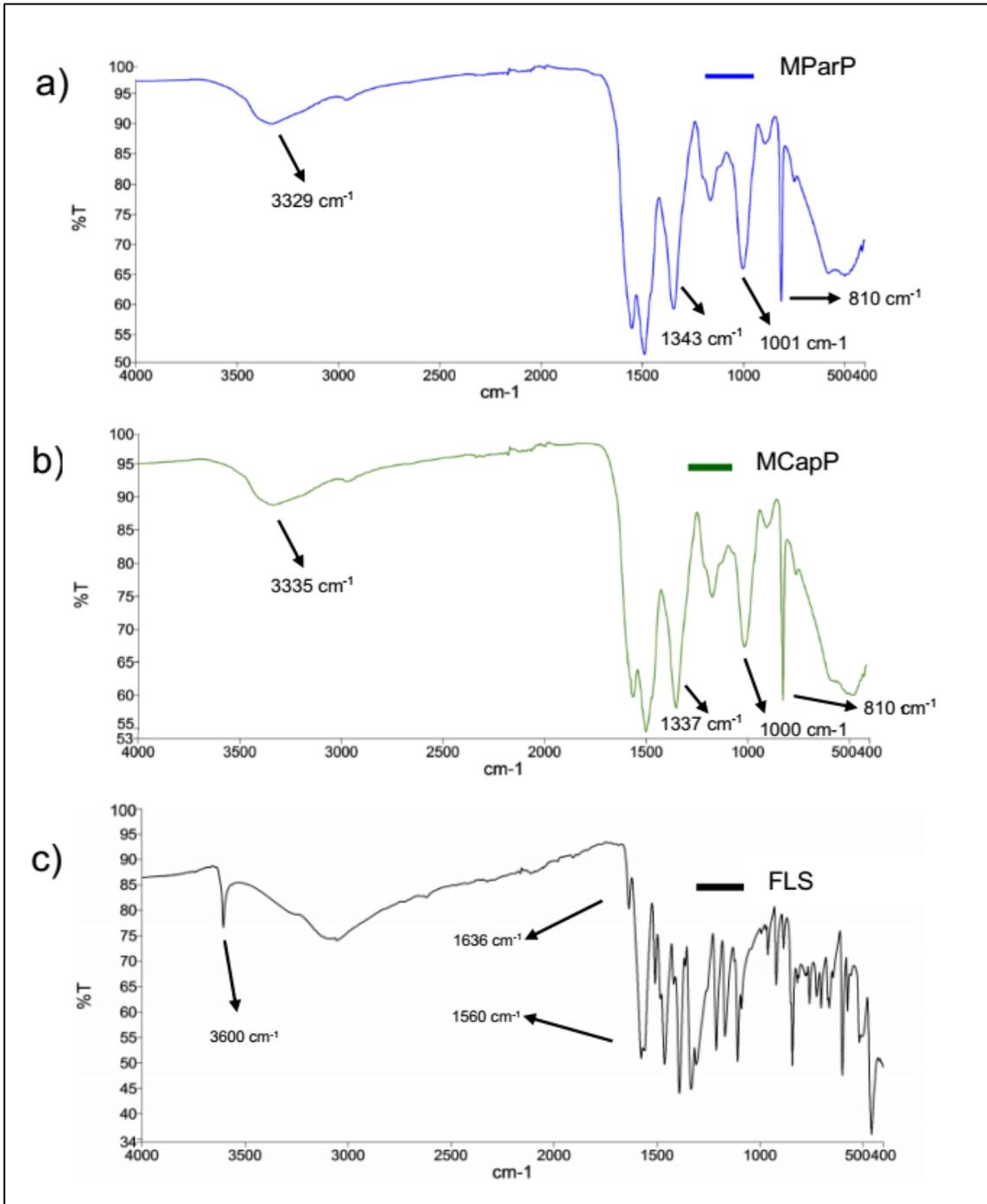


Figura 10

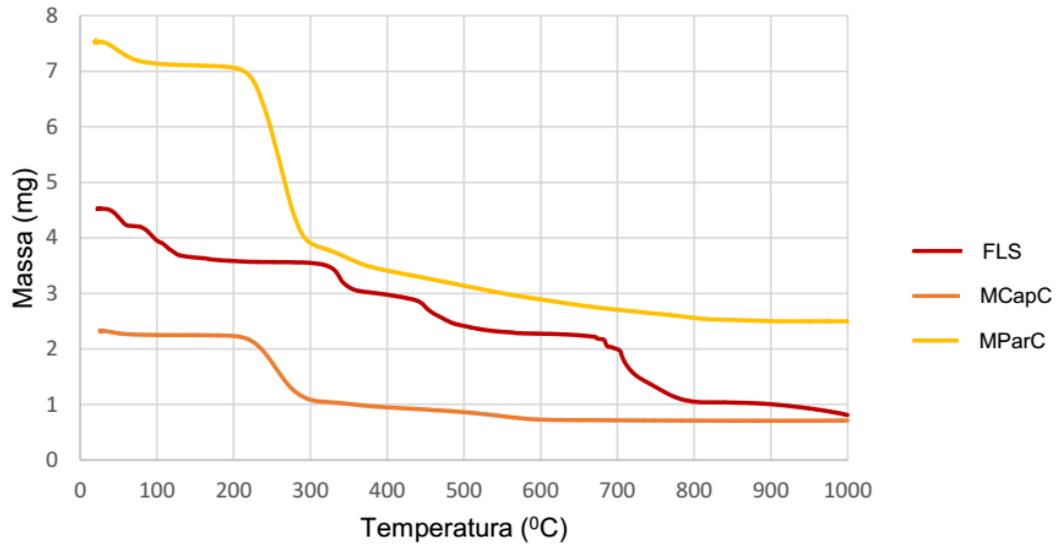


Figura 11

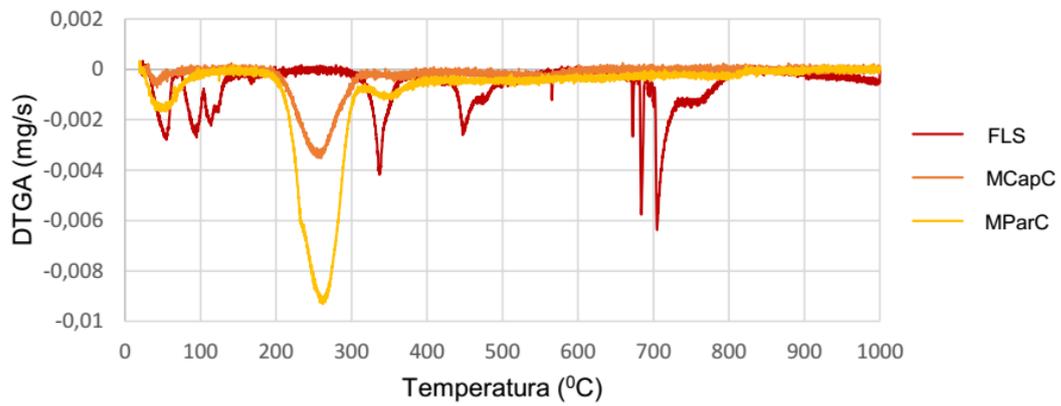


Figura 12

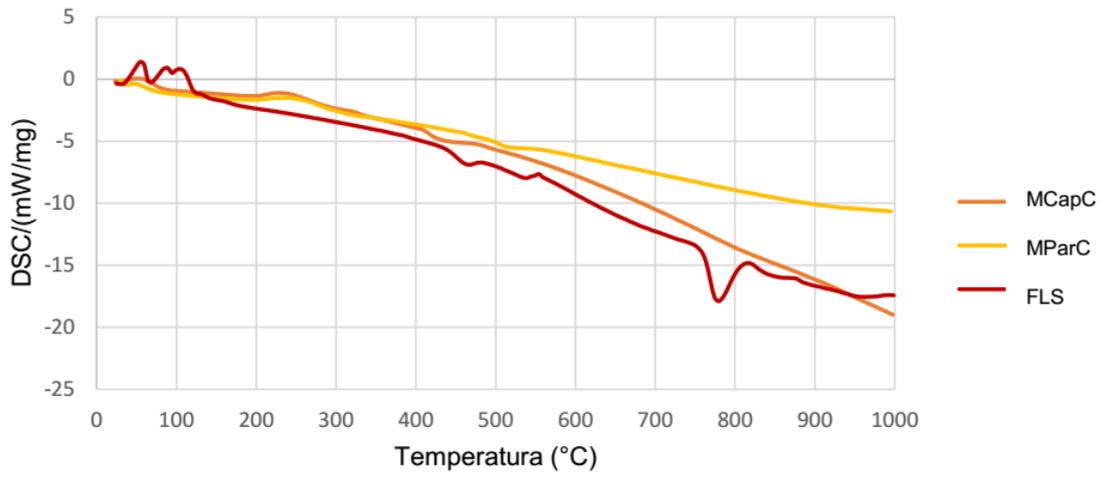


Figura 13

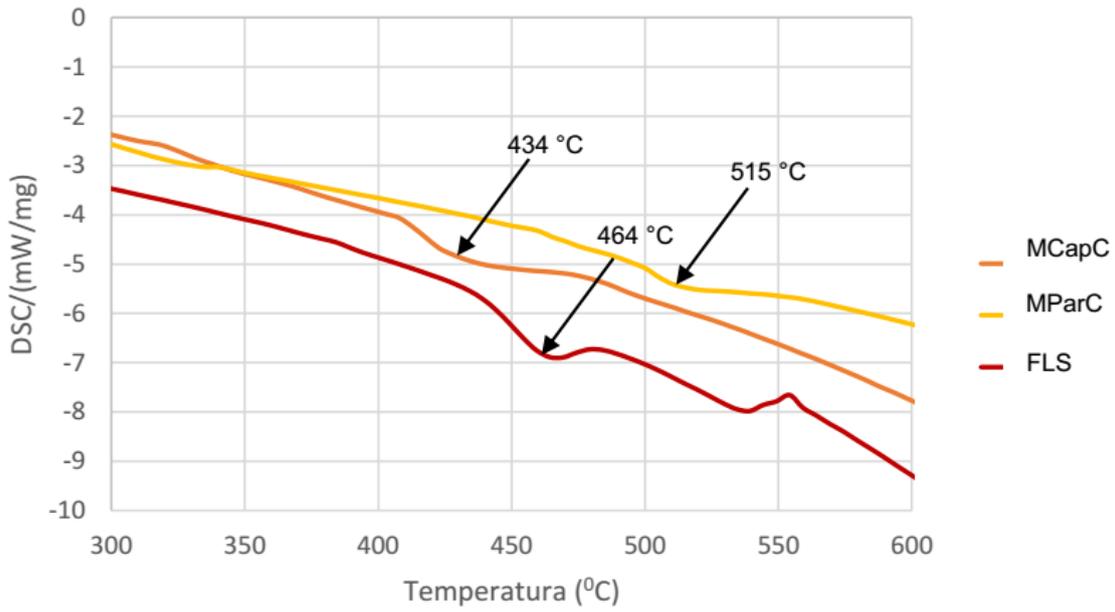


Figura 14

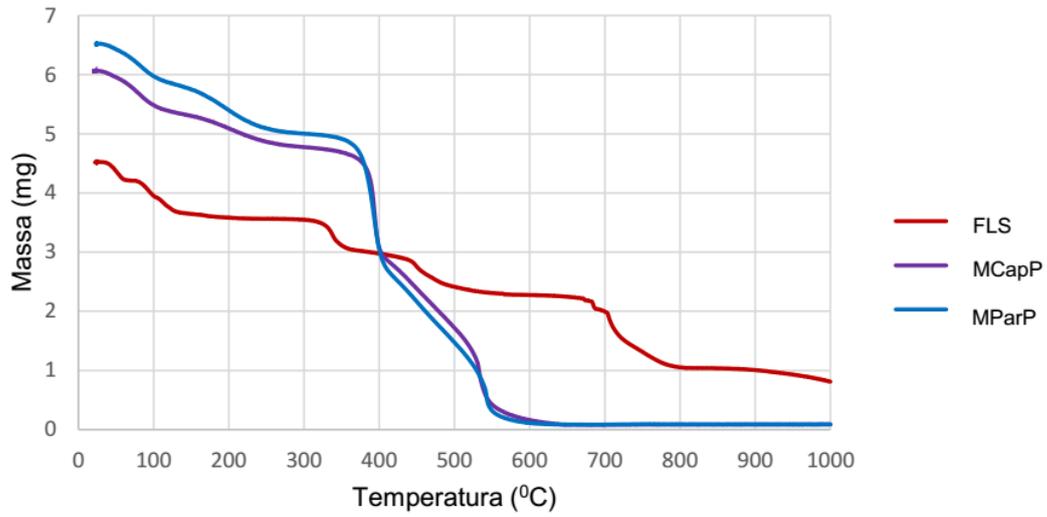


Figura 15

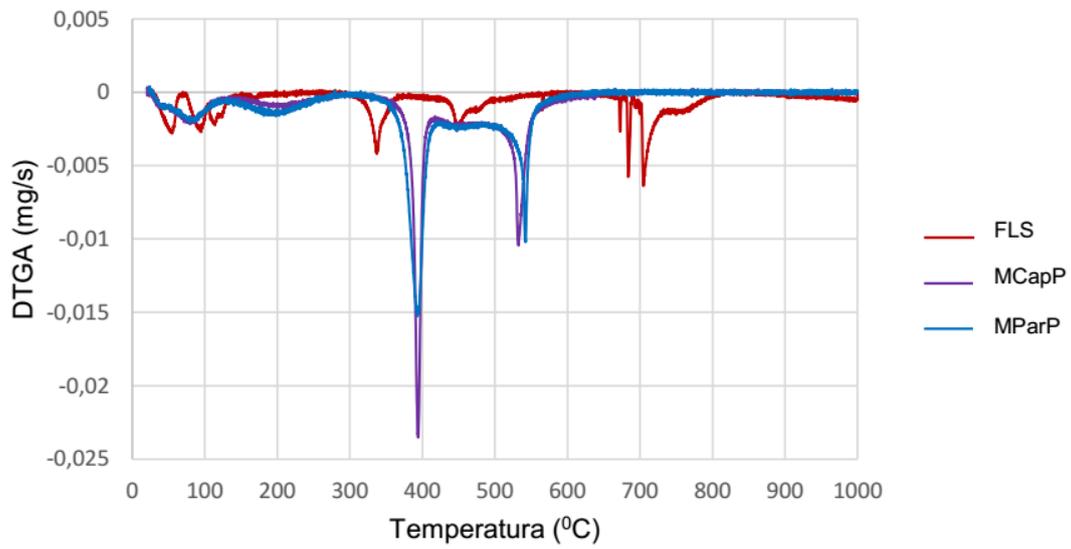


Figura 16

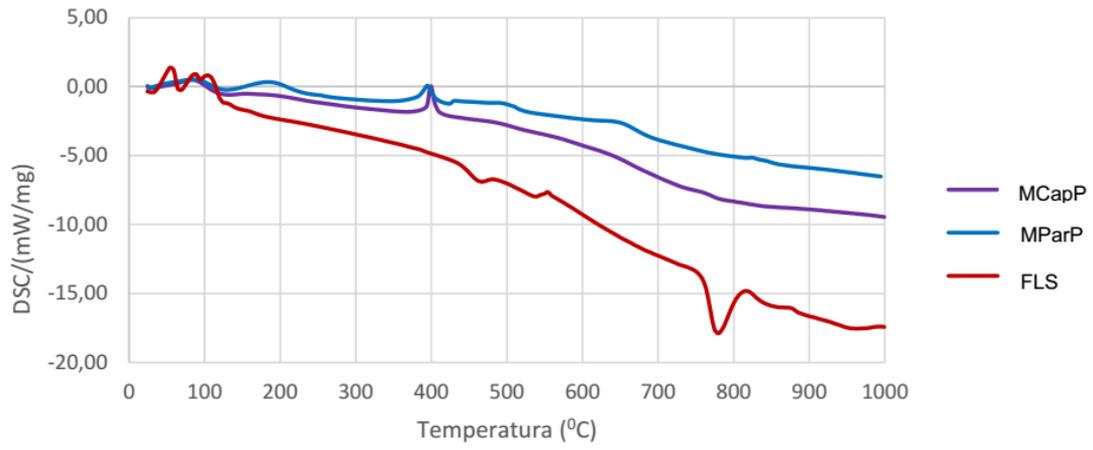


Figura 17

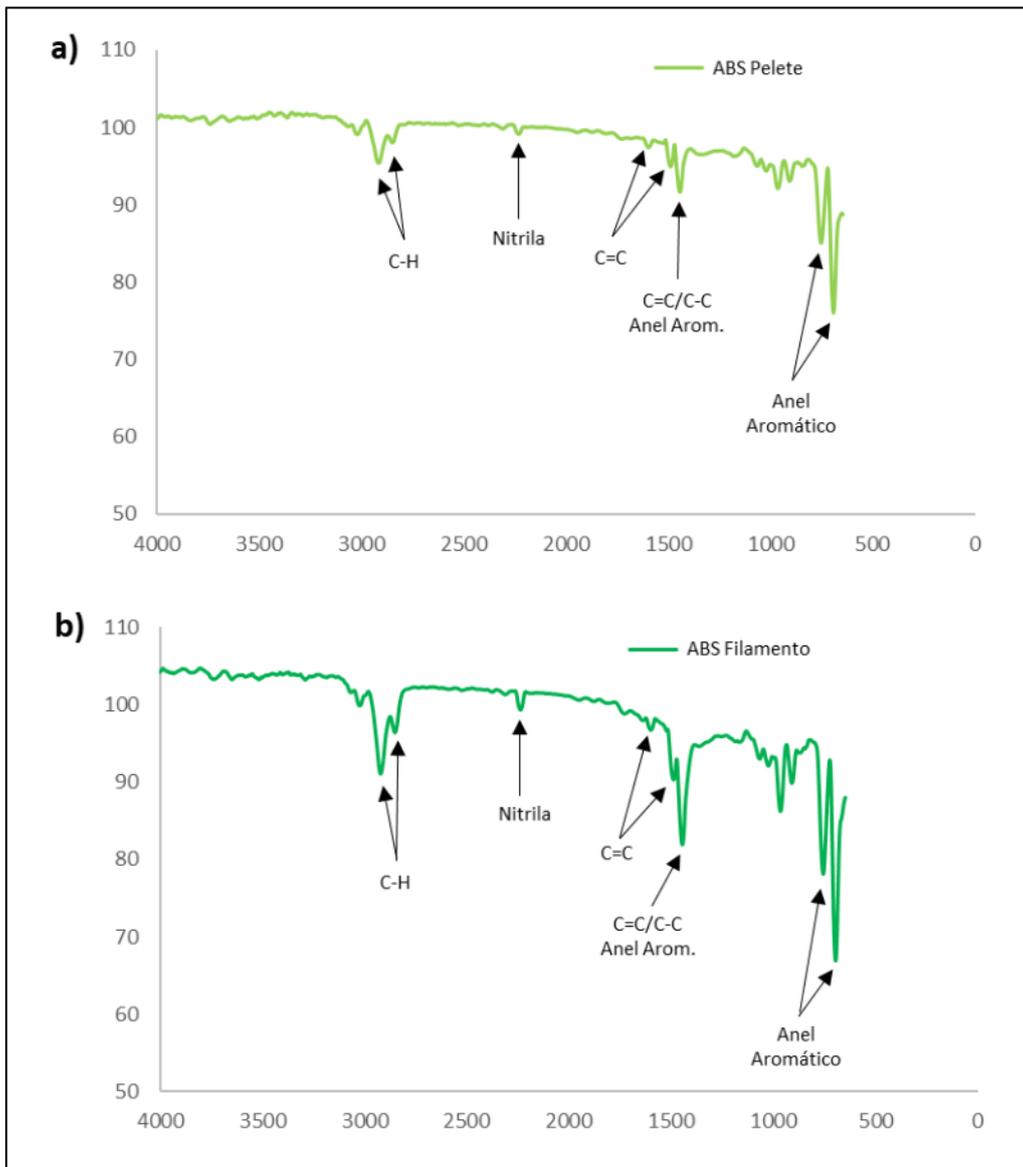


Figura 18

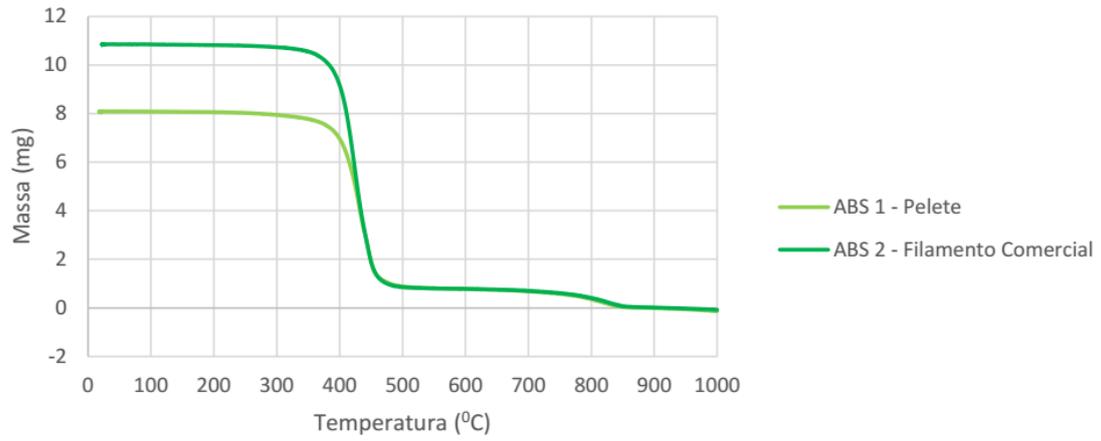


Figura 19

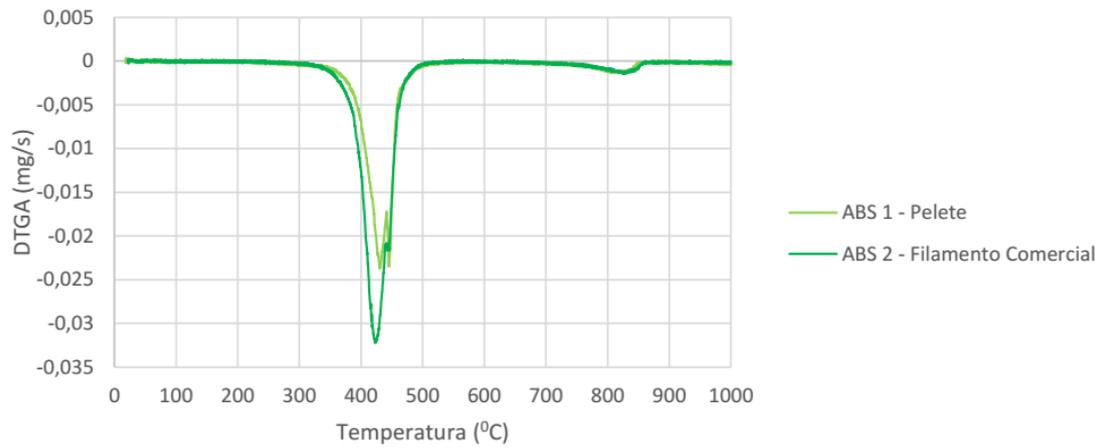


Figura 20

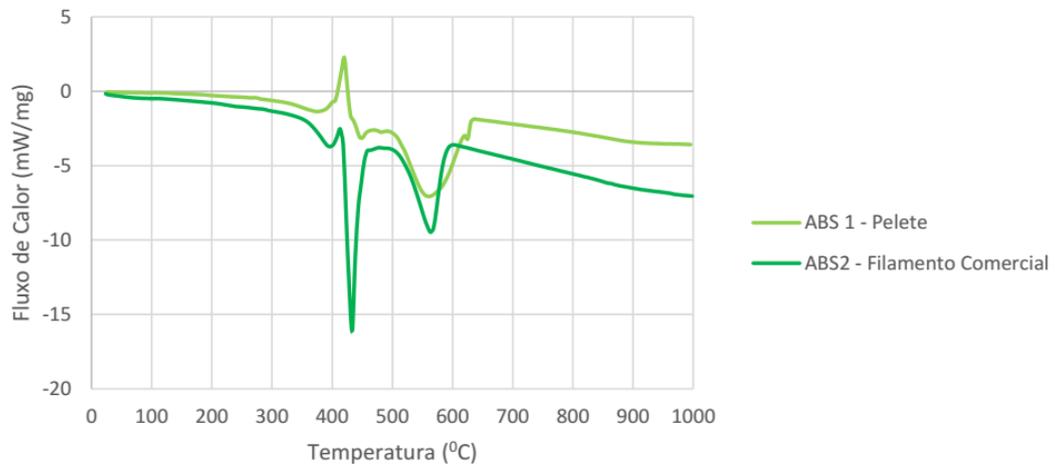


Figura 21

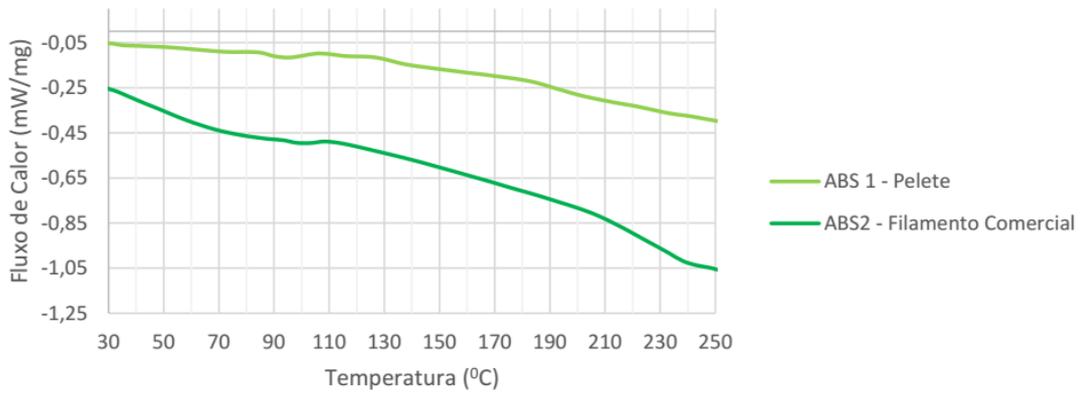


Figura 22

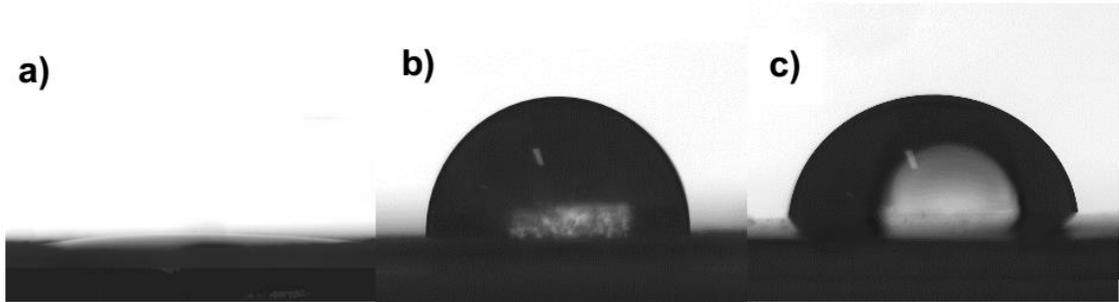


Figura 23

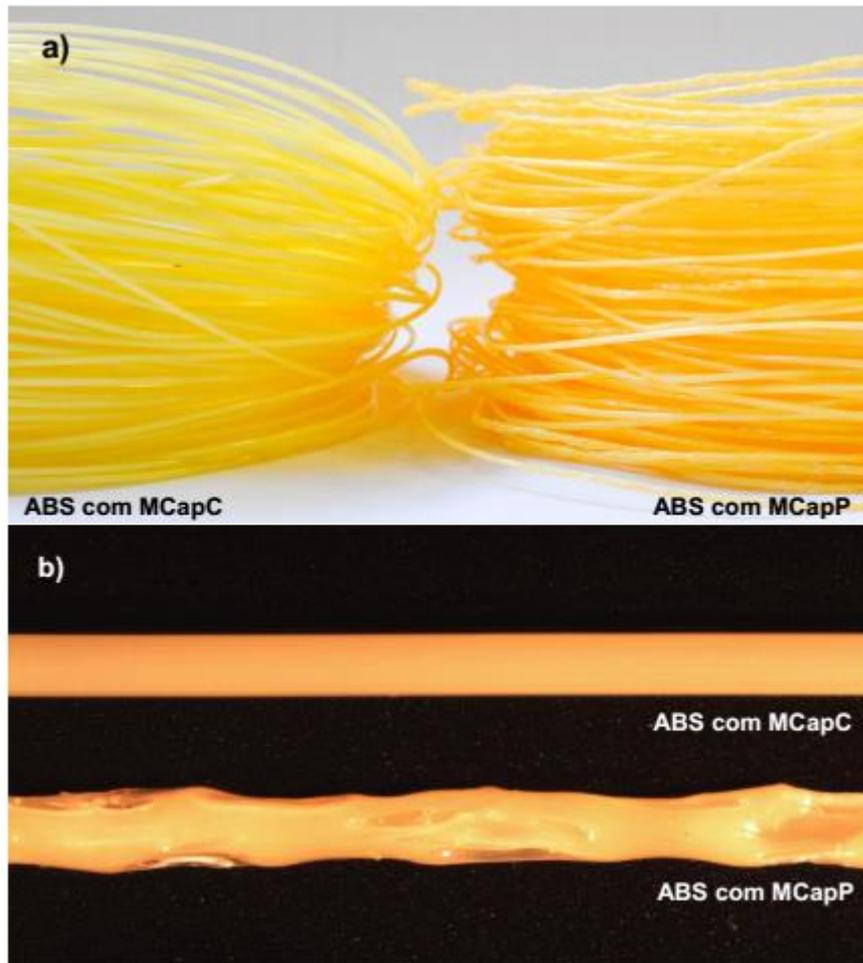


Figura 24

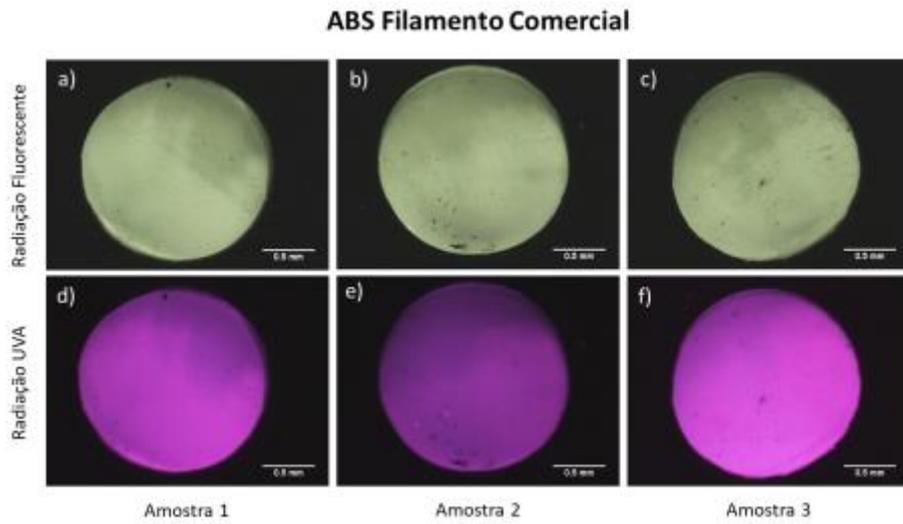


Figura 25

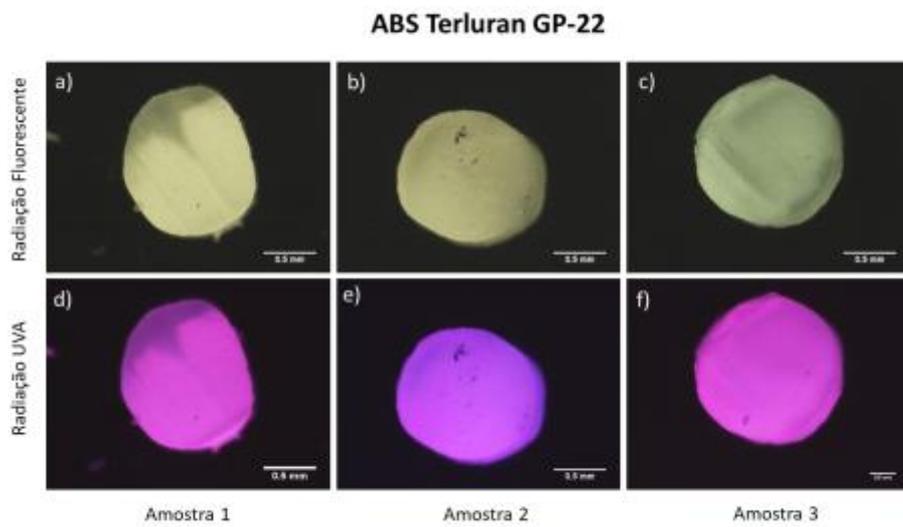


Figura 26

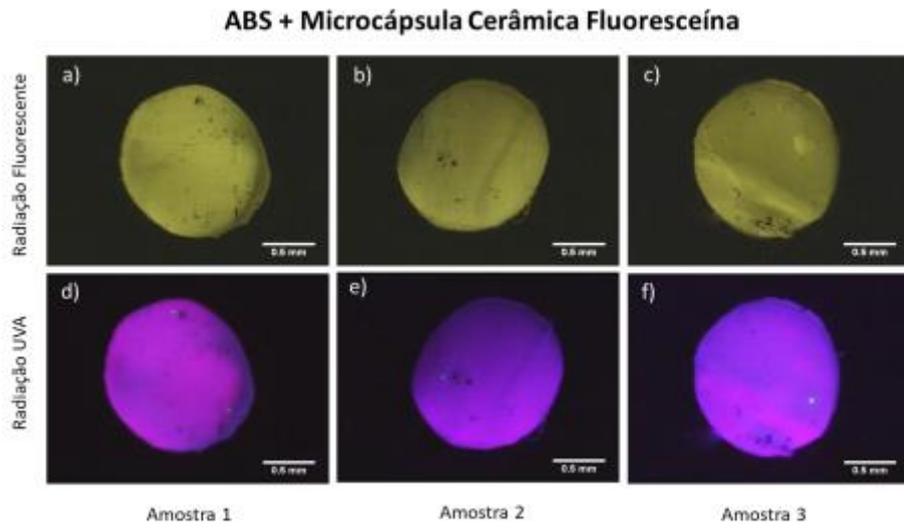


Figura 27

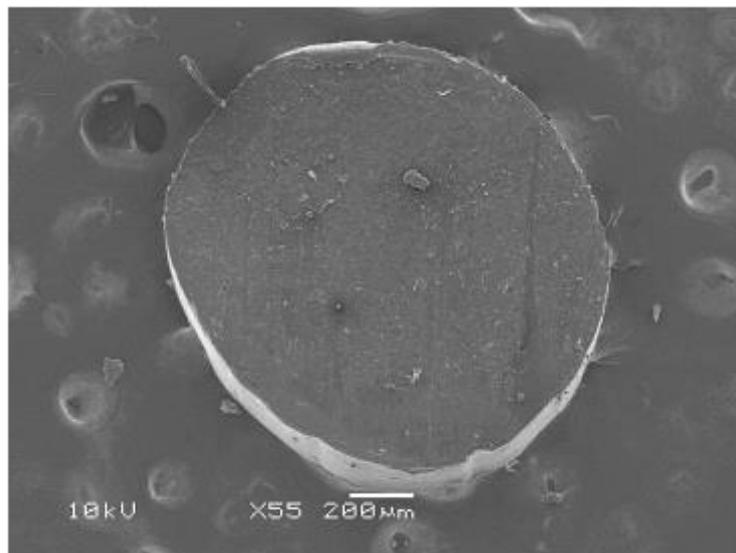


Figura 28

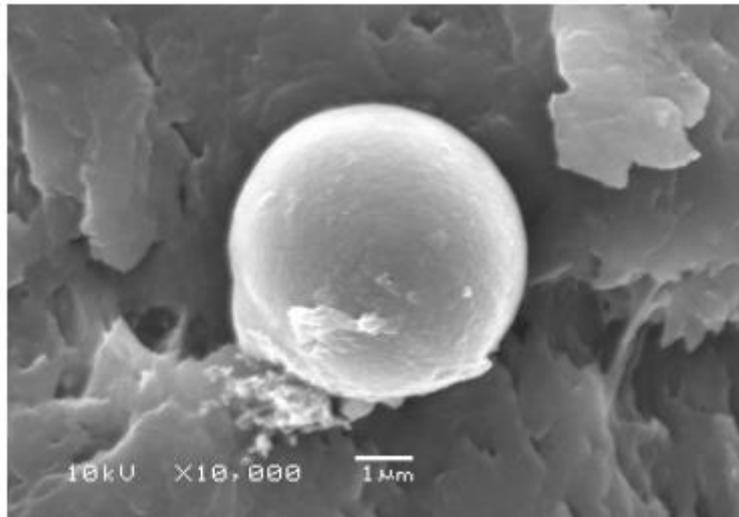


Figura 29

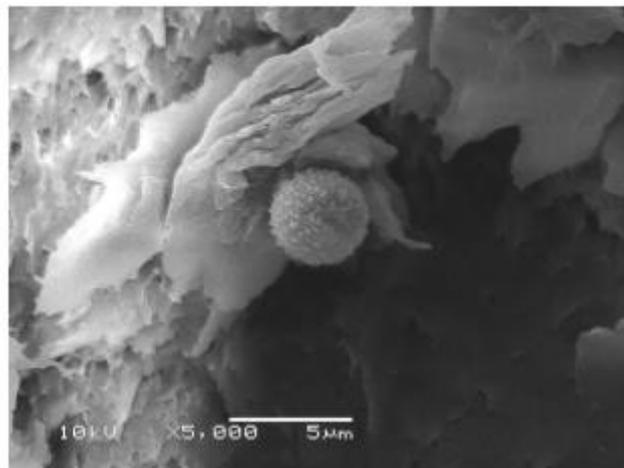


Figura 30

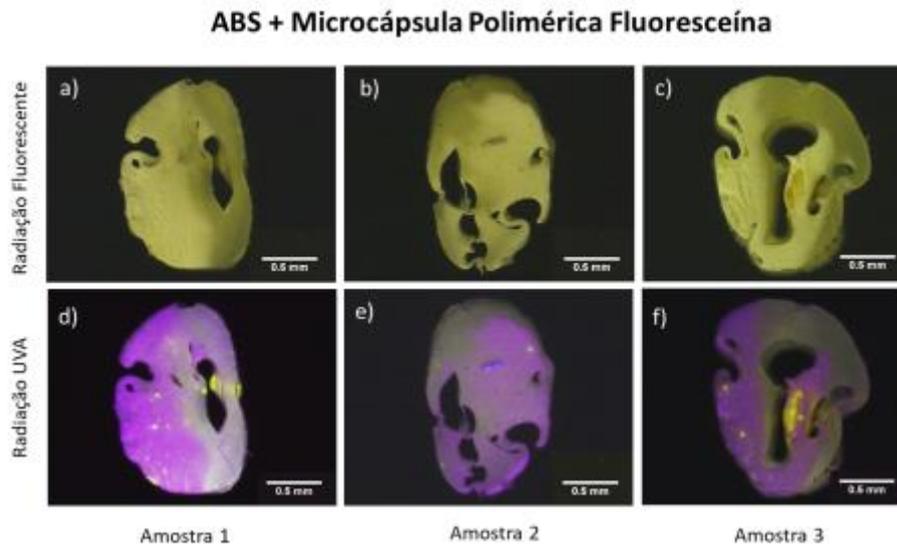


Figura 31

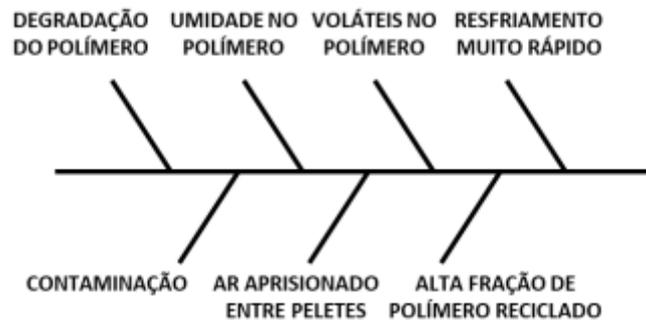


Figura 32

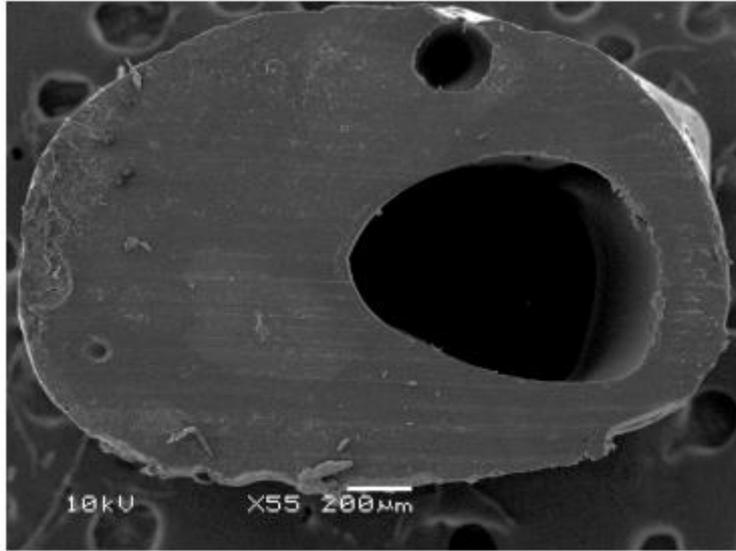


Figura 33

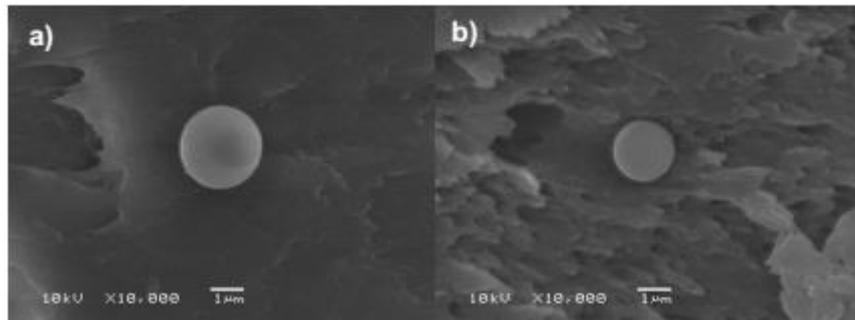


Figura 34

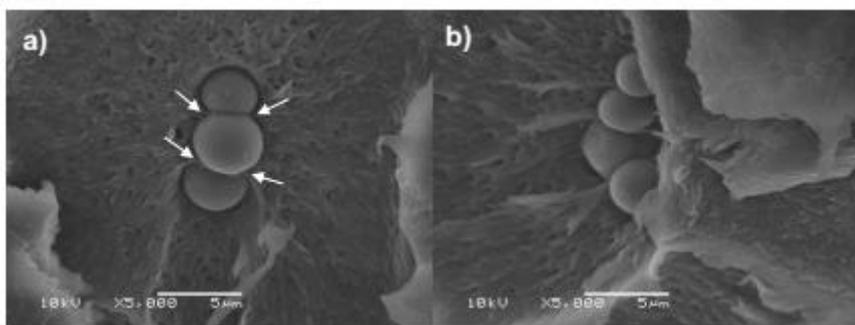


Figura 35

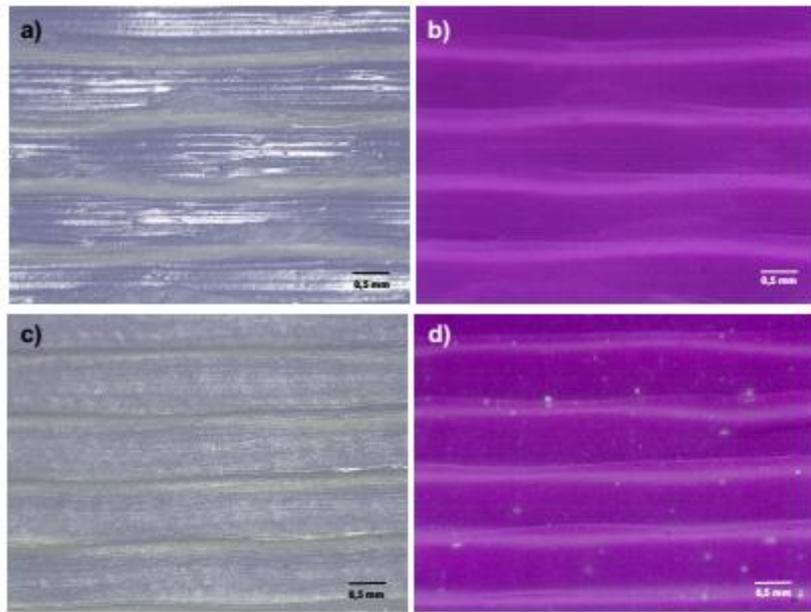


Figura 36

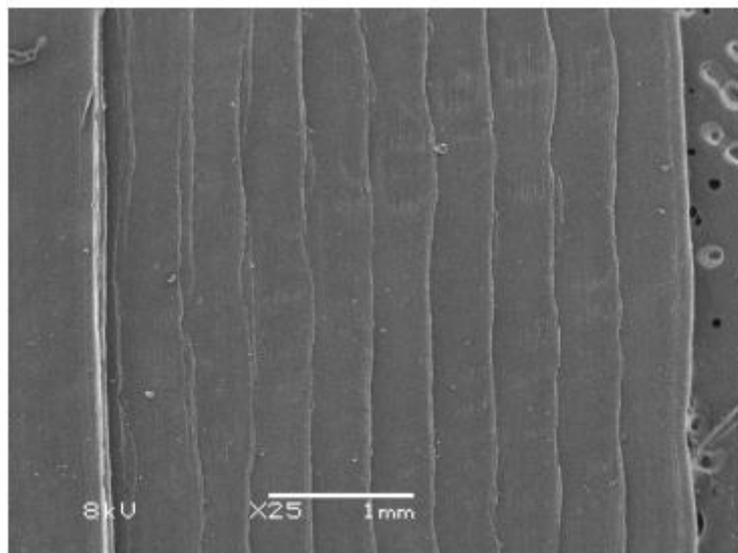


Figura 37

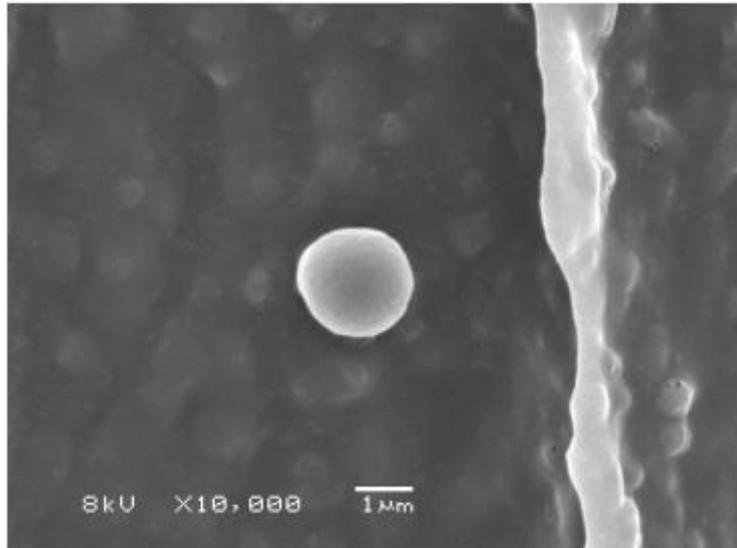


Figura 38

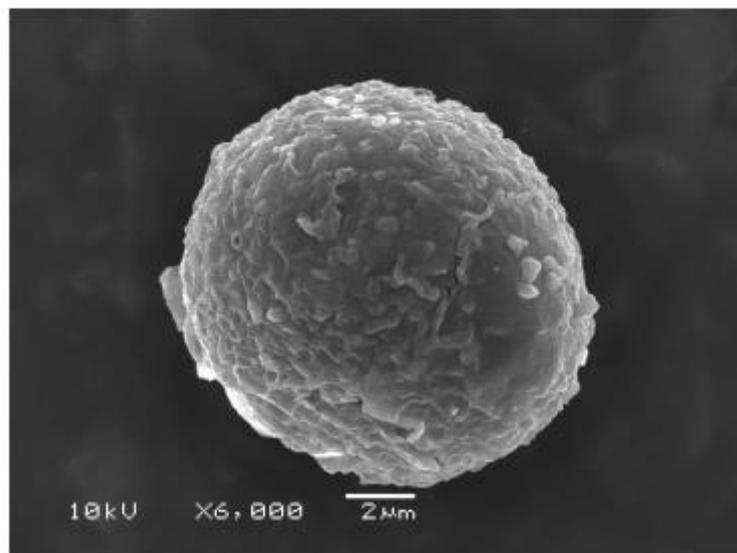


Figura 39

**Resumo****FILAMENTO POLIMÉRICO FUNCIONALIZADO, USO DO MESMO E  
PROCESSO DE MANUFATURA ADITIVA DE FABRICAÇÃO POR  
FILAMENTO FUNDIDO (FFF)**

A presente invenção descreve um filamento polimérico compreendendo microcápsulas com agente ativo em seu núcleo e seu uso em processo de manufatura aditiva de Fabricação por Filamento Fundido. A presente invenção se situa no campo de tecnologia de fabricação aditiva. Mais especificamente, na fabricação de objetos tridimensionais [3D] por fabricação aditiva, por exemplo por impressão 3D. Ainda mais especificamente, em materiais especialmente adaptados para fabricação aditiva.