

O EFEITO DO TRATAMENTO A PLASMA NO ÂNGULO DE MOLHABILIDADE DE AMOSTRAS CERÂMICAS A BASE DE SILICATOS PRODUZIDAS VIA DIGITAL LIGHT PROCESSING

Matheus Versão Carnieri

Bruna Hilzendeger Marcon

Instituto Carlos Chagas (Fiocruz) - Rua Professor Algacyr Munhoz Mader, 3775 - Cidade Industrial de Curitiba, Curitiba - PR, 81310-020
bruna.marcon@gmail.com

Alexandro Correa Dominguez

Instituto Carlos Chagas (Fiocruz) - Rua Professor Algacyr Munhoz Mader, 3775 - Cidade Industrial de Curitiba, Curitiba - PR, 81310-020
alejandro.correa@fiocruz.br

Marco Augusto Stimamiglio

Instituto Carlos Chagas (Fiocruz) - Rua Professor Algacyr Munhoz Mader, 3775 - Cidade Industrial de Curitiba, Curitiba - PR, 81310-020
mstima@hotmail.com

Euclides Alexandre Bernadelli

UTFPR - R. Dep. Heitor Alencar Furtado, 5000 - Cidade Industrial de Curitiba, Curitiba - PR, 81280-340
ebernadelli@utfpr.edu.br

Lucas Freitas Berti

UTFPR - R. Dep. Heitor Alencar Furtado, 5000 - Cidade Industrial de Curitiba, Curitiba - PR, 81280-340
lucasberti@utfpr.edu.br

Resumo. Este trabalho tem como objetivo a avaliação do ângulo de contato de amostras quadrangulares a base de Silicatos produzidos via manufatura aditiva do tipo DLP (Digital Light Processing) e tratadas por plasma de Ar-O₂ em um reator de plasma com fonte de radiofrequência indutivamente acoplada. As peças foram projetadas com paredes finas e no formato quadrado de 15x15 mm, com uma geometria que facilita o tratamento por plasma ao longo da superfície, de fácil fabricação e sem grande susceptibilidade a deformações geométricas e formação de trincas nas etapas de pós-processamento. Uma vez projetadas, as peças foram impressas via fotopolimerização em cuba, a partir de um polímero precursor cerâmico a base de sílica, que foram, em seguida, pirolizados em atmosfera de argônio por 1h a 1000°C para a remoção da parte orgânica do polímero e sinterização da parte cerâmica, e após esse tratamento térmico, as peças foram tratadas a plasma. Uma vez tratadas, foi realizada a medição do ângulo de contato, em comparação às amostras não tratadas. Os resultados de ângulo de contato realizados em uma amostra impressa indicaram que a hidrofiliabilidade (ângulo de molhamento) é fortemente afetada pelo processo, a mesma é diretamente ligada a capacidade de percolação de fluidos, sendo importante para aplicações de biocerâmicas, por fornecer as características necessárias para o transporte de fluidos corpóreos ao longo das cadeias de poros. Os ângulos de contato avaliados apresentaram uma forte tendência de redução após o tratamento de plasma, o que pode ser favorável em aplicações de biomateriais envolvendo o material estudado.

Palavras chave: Manufatura aditiva; Tratamento a plasma; Hidrofiliabilidade; Materiais cerâmicos; Fotopolimerização.

1. INTRODUÇÃO

As cerâmicas derivadas de polímeros (PDC – Polymer Derived Ceramics) vem sendo sintetizadas desde os anos 1960, possuindo excelentes propriedades de oxidação e resistência à fluência sob altas temperaturas (Mera *et al.* (2010)). Em sua composição principal, possuem uma determinada matriz cerâmica e precursores poliméricos líquidos que permitem a compatibilidade com técnicas da manufatura aditiva (AM), tornando o processo acessível de ser produzido em laboratório. Dentre as técnicas AM mais comuns envolvendo resinas, a fotopolimerização em cuba via LCD e DLP são

as mais utilizadas, onde precursores poliméricos combinados com cargas cerâmicas permitem a impressão de peças pré-cerâmicas. Tais peças são subsequentemente pós-processadas para a remoção dos polímeros e a obtenção das partes finais.

A fotopolimerização de materiais a base de silicatos, de peças produzidas via AM, não é amplamente estudada na literatura, apesar de já serem consolidados como PDC's e adequados a aplicações envolvendo biocompatibilidade (Yang et al. (2021)). Entretanto, graças ao desenvolvimento das tecnologias de manufatura aditiva, atualmente é possível a concepção de geometrias mais complexas e diversificadas, o que gera uma maior possibilidade de aplicação, fazendo com que novos estudos personalizados para a caracterização e testagem desses materiais sejam desenvolvidos.

Dentre as características interessantes de serem estudadas para o silicato presente nesse estudo (SiOC), está a melhora das propriedades superficiais de hidrofiliidade, por se tratar de um material poroso, com micro e macroporosidades controladas pelo processo de impressão. Dentro desse contexto, existem estudos na literatura (Kang, S. et al. (2022), Moriguchi et al. (2018), Lee et al. (2017)) que atestam uma influência positiva de tratamentos de superfície a plasma sobre a hidrofiliidade de materiais cerâmicos. Uma vez que o plasma, por ser composto de gases ionizados com características reacionais muito fortes, acaba afetando a composição química e a energia de superfície das peças, promovendo assim uma superfície tratada com características mais hidrofílicas (Ramkumar et al. (2017)).

Embora alguns mostrem a influência do plasma nas propriedades superficiais e biológicas de materiais cerâmicos conhecidos, tais como a Hidroxiapatita e a Zircônia, pouco foi explorado sobre o comportamento de molhabilidade de PDC's a base de silicatos. Com isto, o objetivo deste trabalho é avaliar o efeito do plasma de radiofrequência sob atmosfera controlada no ângulo de molhabilidade de peças cerâmicas produzidas via manufatura aditiva e compostas de SiOC.

2. METODOLOGIA

2.1 Fabricação de peças cerâmicas por fotopolimerização

Sobre as técnicas da manufatura aditiva para materiais cerâmicos (AM), em geral elas possibilitam a fabricação de geometrias mais complexas, a partir de designs de estruturas 3D geradas em softwares de concepção tridimensional. As peças são digitalmente fatiadas em camadas, para, em seguida, serem manufaturadas a partir desses fatiamentos, promovendo assim repetibilidade e precisão (Paula et al. (2019)).

Dentre as tecnologias mais utilizadas atualmente está a fotopolimerização por tecnologia DLP (*Digital Light Processing*). Nesse tipo de tecnologia, a luz UV/ feixe de laser tem um papel de solidificação de resinas fotoreativas líquidas, onde camada por camada, a peça vai ser formando por conta da projeção seletiva de luz. Essa cura é possível, pois a resina é armazenada em um tanque com base transparente, que serve de substrato para solidificação de cada camada. Na literatura, existem diversas publicações que utilizam das tecnologias de fotopolimerização para a construção de *scaffolds* cerâmicos com porosidade e geometrias controladas (Elsayed et al. (2020), Zeng et al. (2018), Li et al. (2021)). Sendo *scaffolds*, estruturas cerâmicas ordenadas que seguem algum tipo de preenchimento ao longo de sua estrutura, podendo ser estruturas complexas, com cadeias de macroporos seguindo um tipo de preenchimento específico, ou mais simplificadas, com formas constantes.

2.2 Debinding térmico

O pós-processamento das partes verdes pós-impressão é uma etapa de suma importância para grande parte das tecnologias de manufatura aditiva, afetando diretamente na rigidez das peças produzidas e no aparecimento de possíveis defeitos relacionados às faixas de temperatura apropriadas e taxas de aquecimento (Marsh et al. (2021)).

No caso das tecnologias de fotopolimerização, é necessária a execução do processo de *debinding* como pós-processamento. Esse processo consiste na pirólise do polímero presente na peça verde sob taxas de temperaturas controladas, afim de obter apenas a matriz cerâmica desejada. É uma etapa delicada, pois nela existe uma redução de volume considerável e com um possível surgimento de trincas (Liu et al. (2019)). Portanto, não é desejável que ocorra a pirólise com altas taxas de perda de massa dos monômeros poliméricos, podendo comprometer a integridade mecânica das peças como um todo, além do aparecimento de bolhas, poros e deformações (Chen et al. (2019)).

No artigo de Adam C. Marsh et al. (2021), um silicato de *Bioglass* (BG) é produzido através da técnica FFF (*Fused filament fabrication*), onde a remoção dos termoplásticos e elastômeros aconteceu por etapas. Na primeira etapa, uma baixa taxa de aquecimento foi utilizada para retardar a taxa de evaporação e evitar deformações macroestruturais iniciais. Em seguida, chegando em 500°C, essa taxa de aquecimento foi ainda mais reduzida (1°C/min) por ser a faixa de temperatura crítica para a remoção do *binder* polimérico. Chegando a 600 °C, apenas as fases inorgânicas de BG restaram, necessitando de sinterização, portanto, uma taxa de 2°C/min foi aplicada até 900°C e mantida sob essa temperatura por 120 minutos para finalizar o ciclo. Ao todo, as peças produzidas tiveram uma redução de volume na faixa de 30%, mas sem grandes deformações ou trincas aparentes. Outros estudos também utilizam de ciclos térmicos de *debinding* personalizados, focando em taxas de aquecimento lentas nos pontos críticos de evaporação dos termoplásticos (Feng et al. (2020), Kang, J. H. et al. (2022), Zeng et al. (2018), Wei et al. (2020)). Análises termogravimétricas (TGA) indicam as melhores faixas de temperatura de *debinding* para o material trabalhado.

2.3 Influência dos tratamentos a plasma

Tratamentos térmicos a plasma são amplamente utilizados na engenharia como processos de modificação de superfícies, tais mudanças ocorrem através de gases ionizados com características reacionais muito fortes. Essa reatividade dos gases faz com que colisões entre partículas energéticas ocorram, gerando íons com isso e sustentando assim a descarga elétrica através da aceleração de espécies carregadas (em grande maioria elétrons) (Michael A. Lieberman e Allan J. Lichtenberg (2005)). Ao todo, existem diversas fontes de plasma, mas as mais comuns no contexto de modificação de superfícies são essencialmente as fontes gasosas (Solouk et al. (2011)).

Dentro da área de fabricação de amostras cerâmicas para aplicações envolvendo biocompatibilidade, o maior enfoque dos tratamentos a plasma implica no aumento da hidrofiliabilidade das superfícies tratadas e no aumento da rugosidade, obtendo um aumento de área nas primeiras monocamadas da superfície de peças cerâmicas (Lee et al. (2017), Wang et al. (2018)). No artigo de Chang-Min Lee et al. (2017), *scaffolds* de HAp/Quitosana impressos pela tecnologia de extrusão FDM e com tamanho de poros em torno de 500 µm, foram tratados por um plasma a base de Oxigênio por um tempo de exposição total de 9 minutos. Um estudo de cultura de células pré-osteoblastos MC3T3-E1 foi realizado, atestando que as peças tratadas via plasma apresentaram células melhor aderidas e espalhadas ao longo da superfície. Além disso, uma maior proliferação celular também foi observada, sendo justificada pela inserção de grupos funcionais do Oxigênio na composição superficial das peças.

Dentro da utilização dos tratamentos a plasma com fontes do tipo gasosas, a utilização de diferentes composições de gases também acaba influenciando nas características de superfície. Dentre os gases mais comuns utilizados em tratamentos térmicos, estão: Oxigênio, Argônio e Nitrogênio. Em um estudo feito com o objetivo de comparar o efeito desses gases sobre as modificações físico-químicas de *scaffolds* de Zircônia 3Y-TZP (Kang, S. et al. (2022)), ficou comprovado uma diminuição do ângulo de contato e um aumento de energia de superfície para todas as composições testadas (O₂, N₂/Ar, N₂ e Ar), sem grandes mudanças de topografia. Além disso, os autores Sung-Um Kang et al também constataram que a incorporação de espécies quimicamente ativas (O₂, OH, H₂O₂, NO, OH), acaba auxiliando também na hidrofiliabilidade, por conta de uma maior interação energética com a superfície das amostras. Tais resultados foram melhor observados para a composição de N₂/Ar testada, obtendo ângulos de contato 22% menores do que as amostras de controle. Já em um estudo sobre características das descargas luminescentes do plasma com N₂, os resultados indicaram que a mistura de um gás molecular com um gás nobre quimicamente inerte, como o Argônio, Hélio e Neônio, podem modificar a cinética da descarga do plasma, obtendo com isso uma melhor performance biológica (Dyatko e Ionikh (2019)).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação das Amostras

A resina para a fotopolimerização, utilizada para a fabricação por DLP dos *scaffolds* do projeto consiste em uma mistura de um tipo de polímero pré-cerâmico, de cargas cerâmicas em pó, agentes fotoiniciadores/fotoabsorvedores e um solvente para a mistura. Os componentes da resina foram previamente estudados no artigo da Johanna Schmidt e Colombo (2018a), onde as proporções de cada componente específico foram exploradas mais a fundo e otimizadas para a obtenção de melhores amostras impressas.

Dentro deste contexto, o polímero pré-cerâmico utilizado foi o siloxano TEGO RC 711, que é um aditivo umectante dispersante aniônico, que é a base, que em conjunto com o fotoiniciador, torna o sistema fotopolimerizável, o mesmo foi gentilmente disponibilizado pelas empresas PARAFIX LTDA e VONKA LTDA para a UTFPR. Para a carga cerâmica em Sílica foi utilizado o Silres H44 em pó (*phenylmethyl polysiloxane*) fornecido pela POLISIL SILICONES, com excelente solubilidade para solventes orgânicos variados, de rápida cura na presença de catalisadores e excelente estabilidade térmica. O solvente utilizado para a mistura foi o Tolueno, adquirido da DSYSLAB, sendo de fácil acesso e adequado para aplicações com o H44. O fotoiniciador foi o Irgacure 819 (*Phenylbis (2,4,6-tri-methyl-benzoyl) phosphine oxide*) e o fotoabsorvedor foi a Erioglauцина A (C₃₇H₃₄Na₂N₂O₉S₃), também conhecida como *Brillant blue* FCF, um componente orgânico sintético solúvel em água e de alta absorbância. O fotoiniciador foi fornecido pela IGM Resins e o fotoabsorvedor foi adquirido da Sigma Aldrich. (Schmidt et al. 2018b)

Sobre o método de preparação da resina, primeiramente, o SILRES H44 é misturado na proporção 1:1 em massa com o solvente Tolueno. O processo é realizado em um agitador magnético com aquecimento da FISHERBRAND, de 120V, 60Hz e 5A, durante 2h e sob temperatura de 60°C.

Em seguida o TEGO RC 711 é adicionado à mistura sob a mesma quantidade em peso do SILRES H44. Para aumentar a taxa de fotopolimerização, são utilizados os agentes Omnirad 819 e Erioglauцина A (E133). O Omnirad é o fotoiniciador do processo, adicionado em 2 wt% em relação ao RC711. Já o E133 é o fotoabsorvedor de luz, adicionado em 0,75 wt% em relação ao polissiloxano H44. As relações de porcentagem dos componentes apresentados foram previamente estudadas e otimizadas no artigo de Johanna Schmidt et al. (2018b)

Por fim, o recipiente do sistema é isolado de luzes externas através de um invólucro de papel alumínio e os componentes são misturados durante 12h, sob temperatura de 60°C no agitador magnético.

3.2 Design e Fabricação

3.2.1 Modelização das amostras

Para a realização dos testes foi necessário a concepção de uma geometria de amostra seguindo as seguintes condições principais:

- **Corpo da amostra:** placa de dimensões 15x15 mm, com espessura de parede de 0,5mm, com o objetivo de maximizar o contato do plasma ao longo das superfícies quadradas, além de ter uma área superficial suficiente para a realização do ensaio de ângulo de contato;
- **Base da amostra:** base com paredes finas de 0,5 mm de espessura, 2 mm de altura e formato quadriculado, com o objetivo de isolar o corpo da amostra para o ensaio de pirólise e também de auxiliar a manter a forma e a planicidade das peças após a contração pelo *debinding* térmico, evitando grandes deformações e desvios geométricos;

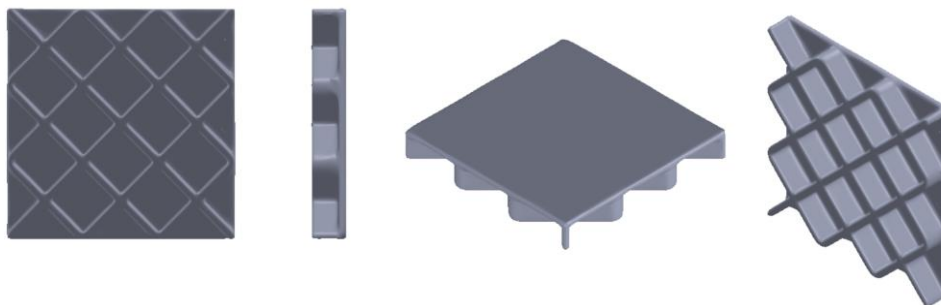


Figura 1. Geometria das amostras fabricadas.

3.2.2 Impressão 3D dos componentes cerâmicos

A peça apresentada na Figura 1 foi exportada em formato STL e carregada no software de fatiamento *CHITUBOX* V1.9.1. Neste software foi realizada a configuração dos parâmetros de impressão, com tempo de exposição de camadas de base de 15s, tempo de exposição do restante das camadas de 10s, distância de elevação de 5mm e velocidades de elevação/retração de 60mm/min e 40mm/min, respectivamente. Também possibilitando a pré-visualização de cada camada a ser fotopolimerizada.

Uma vez configurados os parâmetros de impressão, as amostras cerâmicas foram produzidas através da impressora 3D *ANYCUBIC*, modelo *Photon Ultra* e tecnologia do tipo DLP (*Digital Light Processing*), adquirido da empresa *SLIM 3D Impressoras*. Com fonte de emissão de luz Ultra Violeta (UV) e operando na faixa de luz visível, com comprimento de onda de 405 nm, velocidade de impressão de 50 mm/h e resolução no eixo Z de 10 μ m. A impressora possui uma projeção do tipo inversa, com um projetor DLP emitindo luz UV através de um filme FEP transparente. A resina fotossensitiva é então curada em camadas, sobre uma plataforma móvel (para o eixo Z). A Figura 2 abaixo mostra essa configuração de impressora DLP.

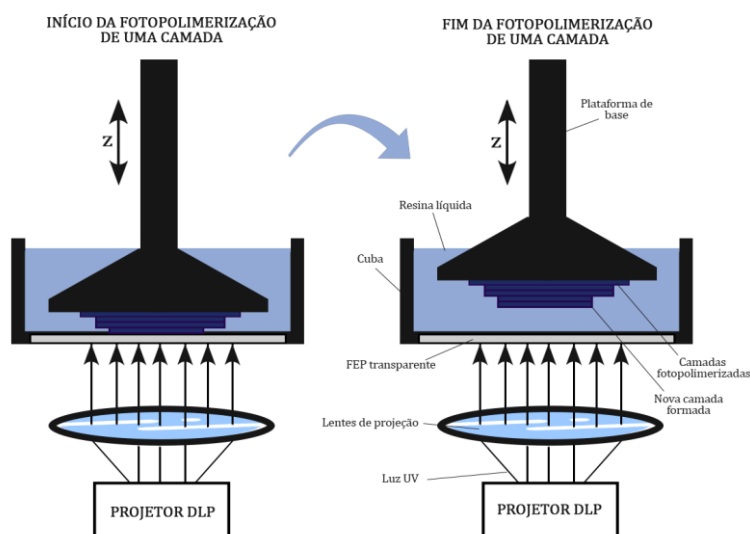


Figura 2. Esquematização de uma impressora de fotopolimerização DLP com eixo inverso (Fonte: Autoria própria).

Nesse tipo de tecnologia, a luz UV/ feixe de laser tem um papel de solidificação de resinas fotorreativas líquidas, onde camada por camada, a peça vai sendo formada por conta da projeção seletiva de luz. Essa cura é possível, pois a resina é armazenada em um tanque com base transparente, que serve de substrato para solidificação de cada camada

Concluído o processo na impressora 3D, as peças foram removidas da plataforma de impressão e levadas para a *Anycubic Wash & Cure 2.0*, configurada em sua função de limpeza, com o objetivo de remover quaisquer resíduos de resina não curada ao longo da superfície dos *scaffolds*.

3.2.3 Cura e Secagem

Após as etapas de limpeza, foi efetuada mais uma cura e a secagem das amostras recém impressas. Primeiramente, as peças foram colocadas em um mini forno fotopolimerizador durante 5 minutos, também através do aparelho *Wash & Cure 2.0*, mas em sua função de cura com uma luz UV trabalhando no comprimento de onda de 405 nm, onde um conjunto de lâmpadas emissoras de raios UV completa o processo de cura iniciado anteriormente com a fotopolimerização em cuba.

Em seguida, as estruturas já curadas são secadas em uma estufa para esterilização e secagem da *ETHIKTECHNOLOGY*, sob a temperatura de 60 °C e durante um tempo total de 24 h. Essa etapa tem como objetivo remover todos os traços do solvente de limpeza das superfícies e de completar o ciclo de preparação das amostras pré-cerâmicas, obtendo peças secas, sem resina sobressalente acumulada nas superfícies e prontas para a remoção dos monômeros de polímero na etapa subsequente de pirólise e sinterização.

3.2.4 Pirólise das amostras

O processo de *debinding* térmico, ou remoção dos componentes poliméricos das peças impressas foi realizado com taxas de aquecimento controladas de forma a manter uma contração homogênea da matriz cerâmica e evitar eventuais defeitos, tais como formação de trincas, poros e delaminação (Chen *et al.* (2019)). Para a determinação dessa faixa de temperaturas para o polímero pré-cerâmico utilizado, é necessária uma análise de variação de massa em função da temperatura para o mesmo. No artigo de Schmidt *et al.* (2018b), os autores realizaram uma análise termogravimétrica (TGA) do polissiloxano TEGO RC 711, do Silres H44, do Silres 601 e de uma combinação entre eles em proporção 5:5 em massa, utilizando para todos o Tolueno como solvente, e obtiveram que a faixa de temperaturas com maior influência na perda de massa do RC 711 ocorre entre 400 e 500°C, com zonas de temperaturas maiores (>600°C) e menores (<300°C) sofrendo menos impacto na perda de massa.

Em relação a transformação polímero para cerâmica, todo o processo é bem descrito na literatura (Mera *et al.* (2010)), com a reticulação térmica (*cross-linking*) do polímero pré-cerâmico ocorrendo até 400°C, seguido de uma decomposição típica do polímero na região de transição polímero/cerâmica entre 400-800°C através do processo de pirólise, obtendo uma matriz cerâmica amorfa. Em sequência, sob maiores temperaturas tem-se o início da cristalização da matriz cerâmica com o processo de sinterização. (+1100°C).

Levando em conta os fatores apresentados, foi estipulado para o projeto uma sequência de taxas de aquecimento a serem seguidas para o processo de pirólise das amostras, com taxas de aquecimento de 0,5 °C/min para as zonas de temperatura mais sensíveis para a evaporação dos monômeros poliméricos (400 °C a 500 °C) e taxas de 1,5°C/min e 5°C/min para as zonas de iniciais e finais de pirólise, com tempos de espera de 60 minutos para 380°C, 500°C e 1000°C. As configurações de *debinding* estão apresentadas na Figura 3 a seguir. Os testes foram executados em um forno tubular *JUNG* de potência 7kW, temperatura máxima de 1200°C e modelo 0412.

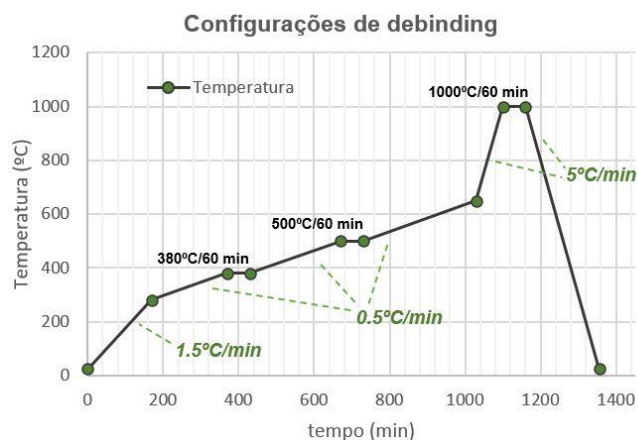


Figura 3. Configurações de *debinding* para o forno tubular de pirólise.

3.2.5 Tratamento a plasma

Conforme apresentado na Figura 5, o reator de plasma utilizado é constituído de um tubo de quartzo de 1000 mm de comprimento, 36 mm de diâmetro interno e 2 mm de espessura de parede. O controle do fluxo de gases é realizado por fluxímetros para cada gás (marca *Edwards*, modelo 825 MFC). Já na saída, encontra-se uma válvula conectada a uma bomba de vácuo a seco (*Agilent Technologies*, modelo IDP-15). O reator possui uma fonte de radiofrequência indutivamente acoplada com frequência de 13,56 MHz (marca *Tokyo Hi-Power*, modelo RF-300) e uma caixa de acoplamento modelo MB-300, para a geração do plasma.

Os *scaffolds* cerâmicos foram colocados em um suporte de teflon dentro do reator de plasma e em seguida ocorreu a abertura de plasma para a realização dos tratamentos, os quais foram realizados com as seguintes configurações: Potência de 100 W; Pressão de trabalho da câmara 0,5 Torr; Tempo de ensaio com duração de 10 minutos; Temperatura variou de 25 °C a 35 °C; Distância da amostra da descarga de 50 mm, sendo que nessa distância as amostras foram tratadas na pós-descarga próxima e; fluxo de gases de 90% Ar e 10% O₂, totalizando um fluxo total de 50 cm³/min. As configurações adotadas foram estabelecidas com base no trabalho de Bernadelli et al. (2011).

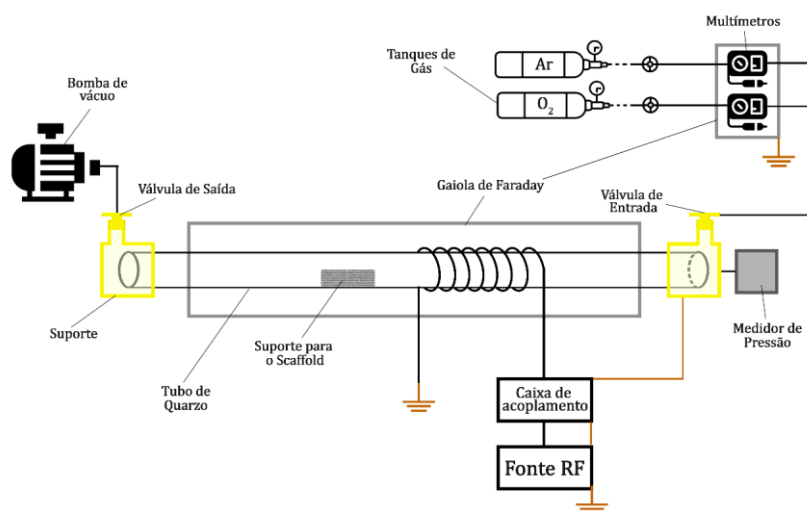


Figura 4. Representação esquemática do reator a plasma RF (Fonte: Autoria própria).

3.3 Medições e caracterizações

3.3.1 Ensaios de Ângulo de contato

Para os ensaios realizados, foi utilizado um dispositivo construído especialmente para o projeto, com peças impressas 3D, de altura ajustável e de iluminação fixa. O dispositivo (Figura 5) serviu como suporte para as amostras impressas e tratadas, fornecendo, através de um foco de luz do tipo IP20 de 7W, o contraste necessário para a medição do ângulo de contato logo após os tratamentos térmicos a plasma. Em relação a execução dos ensaios, as amostras foram colocadas em uma plataforma no centro do suporte, em uma altura pré-definida e fixa ajustada para a câmera de um celular. Em seguida, uma micropipeta *Fisherbrand Elite*, de capacidade de 2-20µL, foi utilizada para a deposição de 20 µL de água sobre a superfície das amostras, sendo colocada dentro do aparato através de um furo ajustado para a mesma. As medições dos ângulos foram realizadas com o auxílio do software *SolidWorks*, utilizando a função “*Sketch Picture*”, onde os ângulos na parte esquerda e na parte direita das gotas foram medidos, a partir de retas de referência.

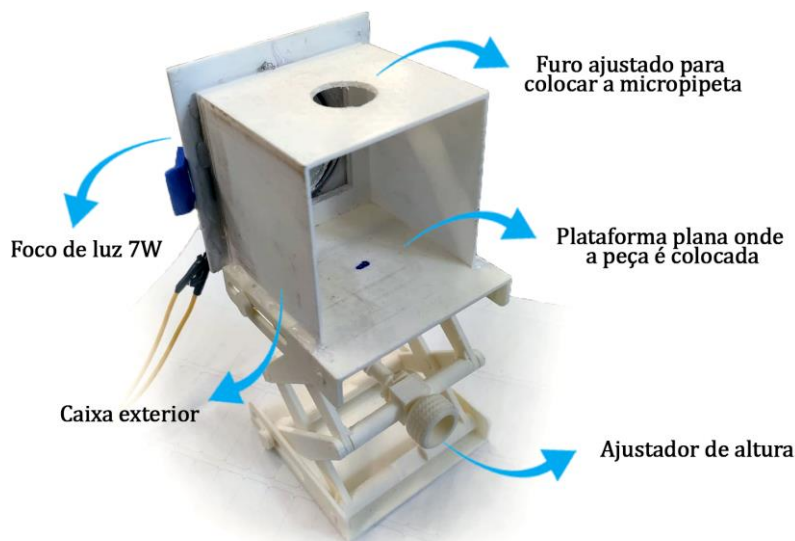


Figura 5 - Aparato de medição de ângulo de contato (Fonte: Autoria própria).

Experimentalmente, foram fabricadas dez peças seguindo o design apresentado na seção 3.2.1. Todas as peças foram primeiramente submetidas a um teste inicial de ângulo de contato, antes do tratamento a plasma. Em seguida, foram colocadas em uma estufa de secagem a 60 graus por um período de 24 h, para serem subsequentemente tratadas a plasma sob condições durante um período de 15 minutos. Por fim, novos ensaios de ângulo de contato foram realizados para cada uma das amostras tratadas.

3.3.2 Caracterização de contração

A caracterização do comportamento de contração das amostras com a evaporação dos monômeros poliméricos durante o processo de pirólise foi realizada com o objetivo de fornecer uma primeira base para os resultados de hidrofiliicidade, relacionando a questão da homogeneidade da contração das amostras e, também, da observação de possíveis defeitos, tais como: trincas, bolhas, e variações geométricas importantes.

Para a realização dessa análise comparativa, todas as amostras foram pesadas em uma balança analítica da marca *ECLIPSE*, de legibilidade de 0,0001g, após as etapas de impressão e pirólise das mesmas. Dessa forma, é possível calcular a variação percentual de massas ao longo dos processos e obter um fator indicativo para a contração de volume das peças. A Equação 1 abaixo demonstra como é feito esse cálculo, sendo *map* a massa das amostras antes da pirólise e *mdp* a massa das mesmas depois da pirólise.

Equação 1. Cálculo de variação percentual entre massas das amostras antes e após a pirólise.

$$\text{Variação percentual de massas} = \frac{(\text{map} - \text{mdp})}{\text{mdp}} \cdot 100 \quad (1)$$

4. RESULTADOS

A Figura 6 mostra a evolução das peças ao longo das etapas do processo. Desde o modelo CAD exportado para o software de fatiamento até a amostra cerâmica final em SiOC. Ao todo, as amostras mantiveram suas formas quadrangulares, sem grandes variações de proporção em relação às suas dimensões principais (Comprimento e Largura). Entretanto, dentro dos quadrângulos da parte da base, um pouco de resina ainda se manteve acumulada, mesmo após as etapas de limpeza, prejudicando um pouco a qualidade de forma final da peça pirolizada e criando pequenos pontos de deformação não homogêneos entre amostras. De todo jeito, as superfícies de interesse para o projeto se mantiveram relativamente planas, permanecendo adequadas para serem testadas nos ensaios de ângulo de contato.

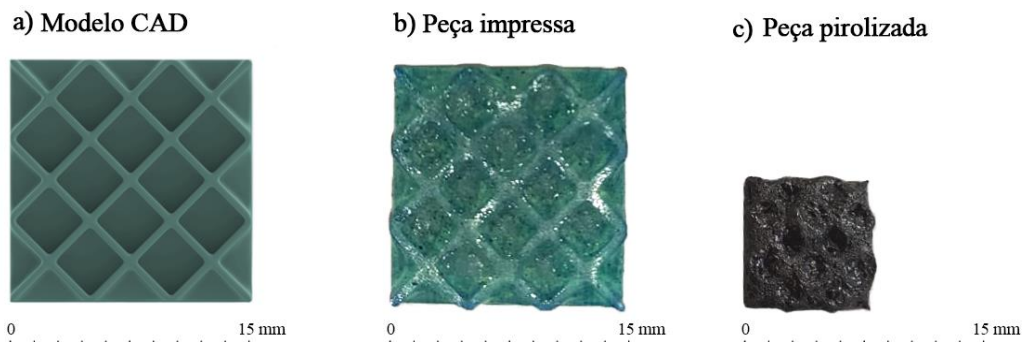


Figura 6 - Histórico de fabricação: a) modelo CAD; b) Peça recém impressa; c) Peça cerâmica final.

Para caracterizar a contração de volume que as peças sofreram, tem-se a Tabela 1, fornecendo uma relação de massas medidas antes e após o processo de pirólise. As amostras pirolizadas apresentaram um alto grau de densificação, com uma grande redução de volume. O valor médio de variação percentual entre massas ficou em 244,56 %, com o valor máximo de contração chegando a 286%. Tal resultado entra dentro do esperado por conta das proporções dos componentes da resina, onde a quantidade de matriz cerâmica Silres H44 utilizada representa cerca de 1/3 do valor total de material utilizado. Entretanto, a variação de volume ainda acaba sendo um fator importante para a não-homogeneidade entre amostras, visto que as pequenas deformações observadas estão vinculadas a contrações não-homogêneas, sendo estas mais evidentes para a base das amostras. Em segundo plano, analisando visualmente as superfícies do corpo das amostras, as mesmas não apresentaram grandes bolhas, trincas ou marcas provenientes da pirólise, apesar da alta contração volumétrica observada durante o processo.

Tabela 1. Caracterização da variação de volume das peças, em relação a suas massas.

Amostras	Massa pré-pirólise (g)	Massa pós-pirólise (g)	Variação (%)	Amostras	Massa pré-pirólise (g)	Massa pós-pirólise (g)	Variação (%)
1	0,4766	0,1405	239,2	6	0,4825	0,1418	240,3
2	0,4412	0,1338	229,7	7	0,4967	0,1438	245,4
3	0,4958	0,1400	254,1	8	0,4733	0,1433	230,3
4	0,4964	0,1286	286	9	0,4726	0,1468	221,9
5	0,4927	0,1403	251,2	10	0,4858	0,1398	247,5

Uma vez caracterizadas geometricamente as peças, os testes de ângulo de contato foram realizados. A Figura 7 ilustra o antes e depois de um tratamento a plasma, para um mesmo volume de água depositado na superfície de uma das amostras. Enquanto a Tabela 2 explicita os valores de ângulo de contato (ângulos esquerdo e direito) que foram obtidos antes dos tratamentos a plasma.

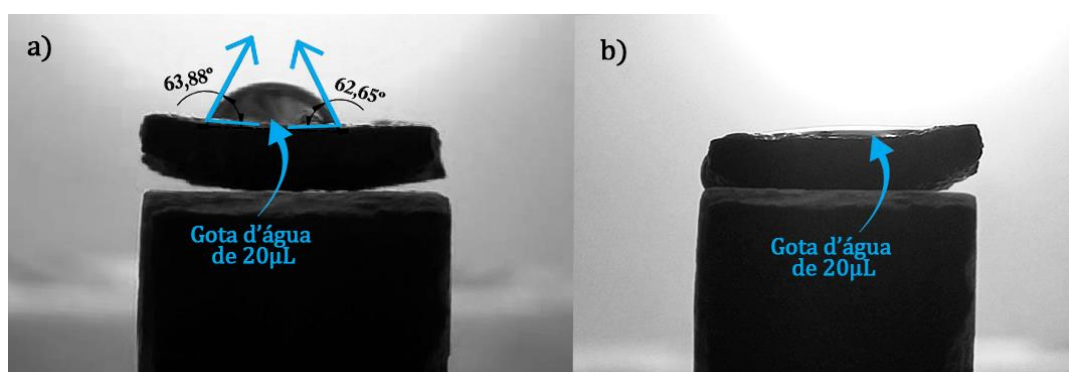


Figura 7. Medição do ângulo de contato antes do tratamento a plasma (a) e após o tratamento a plasma (b).

Tabela 2 - Valores de ângulos de entrada e de saída para as peças antes de serem tratadas a plasma.

Amostras	Ângulo lado esquerdo da gota (°)	Ângulo lado direito da gota (°)	Amostras	Ângulo lado esquerdo da gota (°)	Ângulo lado direito da gota (°)
1	67,49	64,8	6	64,27	64,57
2	69,92	65,21	7	67,62	66,05
3	69,08	64,54	8	68,33	64,96
4	67,88	64,37	9	69,33	64,86

5	63,88	62,65	10	67,08	66,77
---	-------	-------	----	-------	-------

Tendo em vista o que foi apresentado na seção 2.3, sobre a influência dos tratamentos térmicos a plasma sobre propriedades de superfície, tem-se que a caracterização da hidrofiliabilidade de uma superfície pode ser realizada seguindo quatro categorias principais identificadas na literatura (Samanta et al. (2020)): Superhidrofóbico, hidrofóbico, hidrofílico e superhidrofílico. A filtragem das categorias é baseada nos resultados de medição de ângulos de contato.

Apesar da variação de massa considerável das amostras pós-pirólise, os ângulos de contato medidos nessas peças se mostraram bem próximos entre si (Tabela 2). Com uma média de 67,49° para os ângulos do lado esquerdo das gotas e de 64,88° para o lado direito, com desvios padrão de 2,01 e 1,08, respectivamente. Tais resultados indicam que as superfícies cerâmicas sem tratamento podem ser caracterizadas como hidrofílicas ($10^\circ < \theta < 90^\circ$), entretanto não apresentaram uma afinidade excepcional com as gotas depositadas.

Já sobre a medição dos ângulos de contato após os tratamentos a plasma, tem-se que para as dez peças fabricadas, o ganho em molhabilidade foi tão grande que impossibilitou uma medida dos ângulos de contato de forma precisa. Como pode-se observar na Figura 7, para um mesmo volume depositado na superfície dos *scaffolds*, a gota d'água se mostra completamente aplainada, o que caracteriza as superfícies cerâmicas tratadas como superhidrofílicas ($0^\circ < \theta < 10^\circ$). Dentre o que foi possível de ser medido, valores máximos de 8.15° e 9.43° (partes esquerda e direita da gota, respectivamente) foram obtidos para a amostra 7 tratada. Já para as outras amostras, são estimados valores ainda menores, em torno de 5°.

Tais resultados obtidos após os tratamentos implicam que as amostras partiram de características superficiais hidrofílicas para características superhidrofílicas, após somente 10 minutos de tratamento a plasma. Obtém-se também que o ganho percentual mínimo em hidrofiliabilidade foi de 577,41%, calculando a partir do valor de ângulo máximo medido para as peças tratadas (9.43°) e ângulo mínimo para as não tratadas (63.88°).

Observam-se resultados de hidrofiliabilidade similares no artigo de Yu Moriguchi et al. (2018), onde os autores partem para uma análise mais biológica, utilizando *scaffolds* de hidroxiapatita e plasma de baixa pressão DBD (*Dielectric barrier discharge*) sob atmosfera de oxigênio. Foram obtidas superfícies muito próximas da superhidrofiliabilidade, com ângulos de contato diminuindo de 74° para 13°, após tratamentos de 5 minutos de duração. As peças apresentaram um ganho de energia de superfície considerável após os tratamentos, melhorando também determinadas propriedades biológicas por conta disso. Apesar dos parâmetros materiais, de fabricação e de tratamento desiguais, os resultados obtidos para Yu Moriguchi se mostram em acordo ao que foi obtido para este projeto, indicando a possibilidade de exploração de características biológicas também para *scaffolds* SiOC.

Relacionando os resultados obtidos no artigo de Sung-Un Kang et al. (2022), acredita-se que a composição da atmosfera de plasma utilizada para este projeto possa ter sido de grande influência para a diminuição dos ângulos de molhabilidade. Os autores atestam que a presença do oxigênio esteja relacionada a uma maior interação energética com os *scaffolds* cerâmicos, visto que as amostras tratadas tiveram um ganho considerável de energia de superfície, juntamente com um aumento de radicais livres de oxigênio. Dentro do que foi testado no artigo de Sung-Un, a inserção de gases mais reativos (Oxigênio, Nitrogênio) em uma atmosfera de um gás nobre (Argônio) possibilitam a produção de espécies quimicamente ativas, que interagem bem com as superfícies cerâmicas.

5. CONCLUSÕES

Conclui-se que para estruturas cerâmicas a base de silicatos (SiOC), a hidrofiliabilidade é diretamente afetada pelo tratamento de superfície a plasma de Argônio/Oxigênio, mesmo com ensaios de curta duração (10 minutos), o que gera superfícies superhidrofílicas. Tais resultados são iniciais, mas promissores, podendo ser mais aprofundados através de um controle melhor da homogeneidade entre amostras e através de uma maior quantidade de peças fabricadas e testadas.

Além disso, compreende-se que muito ainda pode ser explorado com os tratamentos a plasma, sendo este projeto apenas uma introdução às possibilidades de trabalho, com diversos parâmetros de processo capazes de influenciar nas propriedades hidrofílicas das peças, tais como: os tipos de gases utilizados; a proporção/volume de gases; o tempo de ensaio e; a potência aplicada. Dentro do que foi visto na literatura de tratamentos a plasma, os ganhos de molhabilidade alcançados para o projeto se mostraram compatíveis aos de outros materiais cerâmicos testados para aplicações biológicas, indicando boas perspectivas para a realização de testes de biocompatibilidade.

O trabalho apresentado teve seu enfoque em geometrias simples e constantes, de forma a fornecer uma referência para trabalhos futuros que utilizem formas mais complexas, com macroporosidades ordenadas. Uma vez que, a cadeia de poros atua como um facilitador para a infiltração de líquidos, podendo fornecer, em teoria, resultados ainda melhores com os tratamentos a plasma. Por fim, pensando na fabricação destes novos modelos geométricos complexos, as tecnologias da manufatura aditiva por fotopolimerização utilizadas neste projeto ainda se mostrariam adequadas, tendo em vista o que já foi feito e explorado na literatura com elas. (Liu et al. (2019), Kang, J. H. et al. (2022))

6. REFERÊNCIAS

- BERNADELLI, E.; BELMONTE, T.; DUDAY, D.; FRACHE, G. Interaction Mechanisms Between Ar – O₂ Post-Discharge and Stearic Acid I : , , n. July 2015, 2011.
- CHEN, Z.; LI, Z.; LI, J.; et al. Journal of the European Ceramic Society 3D printing of ceramics : A review. , v. 39, n. November 2018, p. 661–687, 2019.

DYATKO, N. A.; IONIKH, Y. Z. Influence of Nitrogen Admixture on Plasma Characteristics in a dc Argon Glow Discharge and in Afterglow. , 2019.

ELSAIED, H.; PICICCO, M.; FERRONI, L.; et al. Novel bioceramics from digital light processing of calcite/acrylate blends and low temperature pyrolysis. **Ceramics International**, v. 46, n. 10, p. 17140–17145, 2020. Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.277>>. .

FENG, C.; ZHANG, K.; HE, R.; et al. Additive manufacturing of hydroxyapatite bioceramic.pdf. , v. 9, n. 3, p. 360–373, 2020.

KANG, J. H.; SAKTHIABIRAMI, K.; JANG, K. J.; et al. Mechanical and biological evaluation of lattice structured hydroxyapatite scaffolds produced via stereolithography additive manufacturing. **Materials and Design**, v. 214, p. 110372, 2022. The Authors. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.110372>>. .

KANG, S.; KIM, C.; KIM, H.; YOON, Y.; KIM, Y. Effect of the Plasma Gas Type on the Surface Characteristics of 3Y-TZP Ceramic. , 2022.

LEE, C.; YANG, S.; JUNG, S.; KIM, B. Oxygen Plasma Treatment on 3D-Printed Chitosan / Gelatin / Hydroxyapatite Scaffolds for Bone Tissue Engineering. , p. 2747–2750, 2017.

LI, X.; ZHANG, H.; SHEN, Y.; et al. Fabrication of porous β -TCP/58S bioglass scaffolds via top-down DLP printing with high solid loading ceramic-resin slurry. **Materials Chemistry and Physics**, v. 267, n. March, p. 124587, 2021. Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124587>>. .

LIU, Z.; LIANG, H.; SHI, T.; et al. Additive manufacturing of hydroxyapatite bone scaffolds via digital light processing and in vitro compatibility. **Ceramics International**, v. 45, n. 8, p. 11079–11086, 2019. Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.02.195>>. .

MARSH, A. C.; ZHANG, Y.; POLI, L.; et al. 3D printed bioactive and antibacterial silicate glass-ceramic scaffold by fused filament fabrication. **Materials Science and Engineering C**, v. 118, n. July 2020, p. 111516, 2021. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111516>>. .

MERA, G.; RIEDEL, R.; SORARU, G. D. Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics. , v. 1837, p. 1805–1837, 2010.

MICHAEL A. LIEBERMAN AND ALLAN J. LICHTENBERG. **Principles of Plasma Discharges and Materials Processing**. second edi ed. New Jersey: Wiley-Interscience, 2005.

MORIGUCHI, Y.; LEE, D.; CHIJIMATSU, R.; et al. Impact of non-thermal plasma surface modification on porous calcium hydroxyapatite ceramics for bone regeneration. , p. 1–18, 2018.

PAULA, A.; MADRID, M.; PAOLA, A.; VRECH, S. M.; SANCHEZ, M. A. Materials Science & Engineering C Advances in additive manufacturing for bone tissue engineering scaffolds. **Materials Science & Engineering C**, v. 100, n. March, p. 631–644, 2019. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.03.037>>. .

RAMKUMAR, M. C.; PANDIYARAJ, K. N.; KUMAR, A. A.; et al. Surface & Coatings Technology Atmospheric pressure non-thermal plasma assisted polymerization of poly (ethylene glycol) methylether methacrylate (PEGMA) on low density polyethylene (LDPE) films for enhancement of biocompatibility. **Surface & Coatings Technology**, v. 329, n. April, p. 55–67, 2017. Elsevier. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.09.020>>. .

SAMANTA, A.; WANG, Q.; SINGH, G.; et al. Nanosecond pulsed laser processing turns engineering metal alloys antireflective and superwicking. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 54, n. January, p. 28–37, 2020. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.02.029>>. .

SCHMIDT, J.; ALTUN, A. A.; SCHWENTENWEIN, M.; et al. Digital light processing of ceramic components from polysiloxanes. (K. G., Org.)**Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 1, p. 57–66, 2018b. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85044573413&doi=10.3390%2Fma11040515&partnerID=40&md5=311cfc2a665f9df19edda7dc5aa7ad7c>>. .

SCHMIDT, J.; COLOMBO, P. Digital light processing of ceramic components from polysiloxanes. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 1, p. 57–66, 2018a. Elsevier. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.07.033>>. .

SOLOUK, A.; COUSINS, B. G.; MIRZADEH, H.; SEIFALIAN, A. M. Application of plasma surface modification techniques to improve hemocompatibility of vascular grafts : .

WANG, S.; DENG, Y.; YANG, L.; SHI, X.; YANG, W. Enhanced antibacterial property and osteo- differentiation activity on plasma treated porous polyetheretherketone with hierarchical micro /. **Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition**, v. 5063, n. January, p. 0–1, 2018. Taylor & Francis. Disponível em: <<http://doi.org/10.1080/09205063.2018.1425181>>. .

WEI, Y.; ZHAO, D.; CAO, Q.; et al. Stereolithography-Based Additive Manufacturing of High-Performance Osteoinductive Calcium Phosphate Ceramics by a Digital Light-Processing System. **ACS Biomaterials Science and Engineering**, v. 6, n. 3, p. 1787–1797, 2020.

YANG, Y.; KULKARNI, A.; SORARU, G. D.; PEARCE, J. M.; MOTTA, A. 3d printed sioc(N) ceramic scaffolds for bone tissue regeneration: Improved osteogenic differentiation of human bone marrow-derived mesenchymal stem cells. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 22, n. 24, 2021.

ZENG, Y.; YAN, Y.; YAN, H.; et al. 3D printing of hydroxyapatite scaffolds with good mechanical and biocompatible properties by digital light processing. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 9, p. 6291–6301, 2018.