



Estudo da Degradação de Peças Produzidas por FDM

Mestrado em Engenharia Mecânica – Produção Industrial

Stefanie Gomes Ferreira

Leiria, Abril de 2020



Estudo da Degradação de Peças Produzidas por FDM

Mestrado em Engenharia Mecânica – Produção Industrial

Stefanie Gomes Ferreira

Trabalho de Projeto realizado sob a orientação do Professor Henrique De Amorim Almeida, e do Professor Mário António Simões Correia, ambos Professores da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Leiria.

Leiria, Abril de 2020

Originalidade e Direitos de Autor

O presente relatório de projeto é original, elaborado unicamente para este fim, tendo sido devidamente citados todos os autores cujos estudos e publicações contribuíram para o elaborar.

Reproduções parciais deste documento serão autorizadas na condição de que seja mencionada a Autora e feita referência ao ciclo de estudos no âmbito do qual a mesma foi realizado, a saber, Curso de Mestrado em Engenharia Mecânica – Produção Industrial, no ano letivo 2019/2020, da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Leiria, Portugal, e, bem assim, à data das provas públicas que visaram a avaliação destes trabalhos.

Dedicatória

A todos os que acreditaram em mim e me deram força ao longo desta jornada.

Agradecimentos

A elaboração do presente projeto contou com o apoio de várias pessoas, as quais estarei eternamente grata.

Primeiramente, agradeço aos meus professores orientadores, Professor Henrique Almeida e Professor Mário Correia, pela disponibilidade, sentido crítico e colaboração para resolução de dúvidas e problemas decorrentes ao longo dos meses.

A componente laboratorial deste projeto contou também com ajuda da Professora Fátima Barreiros, do Professor Joel Vasco e do Professor Carlos Neves, pelo que, presto o meu agradecimento, bem como às técnicas Engenheira Fernanda Carvalho e Engenheira Maria Rodrigues, que foram muito prestáveis e flexíveis comigo, mostrando sempre disponibilidade para me ajudar a encontrar soluções.

Para além da coragem dada pelos meus pais, existiu outra pessoa a quem gostaria de deixar uma palavra de agradecimento muito especial com bastante carinho, por todo o apoio e disponibilidade, a minha amiga Telma Ruivo que demonstrou com um companheirismo inigualável.

Agradeço também aos meus colegas Ricardo Silva e Ricardo Carreira pela ajuda na fase final.

Sozinhos não somos nada, e eu estou muito grata por tudo o que fizeram por mim.

Resumo

A fabricação aditiva é uma tecnologia que permite a produção de peças diretamente a partir de um modelo 3D desenhado previamente em ambiente virtual, sem a necessidade de muitos processos intermédios. Alguns destes processos de fabrico já atingiram maturidade, contudo nos últimos anos tornou-se de fácil acesso com o surgimento de impressoras mais baratas e de menor dimensão, tornando-as de utilização mais abrangente e democrática. Existem muitos materiais disponíveis, o que concede alguma versatilidade nas aplicações desta tecnologia. Este tipo de tecnologia tem uma série de parâmetros que podem ser alterados pelo utilizador e influenciar o produto final especialmente no que concerne a comportamento mecânico do componente produzido. No entanto, existem outros fatores que poderão afetar também o comportamento e propriedades mecânicas, sendo um deles a degradação ao longo do tempo, especialmente quando em interação com determinado meio específico.

Este projeto apresenta um estudo das propriedades mecânicas de peças produzidas por FDM em PLA e ABS, ao imergi-las nos meios NaOH e PBS, durante um período de trinta dias, caracterizando as mesmas através de ensaios mecânicos de tração, flexão e DSC. Com base nos resultados obtidos evidenciou-se que a degradação de polímeros por hidrólise através dos meios NaOH e PBS pode ser relevante para as propriedades mecânicas, ainda que em pequenas concentrações. Foi possível verificar que o banho NaOH impõe uma degradação maior no ABS e conseqüentemente nas propriedades mecânicas do mesmo. Já no caso do banho de PBS a maior degradação foi verificada nas amostras de PLA.

Palavras-chave: ABS, PLA, FDM, Degradação, Polímeros, Impressão 3D

Abstract

Additive manufacturing is a technology that allows the production of parts directly from a 3D model previously designed in a virtual environment, without the need for many intermediate processes. Some of these manufacturing processes have already reached maturity, however in recent years it has become easily accessible with the appearance of cheaper and smaller printers, making them more widely used and more democratic. There are many materials available, which gives some versatility in the applications of this technology. This type of technology has a series of parameters that can be changed by the user and influence the final product, especially regarding to the mechanical behaviour of the produced component. However, there are other factors that may also affect mechanical behaviour and properties, one of which is degradation over time, especially when interacting with a specific medium.

This project presents a study of the mechanical properties of parts produced by FDM in PLA and ABS, by immersing them in NaOH and PBS solution, during a period of thirty days, characterizing them through mechanical tests of traction, flexion and DSC. Based on the results obtained, it was shown that the degradation of polymers by hydrolysis using NaOH and PBS solution may be relevant to the mechanical properties, even in small concentrations. It was possible to verify that the NaOH solution causes a bigger degradation in ABS samples and, consequently, in its mechanical properties. In the case of PBS solution, the biggest degradation was verified in the PLA samples.

Keywords: ABS, PLA, FDM, Degradation, Polymers, 3D Printing

Índice

Originalidade e Direitos de Autor.....	iii
Dedicatória.....	iv
Agradecimentos	v
Resumo	vi
Abstract.....	vii
Lista de Figuras	x
Lista de tabelas	xii
Lista de siglas e acrónimos	xiii
1. Introdução.....	1
1.1. Estrutura do trabalho de projeto.....	3
2. Revisão Bibliográfica	4
2.1. Processo de Fabrico Aditivo	4
2.1.1. Perspetiva Histórica.....	4
2.1.2. Vantagens e Desvantagens de Processos de Fabrico Aditivo	7
2.1.3. Exemplos e Aplicações de Processos de Fabrico Aditivo.....	10
2.1.4. Etapas do Processo da Fabricação Aditiva.....	13
2.1.5. Especificações CAD e de Software.....	18
2.2. Processo de Modelação por Deposição de Material Fundido (FDM).....	21
2.2.1. Funcionamento Geral	21
2.2.2. Sistemas Industriais de FDM e Sistemas Desktop	22
2.2.3. Bicos de Extrusão.....	23
2.2.4. Materiais utilizados no processo FDM.....	25
2.2.5. Parâmetros de fabricação	27
2.2.6. Influência de alguns parâmetros.....	29
2.3. Materiais Poliméricos: ABS e PLA.....	30
2.3.1. Conceitos fundamentais	30
2.3.2. PLA	32
2.3.3. ABS	35
2.3.4. Comparação PLA e ABS.....	38
2.4. Degradação de polímeros.....	39
2.5. Objetivos deste trabalho de projeto.....	41
3. Materiais e Métodos	42

3.1. Metodologia experimental	42
3.2. Geometria das amostras.....	42
3.3. Material extrudido.....	45
3.3.1. ABS e PLA	45
3.3.2. Parâmetros utilizados.....	45
3.4. Banhos de degradação.....	46
3.5. Equipamentos	47
3.5.1. Equipamento de FDM	47
3.5.2. Estufas	48
3.5.3. Máquina de ensaios universais	50
3.5.4. DSC	56
4. Análise de resultados	58
4.1. Ensaio de tração.....	58
4.2. Ensaio de flexão	63
4.3. Ensaio DSC.....	66
4.4. Influência do tempo de exposição nas propriedades mecânicas e térmicas	70
5. Conclusões e Trabalhos Futuros	72
6. Bibliografia.....	73
Anexo A: Ficha técnica do PLA	77
Anexo B: Ficha técnica do ABS.....	78
Anexo C: Parâmetros utilizados.....	80
Anexo D: Curvas tensão deformação – Ensaio tração	85
Anexo E: Curvas tensão deformação – Ensaio flexão	98
Anexo F: Resultados do ensaio DSC	109

Lista de Figuras

Figura 1 Previsão de Mercado.....	6
Figura 2 Aplicações da fabricação aditiva por parte das empresas (Sculpteo, 2018).....	12
Figura 3 Benefícios apontados pelas empresas desde que começaram a utiliza Fabricação Aditiva (Sculpteo, 2018)	13
Figura 4 Etapas do Processo de Fabricação Aditiva	14
Figura 5 Efeito Escada (Snahunshu Sikder, 2014).....	16
Figura 6 Exemplo de defeito devido a orientação de peça (B. Redwood, 2017).....	17
Figura 7 Anisotropia característica de peças impressas em impressas FDM (B. Redwood, 2017).....	17
Figura 8 Etapas da Impressão 3D.....	18
Figura 9 Modelo CAD fatiado (VOLPATO, et al., 2007).....	19
Figura 10 Esquema de Funcionamento de FDM (FDM – Fused Deposition Modeling (or FFF, PJP, LPD), 2017)	21
Figura 11 Máquina com um bico extrusor (Varotsis, 2017)	23
Figura 12 Materiais utilizados em FDM (Varotsis, 2017)	25
Figura 13 Parâmetros de construção (VOLPATO, et al., 2007).....	28
Figura 14 Formas Enantioméricas do PLA (Madhavan Nampoothiri et al., 2010).....	33
Figura 15 Perfil do material PLA (Alkaios Bournias Varotsis, 2017)	35
Figura 16 Resumo do Processo de Obtenção do ABS (Wiebeck & Harada, 2005)	36
Figura 17 Representação Gráfica da Estrutura Química do Copolímero ABS (Wiebeck & Harada, 2005)	36
Figura 18 Perfil do material ABS (Alkaios Bournias Varotsis, 2017)	37
Figura 19 Metodologia Experimental	42
Figura 20 Geometria do corpo de prova - Ensaio Tração	43
Figura 21 Geometria do corpo de prova - Ensaio Flexão.....	43
Figura 22 Geometria do corpo de prova - Ensaio DSC.....	43
Figura 23 Empeno dos provetes de ensaio de flexão	44
Figura 24 Amostras (tração e flexão) separadas para colocação em banho na tina.....	44
Figura 25 Cartucho de ABS (fonte: https://www.amazon.co.uk/CubePro-PLA-Printer-Cartridge-Glowing/dp/B00MFAGA7K)	45
Figura 26 Cartucho de PLA (fonte: https://no.rs-online.com/web/p/3d-printing-materials/1740008/).....	45

Figura 27 Reagentes utilizados para a solução de PBS (fornecedores José Manuel Gomes dos Santos, Pronalab, AnalytiCais) e reagente utilizado para a solução NaOH (fornecedor BCHEM)	47
Figura 28 Impressora CubePro	47
Figura 29 Impressora hello BEE Prusa.....	48
Figura 30 Estufa HEK-GMBH.....	49
Figura 31 Provetes na estufa.....	49
Figura 32 Estufa P Selecta.....	50
Figura 33 Provetes na estufa a secar.....	50
Figura 34 Máquina de ensaios universal Zwick Z100.....	51
Figura 35 Corpo de prova - Ensaio de Tração	52
Figura 36 Provetes após ensaio de tração (material ABS) e marcas das amarras	53
Figura 37 Provetes após ensaio de tração (material PLA)	53
Figura 38 Curva tensão-deformação à Tração do ABS CubePro (sem banho).....	54
Figura 39 Corpo de prova - Ensaio Flexão	55
Figura 40 Curva força-deformação à Flexão do ABS CubePro (com banho PBS 14 dias)	56
Figura 41 Equipamento DSC 131 Setaram.....	57
Figura 42 Gráfico DSC PLA impresso e do cartucho (Cuiffo et al., 2017).....	57
Figura 43 Resultados dos ensaios à Tração - ABS no meio PBS	59
Figura 44 Resultados dos ensaios à Tração - ABS no meio NaOH.....	60
Figura 45 Resultados dos ensaios à Tração - PLA no meio PBS	61
Figura 46 Resultados dos ensaios à Tração - PLA no meio NaOH	62
Figura 47 Resultados dos ensaios à Flexão - ABS no meio PBS	63
Figura 48 Resultados dos ensaios à Flexão - ABS no meio NaOH	64
Figura 49 Resultados dos ensaios à Flexão - PLA no meio PBS.....	65
Figura 50 Resultados dos ensaios à Flexão - PLA no meio NaOH	66
Figura 51 Gráfico DSC para ABS no meio PBS	67
Figura 52 Gráfico DSC para ABS no meio NaOH.....	67
Figura 53 Gráfico DSC para PLA no meio PBS	69
Figura 54 Gráfico DSC para PLA no meio NaOH	69

Lista de tabelas

Tabela 1 Classificação dos processos de fabricação aditiva (VOLPATO, et al., 2007).....	11
Tabela 2 Categorias dos Processos de Fabrico Aditivo (adaptado da norma ISO/ASTM 52900:2015(52900:2015, 2015)).....	11
Tabela 3 Softwares CAM e de controlo (Silva, 2018)	20
Tabela 4 Vantagens e Desvantagens dos materiais utilizados em FDM (3d Matter, 2016)	26
Tabela 5 Propriedades Físicas do PLA Copolimerizado. (Lim et al., 2008)	34
Tabela 6 Propriedades do ABS e do PLA (Giang, 2020).....	38
Tabela 7 Reagentes para a solução PBS.....	46
Tabela 8 Síntese da diminuição de valores de resistência à tração para ABS	58
Tabela 9 Síntese da diminuição de valores de resistência à tração para PLA	61
Tabela 10 Síntese de valores de resistência à flexão para ABS	63
Tabela 11 Síntese de valores de resistência à flexão para ABS	65

Lista de siglas e acrónimos

3D	Tridimensional
ABS	Acrilonitrila butadieno estireno
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> (Sociedade Americana de Ensaios e Materiais)
BASS	<i>Breakaway support structures</i>
CAD	<i>Computer-aided design</i> (Desenho assistido por computador)
DMLS	<i>Direct metal laser sintering</i>
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetria de varredura diferencial)
FDM	<i>Fused Deposition Modeling</i> (Modelação por deposição fundida)
GNP	<i>Gross national product</i>
GP	Grau de polimerização
IPJ	Impressora por jato de tinta (<i>Polijet</i>)
LENS	<i>Laser Engineered Net Shaping</i> (Modelagem líquida projetada a laser)
LOM	<i>Laminated object manufacturing</i> (Fabricação laminar de objetos)
MRI	<i>Magnetic Resonance Image</i> (Imagem por Ressonância magnética)
NaOH	Hidróxido de Sódio
PA	Poliamida
PBS	<i>Phosphate- buffered saline</i> (tampão fosfato-salino)
PC	Policarbonato
PEEK	Poli(éter-éter-cetona)
PET	Politereftalato de etileno
PETG	PET modificado
PLA	Poliácido láctico
PS	Poliestireno
SLA	<i>Stereolithography</i> (Estereolitografia)
SLS	<i>Selective laser sintering</i> (Sinterização seletiva por laser)
SR	<i>Soluble release support</i> (Estrutura de suporte solúvel)

STL	<i>Standard Triangle Language</i> (Linguagem padrão de triângulos)
TC	Tomografia Computarizada
Tg	<i>Glass transition temperature</i> (Temperatura de transição vítrea)
TPE	<i>Thermoplastic Elastomers</i> (Elastómeros Termoplásticos)
TPU	<i>Thermoplastic polyurethane</i> (Termoplástico Poliuretano)

1. Introdução

De um modo geral a tecnologia de impressão 3D tem vindo a ganhar popularidade pois apresenta uma vasta gama de vantagens comparativamente às tecnologias de fabrico convencionais como injeção ou extrusão de plásticos, por exemplo. Uma das vantagens é o menor custo e também o tempo reduzido com que se consegue a obtenção de uma peça ou modelo. Contudo, existem outras vantagens muito competitivas como a possibilidade de gerar peças com elevado grau de complexidade geométrica sem a necessidade de recurso a moldes, a capacidade de obter diferentes texturas numa mesma peça bem como a capacidade da utilização de múltiplos materiais no mesmo modelo. Para além de todas estas vantagens, existe ainda uma flexibilidade no controlo de parâmetros e ainda uma baixa geração de resíduos. Em termos de instalação e preço dos equipamentos, existe hoje em dia uma vasta oferta tanto para uso doméstico como para uso industrial. No entanto existem também limitações associadas a este processo como por exemplo a menor resolução e acabamento da peça final, derivada da natureza do software de corte (*slicer*) e do arquivo CAD. Existem outras limitações que serão abordadas posteriormente (Gross et al., 2014).

A tecnologia de impressão 3D oferece novas oportunidades para a indústria de transformação de plásticos ao desenvolver aplicações para produtos industriais de alta tecnologia e de consumo, por exemplo, no setor automóvel e aeroespacial para a impressão de protótipos de peças de automóveis e aviões; na arquitetura para a impressão de modelos estruturais, na medicina e odontologia para a produção de modelos pré-cirúrgicos e próstéticos dentários, na indústria farmacêutica em sistemas de liberação de fármacos, e o facto de a construção ser feita camada a camada faz também com que haja controlo na interconectividade dos poros, tornando esta tecnologia benéfica na área biomédica em *scaffolds* de tecidos e por fim na indústria de bens de consumo para desenvolvimento de protótipos. Além disso, pode ser amplamente utilizada em engenharia para produtos personalizados, como por exemplo modelos funcionais e modelos conceptuais (Krawczak, 2015)(Rankouhi et al., 2016).

Existe uma vasta gama de materiais poliméricos aplicados a esta tecnologia, sendo que os que se destacam são o poliláctico (PLA), poliamida (PA), poliestireno (PS),

Acrilonitrilo Butadieno Estireno (ABS) e o policarbonato (PC), além de materiais compósitos (Gross et al., 2014).

O crescimento da utilização deste tipo de equipamentos nas mais diversas áreas, faz com que se coloquem diversas problemáticas dos produtos resultantes, quer no momento da concepção, através de otimizações de parâmetros, quer do produto em si, em termos mecânicos.

O objetivo deste projeto é avaliar a degradação de peças produzidas através do processo de FDM, submetendo as amostras a banhos distintos, durante algum tempo, fazendo posteriormente a caracterização mecânica ao longo desse tempo de experiência.

Os materiais escolhidos foram ABS e PLA e os meios para a degradação foram PBS e NaOH. O PBS é uma solução-tampão, muito utilizada também para simulações do meio fisiológico enquanto o NaOH, que poderá ser corrosivo mediante as concentrações, permite simular a hidrólise básica e dessa forma acelerar o processo de degradação. Relativamente aos ensaios mecânicos para caracterização do material foram ensaios de tração, flexão e DSC.

Os polímeros escolhidos são bastante diferentes, de um lado temos o ABS que é utilizado em estruturas de eletrodomésticos e na indústria automóvel, tanto em peças de aspeto, que ficam visíveis e exigem maior qualidade e acabamento, como em peças que necessitem de uma boa resistência mecânica. Por outro, o PLA que é composto por partículas de ácido láctico e pode ser utilizado para fabricar embalagens sendo biodegradável, reciclável, bioabsorvível e biocompatível.

Também se observam bastantes diferenças entre os meios escolhidos para a caracterização das amostras produzidas. Foi escolhida uma solução tampão com características semelhantes ao meio fisiológico e um hidróxido de sódio, também conhecido como soda cáustica, muito utilizado na indústria química, na fabricação de papel, tecidos, detergentes, alimentos e até biodiesel.

A estrutura do projeto começa com a revisão de literatura passando para a metodologia, tanto de preparação de amostras como de meios, bem como ensaios de caracterização e posterior tratamento e discussão de resultados.

1.1. Estrutura do trabalho de projeto

O presente trabalho está estruturado em capítulos em além desta introdução, é desenvolvido da seguinte forma:

- Capítulo 2: É feita uma revisão da literatura onde se começa com uma perspectiva histórica, passando então para as vantagens e desvantagens desta tecnologia. Para além disso são apresentados alguns exemplos deste tipo de tecnologia, bem como as suas etapas e especificações. É dado ênfase ao processo de FDM e aos materiais utilizado neste trabalho experimental.
- Capítulo 3: Toda a metodologia utilizada é exposta neste capítulo, desde a conceção dos provetes à preparação dos banhos de degradação, bem como os equipamentos utilizados para a caracterização mecânica das amostras.
- Capítulo 4: A análise dos resultados obtidos nos diferentes ensaios é feita neste capítulo, avaliando a influência dos banhos nas propriedades dos provetes ao longo do tempo.
- Capítulo 5: Capítulo dedicado às conclusões e trabalhos futuros

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Processo de Fabrico Aditivo

2.1.1. Perspetiva Histórica

O processo de impressão 3D trata-se de uma técnica de fabricação aditiva, acaba por contrariar as técnicas convencionais de fabricação, como por exemplo a maquinação onde o material é removido de uma peça base. Nestes processos de fabricação aditiva, o objeto é modelado virtualmente e criado pela sobreposição de camadas de materiais, até dar forma final sólida ao modelo. (Yadollahi & Shamsaei, 2017)

Hideo Kodama em 1981 faz uma publicação onde consta um equipamento de prototipagem rápida utilizando fotopolímeros a partir de um modelo sólido, que acaba por suscitar a curiosidade de outras mentes para três anos depois modelos modelados virtualmente fossem utilizados para criar objetos reais e mais tarde termos as tecnologias atuais (Kodama, 1981) (Rayna & Striukova, 2016).

Assim, é em 1984 que surge oficialmente o conceito de impressão 3D através da criação da primeira máquina de prototipagem rápida por Charles Hull. Esse dispositivo produzia objetos tridimensionais através da solidificação de uma resina fotossensível pela passagem de um laser ultravioleta, tendo sido então nomeada pelo seu criador como estereolitografia (Stereolithography – SLA). Dois anos depois, em 1986 Hull fundou a companhia *3D Systems Company* para poder então comercializar a sua criação (Groth Christian et al., 2014; Hull, 2015).

A técnica de impressão por FDM (*Fused Deposition Modeling*) foi introduzida em 1988 por Scott Crump sendo então uma nova forma de impressão 3D, a modelagem por deposição de Material Fundido. Neste processo, a fabricação de objetos 3D é feita camada a camada através da extrusão de materiais termoplásticos. Em 1990 começa a ser comercializada pela *Stratasys* (GROTH, 2014). Esta tecnologia na altura foi considerada mais simples e barata do que as suas semelhantes (Wulle et al., 2017).

Inicialmente como a impressão 3D se tratava de uma criação para uma necessidade específica da indústria, o processo é caracterizado por elevados custos e pouca utilização fora do seu nicho de criação, a indústria. Contudo, nos últimos 30 anos têm surgido diversos

processos de impressão 3D, sendo que, a base tem sido a tecnologia desenvolvida por Hull. Esses processos de fabricação estão associados a materiais específicos, formas de impressão, parâmetros como a velocidade impressão, precisão ou até mesmo o material específico utilizado e custos. Todas essas técnicas possuem o mesmo fundamento: a produção de um objeto tridimensional camada a camada (Lunsford et al., 2016).

O desenvolvimento que ocorreu nesta tecnologia, principalmente na última década, fez com o custo da mesma se tornasse mais acessível e, conseqüentemente, utilizada em mais aplicações como por exemplo na educação, investigação, medicina e outros produtos personalizados.

Estas mudanças deram-se essencialmente devido a dois fatores: a caducidade de algumas patentes originais e o avanço da informática. O facto de algumas patentes terem expirado levou a que se pudessem desenvolver novos equipamentos mais virados para os setores industriais e particulares e, quanto ao segundo fator, visto que a peça a ser fabricada teria de ser inicialmente modelada digitalmente, o avanço informático torna-se fundamental para a operação neste equipamento (Brans, 2013).

A ideia de se conseguir criar objetos personalizados sem ser necessário recorrer a uma indústria especializada fez com que este campo cativasse alguns entusiastas. Com o intuito de tornar a impressão 3D acessível a qualquer pessoa, Adrian Bowyer inicia o seu projeto *RepRap*, através de licenças GNP (Gross National Product). Com este projeto e com os modelos de Mendel e Prusa, após alguns anos, deu-se a queda do custo dos equipamentos e, conseqüentemente, surgem novos equipamentos pessoais com especificações semelhantes às dos industriais, abrindo desta forma novas portas para novos nichos de aplicação.

No entanto, há quem considere a impressão 3D uma tecnologia disruptiva. Da mesma forma que plataformas de músicas/livros digitais permitiram às empresas a criação de novos mercados com diferentes valores agregados, a tecnologia de impressão 3D acaba por possibilitar a fabricação de produtos em pequena quantidade e/ou alto grau de personalização (Berman, 2012).

Embora exista um certo ceticismo relativamente à adoção desta tecnologia, inerente à baixa velocidade de produção das impressoras 3D, existem grupos livres que fizeram com que os custos baixassem e com que houvesse também uma maior dispersão para diversos novos ramos. Com a possibilidade de acelerar o desenvolvimento e/ou produção dos seus

produtos, várias empresas adotaram esta tecnologia. Um exemplo de uma aplicação de fabricação aditiva, nomeadamente SLS, é o sector aeronáutico onde a Boeing utilizou esta tecnologia para alguns componentes das suas aeronaves, bem como outras empresas, a saber, a GE Aviation e SpaceX. Existem outras indústrias a adotar estas tecnologias, por exemplo o sector automóvel, onde podem ser encontrados componentes impressos em alguns automóveis de marcas como Koenigsegg, BMW e Mercedes (Murr, 2016; Peng, 2016).

Estimulada pela concorrência industrial e também de entusiastas, aliada à redução de preço dos equipamentos, a impressão 3D viu o seu mercado evoluir de forma cada vez maior, fazendo até com que as perspectiva para a próxima década fosse para cerca do triplo, onde parte deste crescimento se deve às suas características diferentes de fabricação, chegando até aos US\$ 20 Biliões, segundo a Forbes em 2015 como mostra a Figura 1.

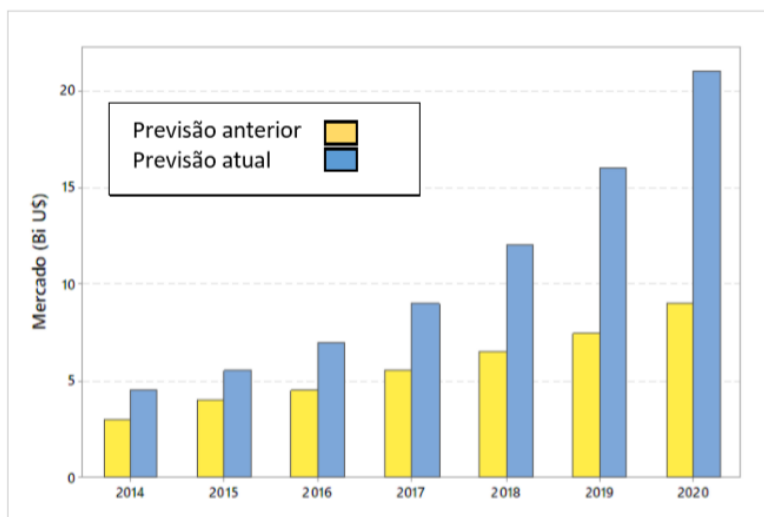


Figura 1 Previsão de Mercado

Fonte: Forbes (2015). (McCue, n.d.) <https://www.forbes.com/sites/louiscolombus/2015/03/31/2015-roundup-of-3d-printing-market-forecasts-andestimates/>

Enquanto alguns relatórios do setor se concentram nas projeções de onde o mercado se está a dirigir, o relatório Wohlers compila detalhes sobre quantas impressoras 3D são realmente vendidas a cada ano (McCue, n.d.).

No relatório de 2017 da Wohlers sobre a indústria da fabricação aditiva, composta por todos os produtos e serviços, houve um crescimento de 21% para 7.336 bilhões de dólares americanos. O crescimento em 2017 compara-se a um crescimento de 17,4% em 2016 quando a indústria atingiu os 6.063 bilhões de dólares e 25,9% em 2015. A estimativa total

do valor da indústria exclui os investimentos internos da Airbus, Adidas, Ford Toyota, Stryker e centenas de outras empresas, pequenas, médias e grandes (McCue, n.d.).

Já no relatório de 2018 cerca de 1.768 sistemas de fabricação aditiva de metal foram vendidos em 2017, em comparação com 983 sistemas em 2016, ou seja, um aumento de quase 80%. Este aumento dramático nas instalações de tecnologias fabrico aditivo para metais, acompanha medidas de monitorização de processo e garantia de qualidade melhoradas no metal em fabrico aditivo, embora esteja mais trabalho à frente. Cada vez mais, os fabricantes globais estão se conscientizando dos benefícios da produção de peças de metal por meio da fabricação aditiva (Wohlers et al., 2018).

Ao fazer uma comparação com o processo de injeção, podemos verificar várias diferenças. Começando pelos custos, a impressão 3D acaba por ter vantagem visto que não existem investimento de ferramentas/moldes, sendo então os custos da mesma fixos, neste caso equipamento. No que toca à matéria-prima, acaba também, geralmente, por haver um menor desperdício, uma vez que vai construindo camada a camada, evitando cortes, enchimentos de fusos para plasticização e desbastes utilizados na fabricação tradicional e consequentemente material descartado (Li et al., 2017).

Numa indústria onde cada vez mais falamos de prazos, esta tecnologia acaba por funcionar como a ponte entre o tempo de lançamento inicial do produto e a capacidade total de produção de fábricas, aumentando assim a competitividade da indústria. Este facto também se deve à habilidade de iniciar a produção com custo relativamente baixo bem como tempo de *set-up* (Weller, n.d.).

Ao observar um modelo tradicional de desenvolvimento de produto, inicialmente existe a fase de desenho/projeto, e posteriormente a geração de modelos e protótipos que serão lançados no mercado, contudo, há a necessidade de produzir ferramentas/moldes. Através da utilização da impressão 3D este “tempo de espera” acaba por ser eliminado enquanto não possuem as suas linhas redireccionadas, evitando então a paragem no desenvolvimento.

2.1.2. Vantagens e Desvantagens de Processos de Fabrico Aditivo

Existem várias tecnologias de fabrico aditivo e é lógico que cada uma delas tenha as suas vantagens e desvantagens que, quando comparadas com processos industriais, acrescentam mais valias num processo produtivo. Existem 9 Princípios de Impressão 3D,

alguns que são verdadeiros hoje em dia, outros que serão mais tarde, com o avançar da evolução desta tecnologia: (Lipson & Kurman E-Book, 2013)

1. Complexidade de fabricação gratuita: quando se pensa nas tecnologias de fabricação convencionais, consoante temos um aumento na complexidade do produto, temos também um aumento no seu custo de produção. No entanto, no caso da impressão 3D, a sua complexidade e simplicidade acabam por ter o mesmo custo.

2. Variedade Gratuita: devido à grande versatilidade da impressão por adição de camadas, existem custos que são eliminados como a necessidade de formação de operários bem como a substituição de ferramentas sempre que existe necessidade de produção de outro produto.

3. Eliminação do processo de montagem: é possível criar peças que já estejam interligadas com a impressão 3D, reduzindo assim os custos associados à montagem, quer na mão-de-obra quer no transporte.

4. Zero lead time: como já mencionado, esta tecnologia traz consigo uma redução do tempo de aprovisionamento uma vez que permite que o produto seja produzido no local e logo que seja pedido, acabando por reduzir assim custos que estejam associados a transportes de mercadoria, bem como redução de retenção de stocks.

5. Design ilimitado: através da impressão 3D são eliminadas algumas barreiras, nomeadamente no que está relacionado com a forma de as criar, ou seja, na maquinaria tradicional o formato das peças está associado às ferramentas e ao processo utilizado, por exemplo uma peça torneada ter de ser uma peça de revolução ou um molde com movimentos devido a zonas negativas da peça. No caso da impressão 3D existe uma enorme flexibilidade de *design*, com e sem material de suporte.

6. Fabricação sem habilitações: para produzir uma peça sem defeitos, fazendo também uma retrospectiva histórica, os artesãos tradicionais treinavam durante vários anos até adquirirem as suas habilidades por forma a produzir a peça perfeita. No caso da impressão 3D, apenas é necessário um profissional qualificado para ajustar e calibrar a máquina, sendo o resto do processo completamente automático e proveniente da leitura e execução do ficheiro que contém o modelo.

7. Fabricação compacta e portátil: devido ao tamanho das impressoras, é possível transportá-las facilmente para qualquer local permitindo desta forma que os objetos sejam impressos no local onde são necessários; para além disso, as impressoras 3D conseguem produzir objetos tão grandes quanto a sua cama de impressão, o que faz com que tenham bastante versatilidade.

8. Menor desperdício de produto: visto que na impressão 3D os objetos são produzidos já na sua forma final, é apenas utilizado o material necessário, acabando por serem eliminadas etapas associadas aos processos convencionais de produção, acabando então por eliminar algum desperdício de material.

9. Multimaterial: existe já uma diversidade considerável de materiais utilizados nesta tecnologia. Estima-se que com o seu desenvolvimento seja possível misturarem-se também diversos tipos de matéria-prima.

De um modo geral e pensando numa perspetiva de projeto de novos produtos, esta tecnologia oferece grandes vantagens. Considerando que, cerca de 70 a 90% do custo do produto é instituído antes da fase de produção, e que a fabricação aditiva permite que se realizem testes e que se estude o melhor design do produto, acaba sempre por se despende menos tempo na fase inicial de projeto. No início dos projetos, é comum ter-se pouca informação sobre o produto e, através desta tecnologia, torna-se possível prever erros que possam surgir de forma antecipada, visto que existe a possibilidade de fabricar um protótipo rapidamente, entre outras vantagens já mencionadas, acabando então por se atribuir alguma importância a esta tecnologia na conceção e projeto de novos produtos. (Gao et al., 2015)

Porém, a fabricação aditiva apresenta algumas desvantagens e limitações. Como referido anteriormente, as dimensões dos produtos estão limitadas à sua capacidade, contudo existem outras desvantagens, a saber (Chua & Leong, 2014; Edgar & Tint, 2015; Wong & Hernandez, 2012):

1. Volumes de produção baixos: devido aos longos tempos de produção, as produções em massa não são sensatas, existindo também efeitos de escala negligenciáveis. Dependendo do equipamento poderão existir condições variáveis (temperatura ambiente, por exemplo) que podem condicionar o produto final, entre outras.

2. Propriedades mecânicas: o facto de a fabricação ser feita camada a camada, faz com que existam várias interfaces na ligação do material podendo levar a alguns defeitos no produto, por exemplo, pode existir comportamento mecânico ortotrópico.
3. Necessidade de operações de pós-processamento: dependendo da tecnologia utilizada, pode existir a necessidade de um acabamento superficial de forma a melhorar o acabamento superficial e a precisão dimensional.
4. Gama de materiais utilizada: ao fazer uma comparação com outros tipos de fabricação, a gama de materiais acaba por ser inferior, estando muito associada a polímeros, uma pequena gama de cerâmicos e alguns metais e ligas.

2.1.3. Exemplos e Aplicações de Processos de Fabrico Aditivo

O processo de fabricação aditiva tem atualmente como sinónimo associado o termo impressão 3D que, segundo a norma ASTM podemos definir como “processo de união de materiais para fabricação de objetos a partir de um modelo 3D, utilizando camadas ao invés de metodologias de fabricação subtrativa” (ISO, 2015).

As diferenças existentes entre estes métodos estão presentes nas suas características, mas também nos materiais utilizados, no entanto, todos eles mantêm a ideia original, ou seja, utilizam diretamente modelos virtuais complexos em objetos finais. Assim sendo, em todos estes métodos os modelos 3D são inicialmente divididos em camadas, cada camada é adicionada de forma sequencial ao objeto a ser fabricado, e também existe uma utilização dos softwares específicos comuns na tecnologia, os *slicers*, que serão mencionados posteriormente neste documento.

A fabricação aditiva e as suas variantes podem ser classificadas de acordo com o tipo de material ou processo. A classificação de acordo com o tipo de material consiste em três categorias, como descrito na Tabela 1, onde constam também alguns dos exemplos existentes:

Tabela 1 Classificação dos processos de fabricação aditiva (VOLPATO, et al., 2007)

Baseados em Pó	Baseados em Líquido	Baseados em Sólido
- Sinterização seletiva por laser (SLS) - Fabricação de forma final a laser (LENS)	- Esteriolitografia (SLA) - Impressão a jato tinta <i>PolyJet</i> (IPJ)	- Fabricação laminar de objetos (LOM) - Modelação por fusão e deposição (FDM)

O grupo de processos baseados em pó caracteriza-se por, como o nome indicia, a matéria-prima utilizada se encontrar em forma de pó. Essa particularidade faz com que exista uma gama muito vasta de materiais disponíveis comparando com outros grupos. No caso dos processos baseados em líquido, a matéria-prima encontra-se na forma de líquido tendo também uma diversa variedade de materiais disponíveis. No caso dos processos baseados em materiais sólidos, o mais comum é os mesmos se encontrarem na forma de filamento, folha, rolos ou nenhuma forma específica vista que serão fundidos no momento em que serão depositados (Volpato, 2007).

Na Tabela 2 está apresentada a segunda classificação de acordo com o processo as variedades de métodos de impressão 3D já desenvolvidas, pela norma ISO/ASTM 52900:2015.

Tabela 2 Categorias dos Processos de Fabrico Aditivo (adaptado da norma ISO/ASTM 52900:2015(52900:2015, 2015)).

Binder Jetting	Trata-se de um processo onde existe um agente de ligação, neste caso um líquido de ligação, que é depositado seletivamente e curado imediatamente de forma a unir partículas de pó.
Directed Energy Deposition	Neste processo é utilizada energia térmica, um laser ou feixe de elétrons, para fundir o material à medida que vai sendo depositado através de um bocal de impressão.
Material Extrusion (ME)	A tecnologia FDM insere-se nesta categoria, onde o material é fundido e colocado seletivamente mediante fluxo contínuo, através de um bico ou orifício.
Material Jetting	É através da utilização de luz ultravioleta e de fotopolímeros que se processa este processo de fabrico, ou seja, as gotas de fotopolímero líquido ativadas pela luz, são depositadas e solidificadas por luz ultravioleta instantaneamente.

Powder Bed Fusion	É o processo onde a energia térmica (laser ou feixe de elétrons) funde de forma seletiva regiões de uma base em pó. Algumas técnicas são por exemplo SLS (<i>Selective Laser Sintering</i>) e a DMLS (<i>Direct Metal Laser Sintering</i>).
Sheet Lamination	Este processo utiliza uma solda ultrassônica para formar um objeto (as camadas de material ficam assim “coladas”)
Vat Photopolymerization	Também utiliza um fotopolímero, contudo o mesmo encontra-se numa cuba sendo então seletivamente curado/solidificado por polimerização ativada por luz, como por exemplo no processo SLA (<i>Stereolithography</i>)

Um estudo sobre o estado atual da impressão 3D foi lançado pela empresa *Sculpteo* em maio de 2018, onde foram realizadas entrevistas a 1000 empresas e *start-ups* distribuídas por todo o mundo. As indústrias onde se inseria a amostra de empresas eram variadas, sendo que algumas atuavam na Aeronáutica, Aeroespacial, Eletrônica, *High tech*, Saúde, entre outras. A localização dessas empresas era 60% na Europa, 25% na América, 9% na Ásia e Oceânia e 1% em África. As aplicações por parte das empresas desta tecnologia, encontram-se na Figura 2: (Sculpteo, 2018)

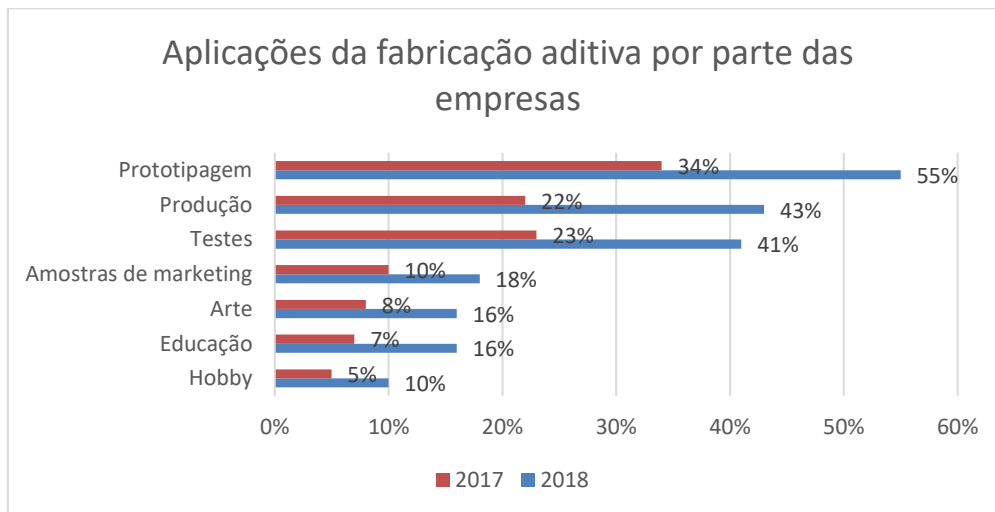


Figura 2 Aplicações da fabricação aditiva por parte das empresas (Sculpteo, 2018)

Analisando as tendências, temos que a prototipagem, a produção e a realização de testes aos modelos eram as principais aplicações de fabricação aditiva em 2017 e, no primeiro trimestre de 2018 continuam a ser essas mesmas as aplicações com maior utilização. Tal indicador sugere que as empresas atualmente estão a investir fortemente nestas três aplicações da fabricação aditiva. (Sculpteo, 2018)

No mesmo estudo, existia também uma questão às empresas para apontarem os principais benefícios desta tecnologia, que estão dispostos na Figura 3:

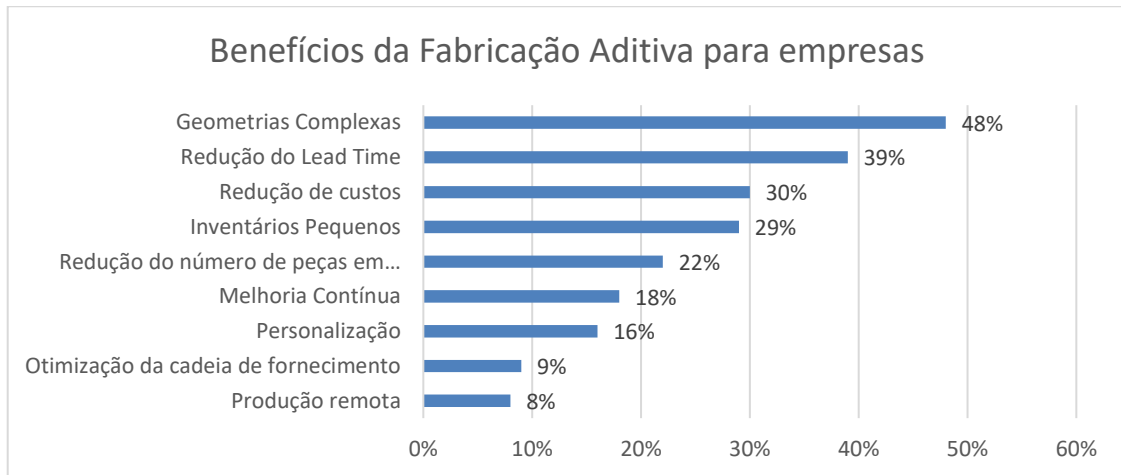


Figura 3 Benefícios apontados pelas empresas desde que começaram a utilizar Fabricação Aditiva (Sculpteo, 2018)

Através da análise destes dados, conclui-se mais uma vez que a redução do tempo de aprovisionamento (Lead Time) é uma das principais vantagens na prática, sendo que a possibilidade de imprimir geometrias complexas e a redução de custos estão também muito bem posicionadas.

De um modo geral, e especificando para a tecnologia de FDM, as principais áreas onde o uso da tecnologia se manifesta mais são na indústria aeroespacial e automóvel (moldes e protótipos de componentes), na arquitetura (maquetes), na indústria médica (próteses) e como ferramenta de investigação e aprendizagem tanto de forma doméstica (por existirem equipamentos acessíveis e tutoriais para aplicações domésticas) como educativa (em trabalhos académicos, por exemplo).

2.1.4. Etapas do Processo da Fabricação Aditiva

Todos os processos de fabrico descritos anteriormente partilham uma série de etapas que abrangem desde a modelação CAD até à obtenção do modelo impresso, como presente na Figura 4.

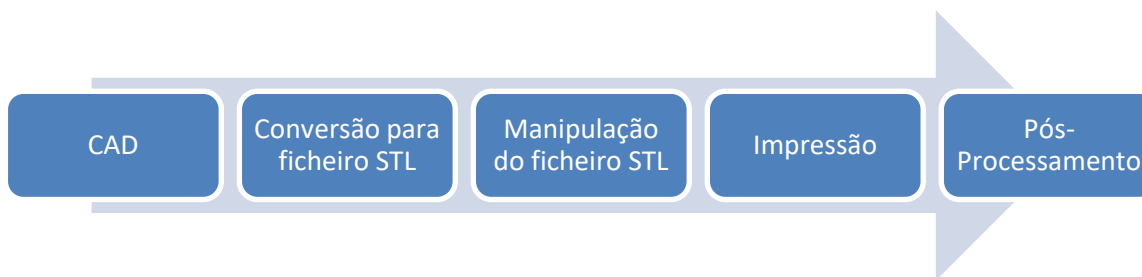


Figura 4 Etapas do Processo de Fabricação Aditiva

Etapa 1: Modelação do objeto em 3D (CAD)

A primeira etapa é sempre a criação de um modelo tridimensional com recurso a softwares CAD como o SolidWorks, CATIA, AutoCAD, etc. No caso de se tratar de engenharia inversa e se pretender replicar um objeto já existente, após a realização da digitalização (*scan*) do objeto, é necessário proceder à manipulação da nuvem de pontos obtida pelo *scanner*, de forma a obter o modelo digital (Wong & Hernandez, 2012).

O método de modelação, por ser o mais fácil de utilizar e por permitir criar (praticamente) todas as geometrias desejadas, é o mais utilizado. Uma grande vantagem é a possibilidade de obter um modelo final com baixo número de erros dimensionais e geométricos (Jacobs Paul Francis, 1992).

Na categoria de *softwares* CAD, existem os que são gratuitos e os que são pagos. Alguns exemplos de softwares gratuitos são *FreeCAD*, *OpenSCAD*, *Google SketchUp* e *123D Design*. Apesar de serem bastante intuitivos e simples, acabam por não ter tantas funcionalidades como os pagos (como por exemplo AutoCAD ou Catia), que acabam também por ser mais complexos (Jacobs Paul Francis, 1992).

Para o método de engenharia inversa, é sempre necessário que o objeto que se deseje criar já exista, o que se torna uma limitação ao que é possível modelar, trazendo também como desvantagem a introdução de erros e imprecisões ao modelo (Jacobs Paul Francis, 1992).

Etapa 2: Conversão para o formato STL

Em 1987 a empresa 3D Systems cria o ficheiro STL, na mesma altura em que desenvolve a tecnologia de estereolitografia. Há quem defenda que o acrónimo STL vem

daí, contudo também existem autores que consideram o acrónimo STL como *Standard Triangle Language* (Wong & Hernandez, 2012).

De facto, um ficheiro STL pode ser definido por um arquivo onde está descrito um *layout* de um objeto tridimensional, que gera uma malha de triângulos ligados de forma a recriar a geometria da superfície do modelo sólido. Os triângulos são naturalmente constituídos por três vértices tendo as coordenadas x , y e z , bem como um vetor perpendicular ao plano do mesmo. Quanto mais pequenos são os triângulos, maior é a proximidade do ficheiro STL ao modelo CAD (Chua & Leong, 2014; Szilvási-Nagy & Mátyási, 2003).

Quando é feita a conversão para o ficheiro STL, por vezes existem erros, como faces sobrepostas, furos em faces, entre outros. Por esse motivo, existem *softwares* que têm como função a reparação do ficheiro, quer de forma automática, quer de forma manual. Alguns exemplos desses softwares são *Netfabb*, *MeshFix* e *MeshLab* (Von Übel, 2020).

Etapa 3: Manipulação do ficheiro STL

Após a conversão estar completa, o ficheiro STL é cortado em “fatias” (existe uma divisão do modelo em várias secções transversais) que correspondem, cada uma, a uma camada do objeto que será impresso, sendo assim criado então o *G-code*, que se trata do ficheiro que contém as informações para que a impressora possa imprimir o modelo (Chua & Leong, 2014).

É este processo de fatiamento dos dados digitais que permite a produção do modelo camada-a-camada e em combinação com as espessuras das camadas resulta o efeito “escada”, Figura 5. Este defeito influencia a rugosidade da peça (Chua & Leong, 2014).

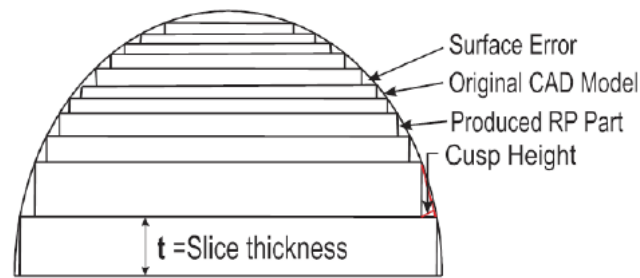


Figura 5 Efeito Escada (Snahungshu Sikder, 2014)

Através dos softwares de manipulação, o ficheiro STL tem de ser preparado para impressão, ajustando então o tamanho, posição e orientação do modelo; a criação de estruturas de suporte, de estrutura de enchimento e parâmetros também são definidas nessa altura. Um ponto muito importante a ter em conta é a orientação da peça visto que tem bastante influência no tempo necessário para a impressão da mesma. Por exemplo, orientar a peça para que a sua dimensão na vertical seja menor diminui o número de camadas e, conseqüentemente, reduz o tempo de impressão.

Ao considerar uma impressão de uma peça cilíndrica, estamos perante um bom exemplo da influência da orientação da peça. Ao considerar imprimir um cilindro com um furo passante, num eixo vertical ou horizontal, serão obtidos resultados diferentes. O cilindro com eixo vertical será construído utilizando uma série de círculos concêntricos enquanto o cilindro de eixo horizontal é construído com uma série de retângulos, variando a sua largura. Como a plataforma de impressão é plana, no caso do segundo cilindro, irá ser afetada a sua geometria uma vez que as primeiras camadas impressas se tornarão também elas planas. Na vertical a peça terá maior tempo de produção e melhor qualidade superficial, enquanto que na horizontal, terá menor tempo de produção e pior qualidade superficial devido ao efeito escada. Na Figura 6 podemos observar melhor o efeito mencionado (Redwood et al., 2017).



Figura 6 Exemplo de defeito devido a orientação de peça (B. Redwood, 2017)

A resistência da peça é também outro fator de elevada importância na peça que acaba por estar relacionado com a manipulação do ficheiro, pois as peças impressas em FDM apresentam propriedades anisotrópicas, ou seja, acabam por aguentar tensões mais elevadas, sem fraturar, quando as tensões uniaxiais são aplicadas na direção dos eixos x e y. Quando as tensões são aplicadas na direção do eixo z, a peça é muito mais frágil uma vez que as camadas tendem a “descolar”, como explicado na Figura 7 (Redwood et al., 2017).

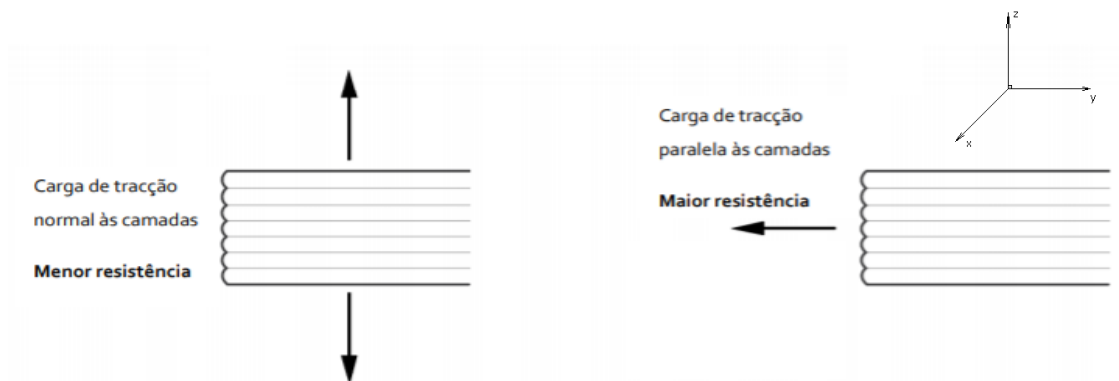


Figura 7 Anisotropia característica de peças impressas em impressas FDM (B. Redwood, 2017)

Ao longo do relatório serão mencionados outros defeitos que podem surgir e como solucionar os mesmos.

Etapa 4: Impressão do modelo

Passando pelas etapas anteriormente descritas, procede-se à impressão 3D do modelo, camada a camada. Trata-se de um processo totalmente automático e pode demorar várias horas consoante o número de peças a imprimir, bem como a dimensão das mesmas. Quando a impressora termina a impressão, o processo dá-se por completo (Chua & Leong, 2014).

Etapa 5: Pós-processamento

Por vezes é necessário efetuar limpezas e acabamentos superficiais para obter uma melhor superfície; um exemplo é, no caso das resinas poliméricas, é necessária uma cura numa câmara ultravioleta e a remoção dos apoios impressos como material de suporte para a peça na etapa de impressão. Essa remoção poderá ser feita de forma mecânica (utilizando ferramentas de corte, ou com lixa) ou de forma química caso o material de suporte seja solúvel, uma vez que a maioria dos materiais que constituem estruturas de suporte são solúveis em líquidos comuns como água (Chua & Leong, 2014; Redwood et al., 2017).

2.1.5. Especificações CAD e de Software

Como verificado anteriormente nas principais etapas do processo de impressão 3D temos duas fases muito importantes, neste caso a modelação CAD e a obtenção do *g-code*.

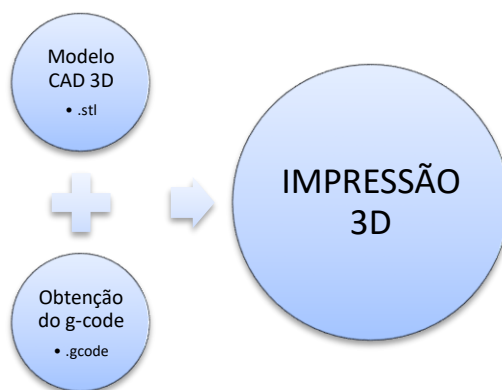


Figura 8 Etapas da Impressão 3D

Quando inicialmente procedemos ao levantamento da forma do modelo, quer por *scanner* quer por modelação, utiliza-se o software CAD e converte-se para STL. O *g-code* trata-se de uma linguagem de programação que permite o controlo da máquina, embora tendo comandos um pouco diferentes para impressoras 3D, é muito semelhante ao utilizado nas máquinas de CNC. Essa criação do *g-code* é obtida a partir de um programa de *slicing* (*Repetier Host, Slic3r, Cura, Simplify3D*, etc) (Lipson & Kurman E-Book, 2013).

Os modelos tridimensionais são então gerados em programas digitais CAD (*AutoCAD, Autodesk, SolidWorks*, etc), as imagens são obtidas por tomografia computadorizada (TC), ressonância magnética (MRI) ou scanners 3D. Esses dados são convertidos para o formato STL que capta a informação de cada superfície do modelo 3D

por forma dos triângulos já mencionados, onde as coordenadas espaciais dos vértices são definidas e transmitidas à impressora para fabricar o objeto. O software da impressora promove o fatiamento do ficheiro e gera então o *g-code* que posteriormente será enviado para a impressão de consecutivas camadas do material designado (Gross et al., 2014).

Esse fatiamento corresponde à tradução do desenho tridimensional em bidimensional, seccionando o objeto em camadas individuais no plano XY que serão construídas no plano Z, como demonstra a Figura 9.

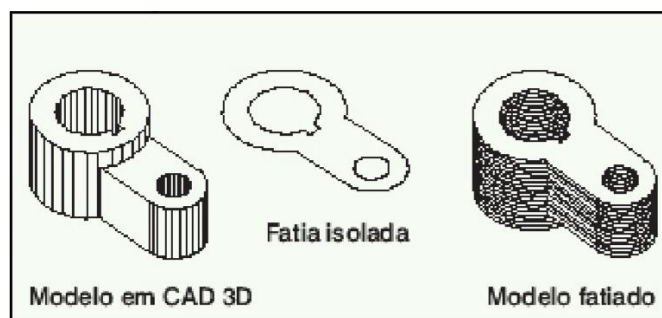


Figura 9 Modelo CAD fatiado (VOLPATO, et al., 2007)

Resumindo, a primeira etapa do processo de fabricação aditiva passa pela criação do modelo 3D que será exportado para STL, convertido em *g-code* e posteriormente ser construído camada em camada. A criação do *g-code* é realizada através de um software de CAM, onde serão definidos os parâmetros de impressão, para posteriormente serem enviados e interpretados pela impressora. Esses softwares de CAM são designados de *slicers*, por terem como função a transformação de um modelo STL num modelo em camadas. Além da capacidade de *slicing* existem programas que possibilitam a realização de operações de controlo da máquina, quer por interface de controlo, quer pelo envio direto do *g-code*. O processo de FDM tem muito por base o regime *open source*, ou seja, a maioria dos softwares CAM têm a sua distribuição gratuita (Silva André, 2018).

Na Tabela 3 encontram-se alguns dos softwares CAM disponíveis:

Tabela 3 Softwares CAM e de controlo (Silva, 2018)

Software	CAM	Controlo	Nível utilizador	Custo	Sistema Operativo
Cura	Sim	Não	Iniciante	Livre	PC, Mac, Linux
Craftware	Sim	Sim	Iniciante	Livre	PC, Mac, Linux
MatterControl	Sim	Sim	Iniciante	Livre/Pago	PC, Mac, Linux
Octoprint	Sim	Sim	Intermédio	Livre	PC, Mac, Linux
Pronterface	Não	Sim	Intermédio	Livre	PC, Mac, Linux
Repetier Host	Sim	Sim	Intermédio	Livre/Pago	PC, Mac, Linux
Slic3r	Sim	Não	Profissional	Livre	PC, Mac, Linux
Simplify 3D	Sim	Sim	Profissional	Pago	PC, Mac, Linux

Contudo existem outros softwares, como *IceSL*, *AstroPrint*, etc (All3DP, 2020).

Mediante a marca podem existir outros softwares também. O software utilizado neste projeto foi o do *Cube Pro* para a impressão do ABS e o *Slic3r Prusa Edition* juntamente com o *Pronterface* para a impressão de PLA.

Sendo equipamentos diferentes, o software da *Cube Pro* conseguia fazer o fatiamento diretamente, enquanto que para a utilização da hello BEE Prusa foi necessário fazer esse fatiamento e geração do *g-code* através de dois softwares.

2.2. Processo de Modelação por Deposição de Material Fundido (FDM)

Os provetes utilizados neste estudo foram produzidos através da tecnologia FDM, a mesma irá ter uma descrição mais detalhada das suas variáveis de fabricação.

2.2.1. Funcionamento Geral

O material utilizado em impressoras de FDM encontra-se na forma de filamento enrolado em bobine/cartucho. Esse filamento pode ter várias espessuras que podem variar entre 1.75mm e 2.85mm.

Esta tecnologia consiste na extrusão do filamento de resina termoplástica e na sua deposição em camadas sobre uma plataforma. Na Figura 10 está ilustrada a construção de camada. O cabeçote/cabeça de impressão tem uma matriz em forma de bico que controla o fluxo de material que se encontra aquecido acima da sua temperatura de fusão. Assim, a resina acaba por endurecer rapidamente quando entra em contacto com o exterior visto que este apresenta uma atmosfera mais fria. Essa deposição de material sólido gera então a camada, como demonstra a Figura 10.

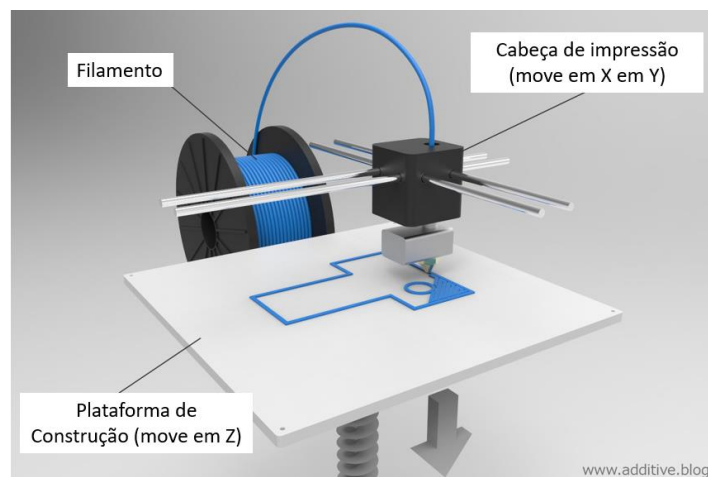


Figura 10 Esquema de Funcionamento de FDM (FDM – Fused Deposition Modeling (or FFF, PJP, LPD), 2017)

O material que se encontra em filamento, é então alimentado pela extrusora que tem dois rolos (um para o material da peça e outro para as estruturas de suporte) que giram em sentido inverso para que possam guiar o material até à cabeça de extrusão onde acaba por ser parcialmente fundido através de um sistema de aquecimento elétrico. Na ponta da cabeça de extrusão está o bico de extrusão, tratando-se então da ferramenta que faz com que a impressora deposite camadas de material sobre a plataforma de forma precisa e controlada

através das instruções computadorizadas. O diâmetro dos filamentos pode variar entre 1.75mm e 2.85mm, sendo uma medida standard, enquanto o diâmetro do bico de extrusão pode também variar mais, neste caso de máquina para máquina, sendo os valores entre 0.25mm e 0.80mm (Upputuri, 2017).

Em algumas impressoras quando terminam a camada, a cabeça de extrusão sobe no eixo vertical até à cota onde será iniciada a camada seguinte para imprimir essa camada, contudo, em outras, é a plataforma que desce no eixo vertical fazendo com que a cabeça possa imprimir cada camada seguinte. Existem ainda casos onde a câmara de fabrico é aquecida e a plataforma também, de forma a providenciar um arrefecimento do material mais uniforme.

2.2.2. Sistemas Industriais de FDM e Sistemas Desktop

As máquinas de FDM podem ser separadas em dois grupos, as máquinas industriais e as máquinas desktop. Os modos de funcionamento de ambas são muito semelhantes, contudo, a capacidade é muito diferente. As máquinas industriais são equipamentos maiores, o que significa que podem completar impressões maiores de forma mais rápida e, devido a essa capacidade, podem também produzir peças maiores ou vários modelos ao mesmo tempo.

Outra diferença presente também muito importante, é o custo. Graças ao aumento da popularidade destes equipamentos nos últimos anos, acabou por haver um decréscimo do custo para se obter uma impressora de mesa, bem como a disponibilidade de materiais para serem utilizados, nomeadamente o Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS) e o Poli Ácido Lático (PLA).

Relativamente às configurações de impressão, os fabricantes de equipamentos de FDM industriais disponibilizam configurações de impressão fechadas, não permitindo assim a alteração de parâmetros de processos uma vez que os mesmos são determinados de forma automática, procurando sempre a melhor qualidade possível com dados previamente determinados por estudos feitos pelo fabricante.

Nas impressoras desktop, o fabricante acaba por disponibilizar softwares abertos que permitem a definição dos parâmetros de impressão, contudo, tal facto requer conhecimento da tecnologia de modo a poder combinar as diversas opções disponíveis da melhor forma possível (Alkaios Bournias Varotsis, 2017).

2.2.3. Bicos de Extrusão

Existem máquinas que podem ter segundo bico para extrusão de materiais diferentes, utilizado na construção de suportes. O suporte é indispensável para a construção de camadas que não estejam conectadas às camadas já impressas do objeto. Geralmente, existem dois tipos diferentes de materiais para suporte, um primeiro material mais frágil e de fácil remoção, que deve ser retirado manualmente no fim do processo (*Breakaway Support Structures* (BASS), do mesmo material da peça) e, um segundo material, que pode ser removido quando imerso numa solução líquida constituída por água e um agente de limpeza (*Soluble Release Support* (SR), normalmente de outro material) (Volpato, 2007). No entanto, a maioria das máquinas tem apenas um bico de extrusão. Nesse caso, quando existe a necessidade de material de suporte, o que acontece é que a máquina utiliza o mesmo material, contudo, com uma configuração diferente para que o mesmo fique frágil e consiga ser removido facilmente no final do processo de forma manual (Figura 11).

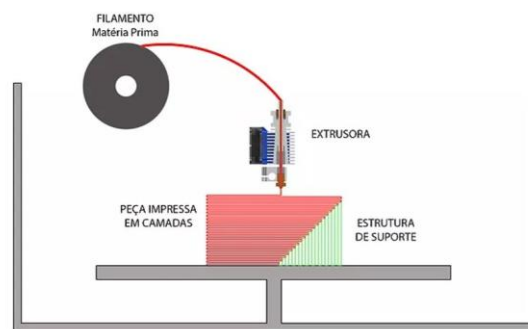


Figura 11 Máquina com um bico extrusor (Varotsis, 2017)

O bico de extrusão é um dos componentes mais importantes das impressoras 3D uma vez que se trata da última peça que o material toca antes de ser extrudido para a plataforma de construção. No início apenas existia um tipo de bicos, neste caso, bicos de latão com diâmetro de 0,4mm. Devido às excelentes propriedades do latão em termos de condutividade, bem como o baixo ponto de fusão e natureza não abrasiva dos típicos materiais a serem impressos, neste caso ABS e PLA, este bico seria mais que suficiente para a sua função. Contudo, e com a crescente utilização da tecnologia e introdução de novos materiais, foi necessário aumentar a gama de bicos para que os mesmos fossem capazes de suportar tanto temperaturas superiores como materiais mais abrasivos. Os bicos podem ser caracterizados através de algumas categorias (Upputuri, 2017):

- a) Diâmetro do filamento: 1.75mm ou 2.85mm (trata-se de medidas standard)

- b) Material do bico: existem vários materiais para o bico de impressão, e vão sendo lançados novos com alguma regularidade, podem ser por exemplo de latão, aço inoxidável, aço endurecido, titânio, entre outros:
- a. Latão: é o material mais utilizado, sendo capaz de imprimir materiais como PLA (Poliácido láctico), ABS (Acrilonitrila butadieno estireno), PETG (Politereftalato de etileno modificado), PA (poliamida), TPE (Elastómeros Termoplásticos), TPU (PC (Policarbonato) e a maioria dos materiais não abrasivos.
 - b. Aço inoxidável: são os bicos mais apropriados para impressão de materiais abrasivos bem como para aplicações médicas
 - c. Aço endurecido: adequados para impressão de materiais puramente abrasivos.
 - d. Materiais especializados: outros materiais como tungstênio e o rubi também podem ser utilizados para a fabricação de bicos mais duros que pode resistir a uma abrasão constante. São destinados à impressão exclusiva de materiais abrasivos e geralmente são muito mais caros do que qualquer uma das outras opções.
- c) Diâmetro do bico: começou por existir apenas um diâmetro standard, 0.4mm, mas atualmente existem vários diâmetros no mercado, como 0.25mm, 0.6mm e 0.8mm.
- d) Comprimento do bico: existem bicos compridos e bicos curtos. Os mais longos são mais fáceis de limpar devido ao fluxo de ar ser mais adequado, já os mais curtos, reduzem a perda de calor, ajudam na melhor transmissão de calor e também minimizam o erro de posicionamento. Para além disso, em questões de fabrico temos uma menor quantidade de material utilizado. Cada vez mais os fabricantes de impressoras 3D estão a optar por bicos mais curtos.
- e) Forma externa do bico: existem, em termos gerais, duas formas para o exterior do bico: bicos pontiagudos e bicos de cabeça chata. A principal vantagem dos bicos pontiagudos, é que reduzem a transferência de calor indesejada para o material já depositado. Um critério importante para a qualidade da impressão 3D é garantir que o material arrefeça rapidamente após a sua deposição. Contudo, com o bico de cabeça chata aquecemos de novo o material indesejado durante a deposição da nova camada. Os bicos pontiagudos exigem maior precisão de posicionamento e qualquer posicionamento incorreto pode riscar a plataforma ou o material depositado com folga não ficando pressionado contra a plataforma. Assim, caso se pretenda melhor

robustez, devemos optar pelo bico com a cabeça chata, se pretendermos melhor qualidade devemos optar pelo pontiagudo.

- f) Forma interna do bico: não existem grandes limitações no bico, exceto não deixar condutos finos.

2.2.4. Materiais utilizados no processo FDM

Um dos pontos fortes da tecnologia FDM é também o grande leque de materiais disponíveis. Esses materiais podem variar desde termoplásticos “clássicos” como PLA e ABS até materiais técnicos, como por exemplo PA, TPU, PETG, bem como materiais de alta performance como o Poli(éter-éter-cetona) (PEEK). A Figura 12 mostra a variedade de materiais existentes que podem ser utilizados nesta tecnologia, bem como algumas das suas características (Alkaios Bournias Varotsis, 2017).

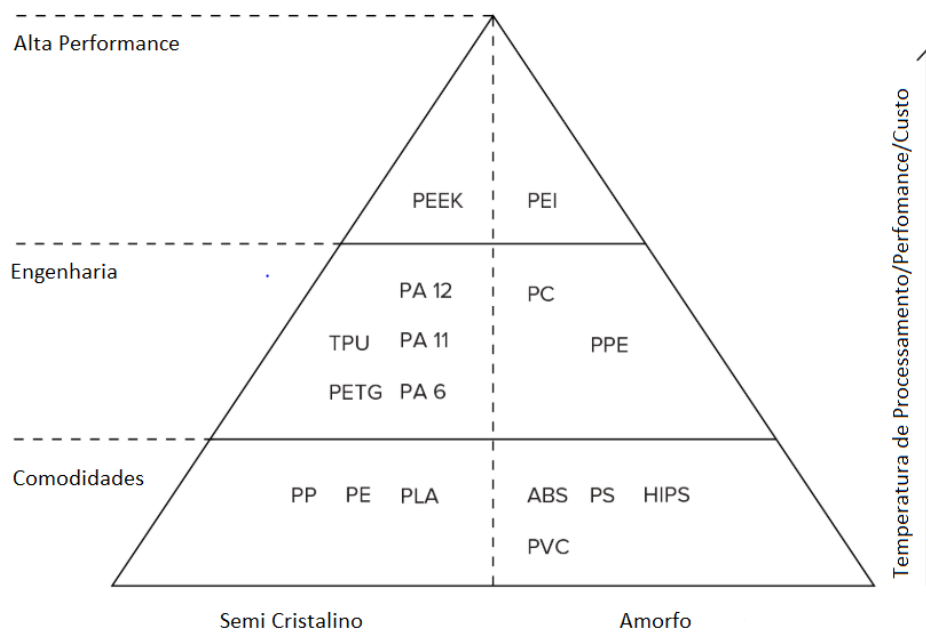


Figura 12 Materiais utilizados em FDM (Varotsis, 2017)

Nesta pirâmide, regra geral, quanto mais no topo está posicionado o material, melhores são as suas propriedades mecânicas. Na Tabela 4 estão as principais vantagens e desvantagens de cada material.

Tabela 4 Vantagens e Desvantagens dos materiais utilizados em FDM (3d Matter, 2016)

Material	Vantagens	Desvantagens
PLA	Proveniente de uma fonte bio; Biodegradável; Sem odor; Pode ser pós-processado com papel de lixa e pintado com acrílicos.	Pouca resistência à humidade; Não pode ser colado facilmente.
ABS	Pode ser processado com vapores de acetona para um acabamento brilhante; Pode ser pós-processado com papel de lixa e pintado com acrílicos; A acetona pode também ser usada como cola; Boa resistência à abrasão.	Sensibilidade à luz UV; Cheiro quando impresso; Emissões de fumos potencialmente altas.
PET	Pode estar em contacto com a comida; Boa resistência à humidade; Boa resistência química; Reciclável; Boa resistência à abrasão; Pode ser pós-processado com papel de lixa e pintado com acrílicos.	Mais pesado do que PLA e ABS.
Nylon	Boa resistência química; Boa resistência mecânica.	Absorve a humidade; Emissões de fumos potencialmente altas.
TPU	Boa resistência à abrasão; Boa resistência ao óleo e gordura.	Difícil pós-processamento; Não pode ser colado facilmente.
PC	Pode ser esterilizado; Fácil pós-processamento (lixa)	Sensível à luz UV

Em termos gerais, o PLA é o polímero mais fácil de imprimir e dá uma boa qualidade à peça visualmente. É rígido, contudo é frágil. Quando é necessária melhor resistência à temperatura e maior tenacidade, recorre-se ao ABS. Relativamente ao PET, trata-se de um

material mais macio. O Nylon tem boas propriedades mecânicas e, em particular, a melhor resistência ao impacto para um filamento não flexível; contudo, a adesão de camada por vezes é problemática. O TPU é mais utilizado em aplicações flexíveis, porém apresenta boa resistência ao impacto. O material mais forte dos listados é o PC, podendo ser uma alternativa interessante ao ABS visto que tem propriedades similares.

Assim, a escolha do polímero adequado é fundamental para a obtenção de uma peça impressa, principalmente se a aplicação da mesma for uso funcional (Alkaios Bournias Varotsis, 2017).

2.2.5. Parâmetros de fabricação

O mercado evolui de uma forma cada vez mais rápida, acabando por ser necessário otimizar a eficiência e eficácia dos processos de fabrico.

Como a margem que existe para o desenvolvimento desta indústria é grande, e como as empresas acabam por estar constantemente à procura de novos métodos para melhoria dos processos, redução de custos e aumento de produtividade, tem havido muitos desenvolvimentos ao longo dos anos.

Os produtos finais de um processo de FDM podem ser avaliados mediante dois conjuntos de índices diferentes, os índices técnicos (como por exemplo a resistência a tração, flexão, impacto e também a precisão dimensional e de forma) e os índices económicos (tempo de fabricação e quantidade de material e suporte utilizados) (Sood et al., 2012).

Esses índices, são influenciados pelos parâmetros utilizados na fabricação, podendo ser controlados através de combinações feitas através da interface da máquina, de forma direta ou indireta.

Nos índices técnicos, os parâmetros que estão presentes são vários, a saber: orientação de construção, ângulo de varrimento, espessura de camada, largura de varredura, largura de contorno, número de contornos, percentagem de preenchimento, velocidade de extrusão e temperatura de extrusão, alguns desses parâmetros podem ser vistos na Figura 13. O termo varredura corresponde ao filamento depositado no processo de extrusão (Volpato, 2007).

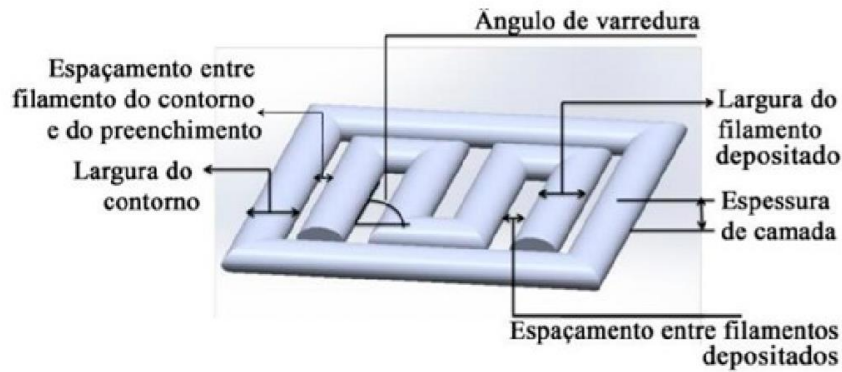


Figura 13 Parâmetros de construção (VOLPATO, et al., 2007)

Segue uma breve descrição relativamente aos principais parâmetros encontrados na literatura:

- **Orientação de construção (*build orientation*)** – trata-se da forma como a peça é orientada sobre a plataforma onde a mesma é construída, em relação aos eixos X, Y e Z
- **Espessura de camada (*layer thickness*)** – é um parâmetro que depende do diâmetro da ponta do bico extrusor da impressora, definindo então a espessura da camada depositada.
- **Lacuna de ar (*air gap*)** – é a lacuna que fica entre os caminhos adjacentes na mesma camada
- **Ângulo de varredura/arraste (*raster angle*)** – é o ângulo padrão de arraste em relação ao eixo X da camada inferior da peça, admitindo valores entre 0 e 90°.
- **Largura do filamento de arraste (*raster width*)** – é a largura do filamento que preenche a peça, também determinado pelo diâmetro da ponta do bocal.
- **Largura do contorno (*contour width*)** – largura do contorno que circunda a peça.
- **Número de contornos** – total de contornos internos e externos que são necessários para a construção da peça. (Mohamed et al., 2015)

Para além destes parâmetros que são absolutamente determinantes a esta técnica de fabrico aditivo, existem ainda outros parâmetros que podem ser escolhidos através dos softwares próprios como o *Slic3r*®, que é utilizado para fatiar o arquivo STL e produzir o *G-code*, a saber:

- **Velocidade de impressão** – velocidade com que é feita a deposição de material e consequentemente a construção da peça
- **Densidade de enchimento** – dita a quantidade de material que será depositado para o preenchimento da peça, varia consoante o tipo de modelo e a resistência pretendida, bem como da velocidade ou outra especificação da peça.
- **Espessura da primeira camada** – trata-se da espessura com que a base da peça é depositada, influenciando a aderência da peça à plataforma.
- **Espessura de camada** – influencia a qualidade das peças produzidas sendo então a espessura das camadas depositadas após a primeira (Slic3r, 2014).

2.2.6. Influência de alguns parâmetros

Sendo que o FDM se trata de um processo de deposição de material, podem ocorrer falhas na deposição que podem ser resultantes de algum parâmetro de impressão, mas também de características da matéria. Tais falhas, poderão desencadear o aparecimento de defeitos na superfície ou no interior da peça.

Os defeitos no interior da peça são, tipicamente, originados por falha de deposição de material, ou seja, a inconsistência que por vezes existe na deposição de material, causada por escorregamento de filamento nas engrenagens de alimentação, acaba por diminuir a qualidade do interior da peça.

Os defeitos no exterior podem ser, por exemplo, o já descrito efeito de escada que está relacionado com a altura da camada. Sendo que a altura da camada define a altura dos filamentos depositados por camada (“fatias”), um valor mais baixo irá permitir uma maior resolução do objeto produzido e também uma melhor acomodação das camadas. No entanto, para tempos de impressão mais curtos, é benéfico um maior valor de altura da camada pois quanto mais fina a camada, mais camadas terão de ser feitas. Este parâmetro geralmente encontra-se num intervalo de 0.1mm a 0.4mm. As alturas mais utilizadas são 0.2mm e 0.3mm, mediante a sua aplicabilidade. Quando é necessário uma maior precisão dimensional devem ser utilizados valores de altura menores ao passo que para uma maior rigidez a altura de camada deve ser maior (Alafaghani & Qattawi, 2018).

A orientação de construção conta também com vários artigos onde se pretende perceber qual a melhor orientação para obter peças com maior resistência mecânica. Estima-se que as peças construídas em X (0°) apresentam maior resistência à tração e a peças com

orientação mista (45°) possuem maior vida em fadiga e melhor capacidade de armazenamento de energia (Afrose et al., 2016).

No que toca ao preenchimento, quanto maior for o seu valor, maior a resistência da peça produzida. No entanto, aumenta o tempo de impressão e o material gasto. Dependendo da funcionalidade da peça e da resistência desejada, este valor varia de 0 a 100%. Alguns estudos referem que a melhor precisão dimensional se obtém com um preenchimento de 20% num modelo hexagonal, contudo, para se obterem melhores propriedades mecânicas, é necessário o preenchimento a 100% através de um modelo geométrico triangular (Alafaghani & Qattawi, 2018).

A velocidade de impressão é a velocidade com que o bico se move durante a impressão, essa deposição é limitada também pelo fluxo de material. Acaba por poder ser limitada pelo hardware sendo que os valores para a velocidade média situam-se entre os 40 e 60mm/s. A definição da velocidade vai afetar a qualidade final da peça, como depende do fluxo de material está também associada à temperatura de extrusão (Afrose et al., 2016).

A temperatura de extrusão é definida através da viscosidade do material (para que seja então facilitada a extrusão através do bico), existindo também a necessidade de amolecer as camadas depositadas para garantir que haja união entre elas. Para além disso, garante também que o filamento depositado se sustenta com uma adesão adequada. Esta temperatura varia mediante o tipo de material e também de fornecedor. (Alafaghani & Qattawi, 2018).

2.3. Materiais Poliméricos: ABS e PLA

Existem diversos polímeros que podem ser utilizados nesta tecnologia, como referido anteriormente. Contudo, neste projeto foram utilizados dois, o ABS e o PLA, que serão então abordados mais profundamente nesta secção. São materiais bastante distintos, sendo que o PLA é biodegradável e biocompatível enquanto que o ABS é mais utilizado na indústria, então a ideia seria perceber como materiais tão diferentes iriam degradar-se nas mesmas condições.

2.3.1. Conceitos fundamentais

A palavra polímero deriva do grego poli (muitos) e meros (unidade de repetição). Assim sendo, podemos definir um polímero como sendo uma macromolécula composta por

inúmeras unidades químicas iguais, repetidas de forma regular ao longo da cadeia. Essas unidades chamadas *meros*, estão ligadas entre si através de ligações covalentes. Estas macromoléculas são obtidas através de reações químicas de polimerização. A quantidade de meros que existem numa cadeia polimérica determina o seu grau de polimerização (GP) que costuma ser simbolizado por n (Canevarolo, 2002).

As propriedades físicas dos polímeros dependem, na sua maioria, do comprimento e também da estrutura da molécula, ou seja, da sua massa molar. Assim, os polímeros podem apresentar bastante variação no que toca às suas propriedades físicas, como por exemplo a temperatura de transição vítrea (T_g), uma vez que apresentam uma larga faixa de valores de massa molar também (Canevarolo, 2002).

De forma a que se possa dar a síntese de um polímero, é indispensável o envolvimento de moléculas bifuncionais de baixa massa molar na reação. A bifuncionalidade define-se como sendo quando as moléculas apresentam dois ou mais sítios reativos, podendo ser duplas ligações e/ou grupos funcionais (Canevarolo, 2002).

Os polímeros dividem-se em grupos mediante a diversidade dos grupos funcionais envolvidos, como por exemplo poliamidas, poliésteres, poliolefinas, poliuretanos, etc. Quanto à diversidade das unidades repetitivas que estão envolvidas na formação da cadeia, os polímeros podem ser divididos em homopolímeros e copolímeros, sendo a diferença que o último é composto por duas ou mais unidades repetitivas diferentes. Os polímeros podem ser classificados em termoplásticos ou termoendurecíveis. A diferença entre eles é que os termoplásticos podem ser fundidos e moldados quando são submetidos à ação da temperatura e pressão, numa transformação química reversível enquanto os termoendurecíveis uma vez aquecidos sofrem uma reação química irreversível, de modo que, assumem uma estrutura com ligações cruzadas (reticuladas) e, após o seu arrefecimento, acabam por se tornar insolúveis. Existem ainda os elastómeros que são polímeros que com um leve aumento da temperatura e significativo aumento de pressão apresentam uma alta flexibilidade, tendo assim semelhança com a borracha, mas com maior resistência (Canevarolo, 2002).

A classificação dos polímeros pode ser feita quanto ao seu comportamento e desempenho mecânico. Quando se aborda comportamento mecânico, são consideradas as classes referentes a materiais plásticos (termoplásticos, termoendurecíveis e elastómeros). Na abordagem ao desempenho mecânico, a classificação é feita com base no desempenho

mecânico que os polímeros termoplásticos exibem quando utilizados na produção de um componente. Assim, podemos dividi-los em três classes:

- **Termoplásticos convencionais** – São polímeros de baixo custo, fáceis de processar e de alta produção. Representam cerca de 90% da produção total de polímeros no mundo, no entanto, têm baixo nível de exigência mecânica. Alguns exemplos são o poliestireno e o policloreto de vinil.
- **Termoplásticos especiais** – Nesta classe os polímeros são ligeiramente mais caros que os convencionais, no então as propriedades como estabilidade térmica, química e transparência são muito melhores. Aqui inserem-se materiais como o estireno-acrilonitrila e o politetrafluoro-etileno.
- **Termoplásticos de engenharia especiais** – Estes polímeros possuem na sua cadeia principal uma quantidade significativa de anéis aromáticos, o que aumenta a sua estabilidade térmica, chegando a suportar temperaturas superiores a 150°C. Assim, são bastante utilizados em aplicações que requeiram resistência a elevadas temperaturas. Como exemplos temos os polímeros de cristal líquido polimérico, polieter-eter-cetona e polímeros que contenham enxofre (Canevarolo, 2002).

2.3.2. PLA

O PLA caracteriza-se por ser um poliéster alifático termoplástico e biodegradável, que deriva então de fontes renováveis, como amidos vegetais e trigo, sendo por isso considerado um material sustentável e, por isso, acaba por ter um papel muito importante na substituição de polímeros derivados do petróleo, como por exemplo o PE (polietileno), PP (polipropileno), PET (polietileno tereftalato) e PS (Poliestireno) para algumas aplicações (Castro-Aguirre, Iñiguez-Franco, & Samsudin, 2016).

Quando este material surgiu para impressão, tinha um custo elevado e uma baixa disponibilidade, bem como um peso molecular limitando o que, fez com que as aplicações fossem na sua maioria no sector médico para a fabricação de implantes, scaffolds de tecido e suturas internas, uma vez que apresentava excelentes características de biocompatibilidade de bioabsorção (Lim et al., 2008).

Para a produção deste polímero, é necessário ir do processamento até à polimerização de monómeros a partir do ácido láctico. Sendo que o ácido láctico é uma molécula quiral (trata-

se de uma molécula que não pode ser sobreposta à sua imagem espelhada) e exibe um par de enantiômeros (imagens especulares) conhecidos como D e L-láctico, que podem assumir 3 formas: D-láctico puro, o L-láctico puro e o meso-láctico, representadas na Figura 14



Figura 14 Formas Enantioméricas do PLA (Madhavan Nampoothiri et al., 2010)

Os enantiômeros do ácido láctico, D e L, divergem entre si pelo efeito sob luz polarizada. O estereoisômero L é levogiro, ou seja, desvia a luz polarizada para a esquerda, enquanto que, o estereoisômero D é dextrogiro, pois desvia a luz polarizada para a direita. Quando os estereoisômeros L e D estão em quantidades iguais (mistura racêmica), a mistura não reflete nenhum feixe de luz sendo opticamente inativa (Gupta et al., 2007).

O ácido láctico pode ser produzido através de recursos petroquímicos ou através de recursos naturais. É obtido de forma química sendo obtido a partir da hidrólise de lactonitrilo por ácidos fortes, a qual fornece uma mistura de enantiômeros D e L-láctico, numa percentagem de 50% para cada um (Gupta et al., 2007).

O método natural de obtenção do PLA é através da fermentação bacteriana. Esta via acaba por oferecer vantagens tais como o baixo custo com substrato, menor consumo de energia e temperaturas de produção mais baixa. Para além disso, permite que o produto tenha elevados níveis de isômeros levogiros (refletem a luz para a esquerda) que proporciona consequentemente uma maior cristalinidade ao PLA. O ácido láctico que é produzido através da fermentação microbiana é tipicamente composto por 99.5% de estereoisômeros L e apenas 0.5% de estereoisômeros D (Gupta et al., 2007; Rasal et al., 2010; Vink et al., 2004).

A polimerização do ácido láctido pode então ser feita através de vários métodos como policondensação (remoção de água do ácido láctico por técnicas de condensação com uso de solventes, a vácuo e a temperaturas elevadas), polimerização por abertura de anel (método utilizado pela NatureWorks® que é a atual líder de produção de PLA), desidratação azeotópica e polimerização enzimática. Os dois primeiros métodos são os mais recorrentes (Auras et al., 2004; Garlotta, 2001; Lasprilla et al., 2012).

Algumas propriedades do PLA como cristalinidade, ponto de fusão ou solubilidade são influenciadas pela proporção de enantiómeros L e D no polímero. Quando os polímeros possuem maior nível de enantiómero L (D<2%) são mais cristalinos. Naturalmente, quando existe maior taxa de D é mais amorfo. Na Tabela 5 estão explícitas as diferenças em termos de propriedades físicas mediante a razão de copolímeros. Os dados sobre o PLA utilizado neste trabalho encontram-se em **Erro! A origem da referência não foi encontrada.**

Tabela 5 Propriedades Físicas do PLA Copolimerizado. (Lim et al., 2008)

Razão dos Copolímeros	Temperatura de Transição Vítrea (°C)	Temperatura de Fusão (°C)
100/0(L/D,L) - PLA	63	178
95/5(L/D,L) - PLA	59	164
90/10(L/D,L) - PLA	56	150
85/15(L/D,L) - PLA	56	140
80/20(L/D,L) - PLA	56	125

Os filamentos deste material possuem boa adesão quando num processo de impressão, sendo que as suas propriedades pós-processo também são boas. Quando a peça é impressa, poderá ser lixada, colada ou pintada. No mercado existem várias cores disponíveis, bem como marcas, acabando por ter como característica uma superfície mais brilhante. Em média a temperatura de impressão do PLA ronda os 200°C, podendo variar mediante os fornecedores (a marca chinesa E-Sun recomenda uma faixa de 190-215°C, a 3D LAB recomenda 200-220°C, por exemplo). Como o PLA é um material que não tem tendência a empenar, não necessita de uma mesa aquecida, contudo, caso seja utilizada uma, a temperatura recomendada é 60°C.

Trata-se então de um material que consegue apresentar peças com muita precisão, cantos acentuados, detalhes precisos e bom acabamento de superfície devido à baixa concentração e alta fluidez que apresenta. Contudo, a sua aplicação é limitada pois as peças acabam por apresentar elevada fragilidade, tendo um alongamento menor que 10% da sua rutura.

Assim sendo, as vantagens do PLA são a qualidade visual que consegue apresentar comparando com outros materiais que têm a mesma disponibilidade no mercado e a boa resistência mecânica. A Figura 15 representa o perfil do PLA.

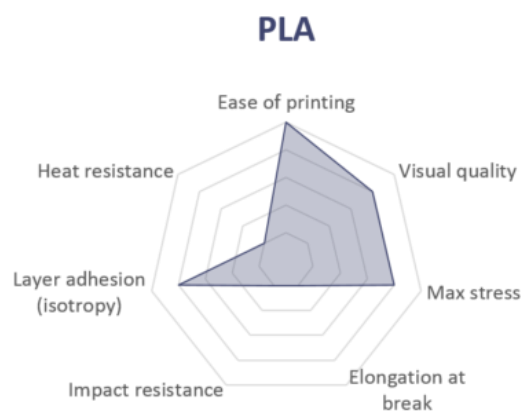


Figura 15 Perfil do material PLA (Alkaios Bournias Varotsis, 2017)

2.3.3. ABS

O ABS trata-se de um termoplástico amorfo que deriva do petróleo. É um material que tem características de engenharia com boas propriedades mecânicas e, acaba por ser utilizado em grande escala em impressoras 3D pois consegue ter várias aplicações, tanto industriais como domésticas. As peças produzidas em ABS apresentam duas características que são ideais para a fabricação de componentes mecânicos, flexibilidade e resistência.

Este polímero está entre os principais copolímeros do estireno, sendo obtido através da polimerização entre os monómeros acrilonitrila, butadieno e estireno. A fabricação do ABS inicia-se com a produção do copolímero de estireno-acrilonitrila (SAN), que pode ser produzido por intermédio das técnicas de polimerização por suspensão (heterogénea) ou

solução (homogénea). O SAN é frequentemente empregado na fabricação de utensílios domésticos, partes internas de automóveis, entre outros (Wiebeck & Harada, 2005).

Na Figura 16 encontra-se resumido o processo de obtenção do ABS e na Figura 17 encontra-se a representação gráfica da estrutura química do copolímero ABS.

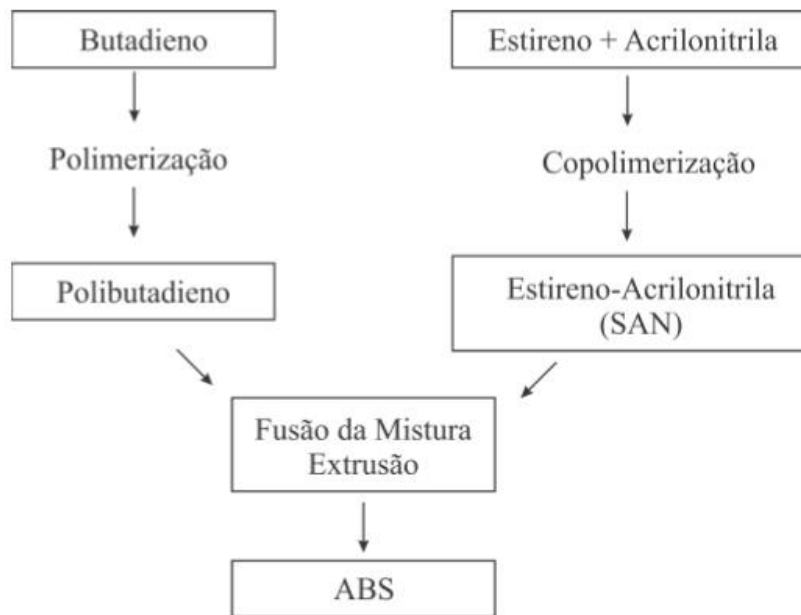


Figura 16 Resumo do Processo de Obtenção do ABS (Wiebeck & Harada, 2005)

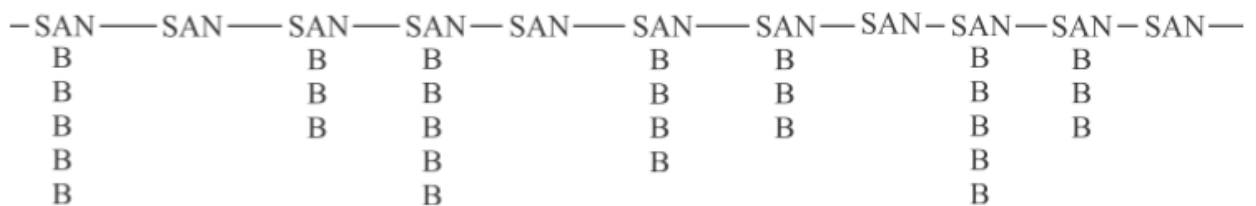


Figura 17 Representação Gráfica da Estrutura Química do Copolímero ABS (Wiebeck & Harada, 2005)

Mediante a concentração de monómeros que compõe a mistura de ABS, as propriedades serão diferentes também. Caso os níveis de acrilonitrila sejam altos, as resistências térmicas e químicas aumentam; quando é o grupo de estireno, existe maior mobilidade, rigidez e brilho; no caso do butadieno, é fornecida uma maior resistência ao impacto e capacidade de alongamento. O ABS comum normalmente tem em média 20% de butadieno, 25% de

acrilonitrila e 55% de estireno. No entanto, existe a possibilidade de fazer combinações com outros polímeros para melhorar as características desejáveis. Por exemplo, recorrendo à copolimerização do ABS com PVC, é possível obter uma maior resistência ao calor e ao impacto (Wiebeck & Harada, 2005).

O ABS apresenta módulo de elasticidade entre as temperaturas -40°C até 150°C , exibindo também boa resistência à tração, impacto e dureza. Os valores de resistência à tração durante o escoamento variam entre 31 a 55 MPa. Mediante as condições de processo, é um material que pode ser submetido a temperaturas permanentes até ao uso de 80°C sem sofrer deformações excessivas (Wiebeck & Harada, 2005).

No que toca à resistência a alguns meios, o ABS apresenta resistência a à água, a soluções salinas, às soluções alcalinas, aos ácidos orgânicos ou ácidos minerais diluídos. Possui baixa resistência diante de hidrocarbonetos aromáticos, acetonas, éteres, ésteres, hidrocarbonetos clorados e ácidos minerais ou orgânicos com alta concentração. Além disso, o ABS apresenta facilidade para queima, ou seja, é inflamável (Wiebeck & Harada, 2005).

A temperatura de impressão do processo pode variar mediante o fabricante, sendo em torno dos 225°C . Como o ABS é um material que tem tendência a empenar, é recomendado que se utilize uma mesa aquecida com uma temperatura máxima de 120°C . O ABS quando é aquecido liberta monóxido de carbono e cianeto de hidrogénio que, mesmo sendo toleráveis, em altas quantidades podem chegar a ser tóxicos. A Figura 18 representa o perfil do ABS.

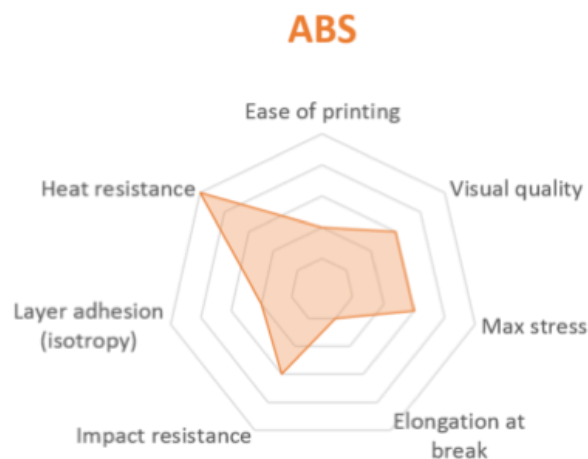


Figura 18 Perfil do material ABS (Alkaios Bournias Varotsis, 2017)

2.3.4. Comparação PLA e ABS

Apesar de o PLA e o ABS serem dos materiais mais comuns no processo de FDM, diferem bastante entre si. O ABS é um termoplástico comum muito conhecido na indústria de injeção (utilizado em aplicações como LEGO, caixas eletrônicas, para-choques...) e o PLA é um termoplástico biodegradável que deriva de recursos renováveis sendo algumas das aplicações copos de plásticos e implantes médicos (Giang, 2020).

Relativamente às tolerâncias e à precisão dos componentes impressos FDM, os mesmos dependem amplamente da calibração da impressora e da complexidade do modelo. No entanto, o ABS e o PLA podem ser usados para criar peças dimensionalmente precisas, detalhes de impressão de até 0,8 mm. Para conectar peças, recomenda-se uma tolerância de 0,5 mm e o uso de uma espessura mínima de parede de 1-2 mm para garantir resistência adequada nos elementos da parede (Giang, 2020).

Devido à sua temperatura de impressão mais baixa, o PLA, quando arrefecido adequadamente, tem menos probabilidade de se deformar (facilitando a impressão) e pode imprimir arestas e detalhes mais nítidos em comparação com o ABS. A Tabela 6 expressa algumas características que nos permitem fazer uma comparação entre os dois materiais (Giang, 2020).

Tabela 6 Propriedades do ABS e do PLA (Giang, 2020)

Propriedades	ABS	PLA
Resistência à tração	27 MPa	37 MPa
Alongamento	3.5 - 50%	6%
Módulo Flexão	2.1 - 7.6 GPa	4 GPa
Densidade	1.0 - 1.4 g/cm ³	1.3 g/cm ³
Ponto de fusão	N/A (amorfo)	173 °C
Biodegradável	Não	Sim, quando sujeito às condições adequadas

Apesar de ambos terem valores de resistência à tração interessantes, o que torna ambos os materiais bastante adequados para aplicações de prototipagem. Frequentemente o

ABS acaba por ser preferido, pois, possui melhor ductilidade em relação ao PLA. (Giang, 2020)

Com maior resistência à flexão e melhor alongamento antes da rotura, o ABS impresso em 3D pode ser utilizado para aplicações de uso final, enquanto o PLA permanece popular na prototipagem rápida quando a forma é mais crítica do que a função.

Em termos de superfície e pós-processamento, a natureza da impressão com FDM, tanto para ABS quanto para PLA, acaba por ter as camadas de impressão visíveis após a impressão. O ABS normalmente imprime com um acabamento fosco, enquanto o PLA é semitransparente, o que geralmente resulta num acabamento mais brilhante. (Giang, 2020)

A acetona é frequentemente usada no pós-processamento para suavizar o ABS, dando também à peça um acabamento brilhante. O ABS pode ser facilmente lixado e geralmente é maquinado (por exemplo, ajustamento de furos) após a impressão. O PLA também pode ser lixado e maquinado, porém é necessário um cuidado maior (Giang, 2020).

Para aplicações de alta temperatura, o ABS (temperatura de transição vítrea de 105 ° C) é mais adequado que o PLA (temperatura de transição vítrea de 60 ° C). O PLA pode perder rapidamente sua integridade estrutural e pode começar a cair e se deformar, principalmente se estiver sob carga, à medida que se aproxima de 60 ° C (Giang, 2020).

2.4. Degradação de polímeros

Os polímeros podem sofrer degradação através de diversos mecanismos, seja por termodegradação, degradação mecânica, fotodegradação, hidrólise ou oxidação térmica (Chu, 2000; Lucas et al., 2008).

Um polímero que seja amorfo, acaba por ser mais facilmente degradável do que um polímero semicristalino, uma vez que os segmentos cristalinos reduzem a permeabilidade de água na matriz. Também quando o polímero tem um baixo peso molecular (ou cadeia linear) é degradado mais facilmente do que um polímero com alto peso molecular e/ou ramificado (Liu, 2007).

A hidrólise define-se como uma reação biomolecular onde a água e ligação instável do grupo funcional estão envolvidas. A taxa de degradação através de hidrólise é

influenciada por vários fatores desde a composição química do material até ao meio. Assim, o pH do meio pode alterar a taxa de degradação de um polímero. A velocidade com que ocorre a hidrólise é influenciada pelos grupos funcionais do polímero, onde polímeros hidrofílicos absorvem maior quantidade de água comparativamente aos polímeros hidrofóbicos, apresentando então uma maior taxa de degradação (Göpferich, 1996).

Existem estudos que apresentam alternativas de forma a tornar possível avaliar a degradação *in vitro* de polímeros biodegradáveis. Para isso, as soluções utilizadas para o ensaio podem ser ácidas, básicas, salinas, tampão fosfato-salino ou até mesmo água destilada. Alguns artigos mostram que meios básicos ou fortemente ácidos aceleram o processo de degradação de polímeros. A solução mais comumente empregada nesse tipo de ensaio é o tampão fosfato-salino (PBS), que possui em sua composição cloreto de sódio, fosfato de sódio, cloreto de potássio e fosfato de potássio. Tem como finalidade manter um valor de pH praticamente constante quando adicionada a diferentes meios e sua concentração salina se iguala a do corpo humano (Fechine, 2013). Sendo que o PLA pode ser utilizado em aplicações biomédicas, é interessante prever como se degradaria no PBS.

Outras soluções salinas também são empregadas no ensaio de degradação de polímeros, como a solução de Ringer, composta por cloreto de sódio, cloreto de potássio e cloreto de cálcio di-hidratado, possui pH na faixa de 5,0-7,5 e já foi utilizada no estudo de degradação PLA e PCL (Fechine, 2013).

O emprego de soluções de NaOH para estudos de degradação *in vitro* também é comumente utilizado, como alternativa ao meio de tampão fosfato. Tal acontece, pois, ao ter o íão OH⁻, que é um reagente fortemente nucleofílico, a hidrólise alcalina acontece o que permite acelerar o processo de degradação dos materiais em banho (Barbanti et al., 2006).

Assim, para o estudo da degradação de polímeros os testes *in vitro* apresentam custos menores, o processo pode ser acelerado e bem como as condições do ensaio (como temperatura, pH, produtos e subprodutos de degradação) que podem ser quantificadas e monitoradas. Aplicados aos polímeros bioreabsorvíveis os ensaios são, na grande maioria, feitos em solução tampão fosfato, pH 7,4, simulando as condições de osmolaridade e pH fisiológico (Barbanti et al., 2006).

2.5.Objetivos deste trabalho de projeto

Face ao exposto, o objetivo deste trabalho irá consistir em avaliar as taxas de degradação dos polímeros em função do meio onde estão inseridos. Serão escolhidas diferentes materiais e diferentes meios por forma a conseguir fazer então comparações entre a variação das propriedades mecânicas ao longo do tempo.

A degradação será por hidrólise, sendo acelerada através de meios diferentes e colocadas numa estufa com a temperatura controlada.

Os materiais utilizados são o ABS e o PLA e os meios são o tampão fosfato PBS e NaOH.

As amostras serão caracterizadas através de ensaios de flexão, tração e DSC ao de um período de cerca de trinta dias de banho.

3. Materiais e Métodos

3.1. Metodologia experimental

Este trabalho foi dividido em três etapas, descritas na Figura 19:

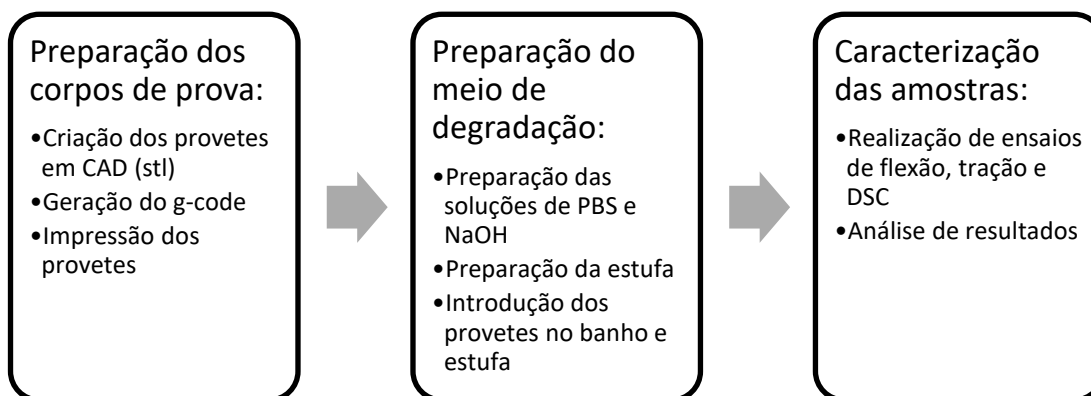


Figura 19 Metodologia Experimental

Na primeira etapa foram desenhados os corpos de prova em software CAD e posteriormente convertidos para o formato *stl*. Após essa conversão, foi gerado o *g-code* e posteriormente os provetes foram impressos.

Procedeu-se então à preparação dos banhos para a degradação e a imersão das amostras nos mesmos, colocando numa estufa de forma a controlar a temperatura.

Na última etapa as amostras com diferentes tempos de banho foram sujeitas a ensaios para sua caracterização ao longo do tempo.

3.2. Geometria das amostras

Os diferentes ensaios exigem que os provetes tenham diferentes geometrias. Essas geometrias são regidas pelas normas que serão seguidas para realizar o ensaio.

Para os ensaios de tração, através da norma ASTM:D638 os corpos de prova foram modelados com espessura de 6mm e com as dimensões apresentadas na Figura 20 (ASTM., 2014).

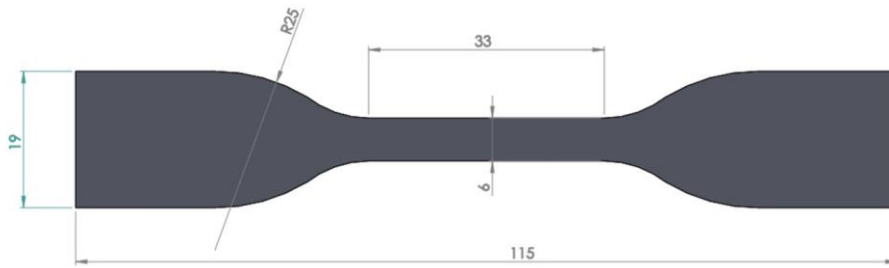


Figura 20 Geometria do corpo de prova - Ensaio Tração

Para o ensaio de flexão foi seguida a norma ASTM D790, onde se criou um corpo (Figura 21) com 127 mm x 12,7mm x 3,2mm (American Society for Testing and Materials, 1989).

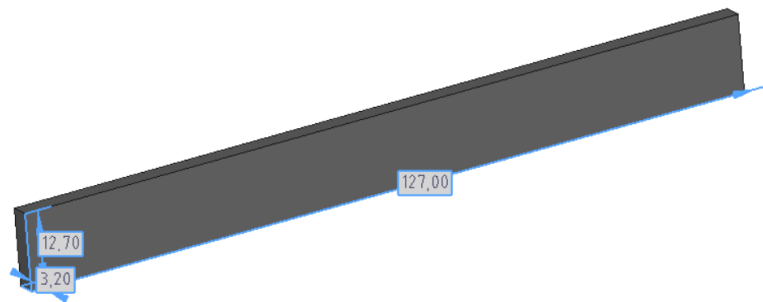


Figura 21 Geometria do corpo de prova - Ensaio Flexão

Para o ensaio de DSC foi desenhado um pequeno paralelepípedo com as dimensões 4 mm x 4mm x 1mm apenas para tornar mais coerentes as condições de ensaios relativamente a tamanho e massa, visto ser necessário apenas uma pequena porção de amostra para realizar o ensaio.

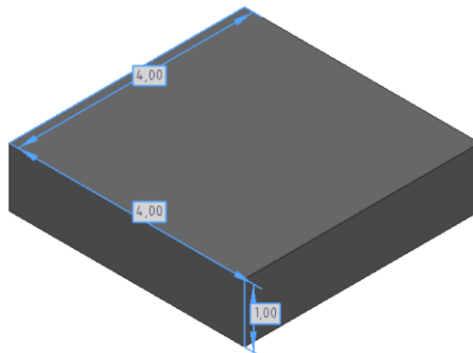


Figura 22 Geometria do corpo de prova - Ensaio DSC

Em relação ao aspeto visual dos provetes, os provetes de flexão apresentam algumas diferenças. Como espectável, o ABS empenou ligeiramente mais, como demonstra a Figura 23, onde do lado esquerdo se encontram os provetes fabricados em ABS e do lado direito os provetes fabricados em PLA.

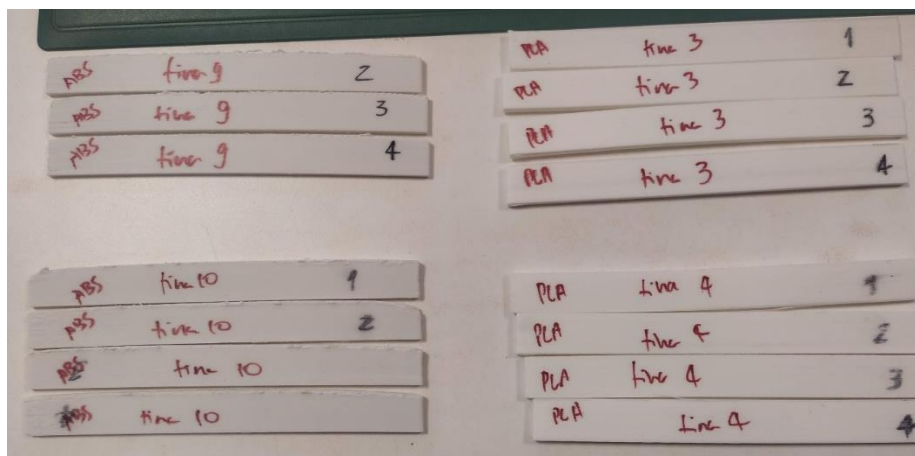


Figura 23 Empeno dos provetes de ensaio de flexão

Para cada ensaio foram feitos quatro provetes. As amostras foram submersas em dois meios distintos e testadas em três datas, ao longo do período de trinta dias. Para caracterização de amostras, foram impressos 24 provetes de tração, flexão e DSC para cada material. Eram então separados para posteriormente serem colocados em tinas quatro provetes para cada ensaio (Figura 24).

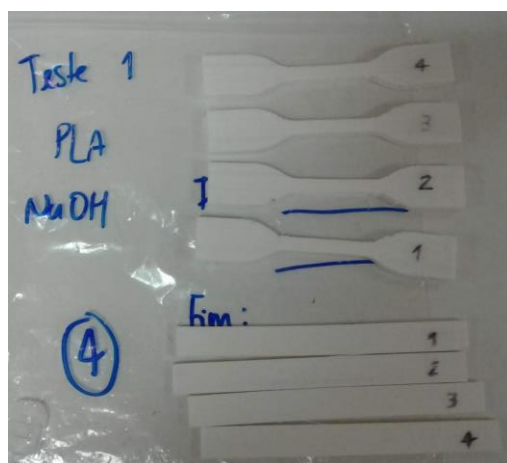


Figura 24 Amostras (tração e flexão) separadas para colocação em banho na tina

3.3. Material extrudido

3.3.1. ABS e PLA

O ABS utilizado neste projeto é da marca CubePro® ABS, é disponibilizado em cartuchos próprios da marca de cor branca, com diâmetro de filamento 1.75 mm.



Figura 25 Cartucho de ABS (fonte: <https://www.amazon.co.uk/CubePro-PLA-Printer-Cartridge-Glowing/dp/B00MFAGA7K>)

Quanto ao PLA utilizado é da marca RsPro, com o mesmo diâmetro de filamento 1,75mm e também de cor branca.



Figura 26 Cartucho de PLA (fonte: <https://no.rs-online.com/web/p/3d-printing-materials/1740008/>)

Nos anexos A e B encontram-se as fichas técnicas de ambos os materiais.

3.3.2. Parâmetros utilizados

Na utilização da CubePro, existem apenas alguns parâmetros que podem ser modificados, pois a leitura do cartucho de material é feita automaticamente, através de um código. Assim sendo, os parâmetros relativos ao material, como por exemplo a temperatura de extrusão do bico e da mesa, não podem ser modificados. Posto isto, a customização possível é relativa ao preenchimento, tanto em solidez como em padrão, primeira camada e seguintes, material de suporte, entre outras. Através de um *touchscreen* seleciona-se o ficheiro, a impressora lê e executa os parâmetros que foram definidos pelo utilizador, os parâmetros que estão associados ao material do cartucho estão definidos pela marca e associados ao código.

Como para a impressão das amostras de PLA foi utilizada outra impressora, neste caso a Prusa, é necessário gerar o *G-code* e a definição de quase todos os parâmetros é feita manualmente, os parâmetros foram analisados de forma a tornar o mais semelhante possível a impressão.

Assim, utilizaram-se os parâmetros ideais para o PLA juntamente com os parâmetros de preenchimento adotados para o ABS: preenchimento sólido e paredes exteriores com preenchimento de 100%.

No anexo C encontram-se os parâmetros que são fixos pela CubePro e que foram igualados no *Slic3r*.

3.4. Banhos de degradação

Os meios escolhidos para a degradação dos polímeros foram o PBS e o NaOH.

Para obtenção da solução de PBS foram utilizadas as quantidades de reagentes da Tabela 7, para cada litro de solução, ilustrados na Figura 27.

Tabela 7 Reagentes para a solução PBS

NaCl (g)	Na ₂ HPO ₄ (g)	NaH ₂ PO ₄ + H ₂ O (g)	Água desionizada	Volume total
82	10,5	3,55	Perfazer	1000mL

Onde:

- NaCl – Cloreto de Sódio
- Na₂HPO₄ – Fosfato Dissódico
- NaH₂PO₄ + H₂O – Fosfato Sódio Monobásico

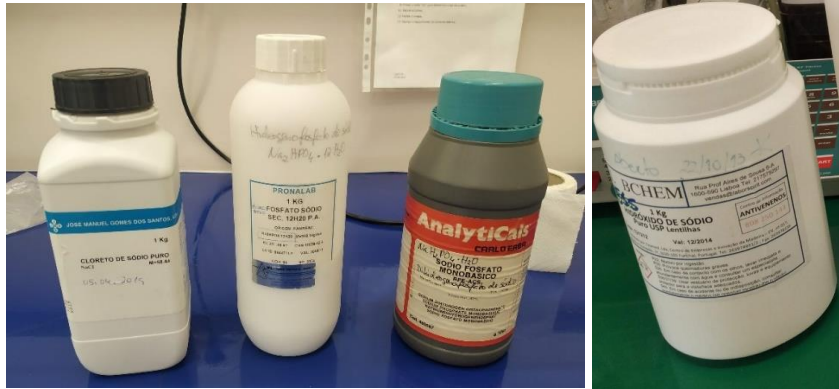


Figura 27 Reagentes utilizados para a solução de PBS (fornecedores José Manuel Gomes dos Santos, Pronalab, AnalytiCais) e reagente utilizado para a solução NaOH (fornecedor BCHEM)

O objetivo é ter um pH de 7.2, o valor de pH pode ser ajustado usando-se ácido clorídrico (HCl) ou hidróxido de sódio (NaOH), neste caso a concentração pretendida era de 0.1M.

Para a preparação de NaOH os reagentes foram NaOH (4,0g para cada litro de solução) perfazendo o volume com água destilada e agitando, com concentração 0,1M.

3.5.Equipamentos

De seguida serão descritos equipamentos utilizados neste trabalho, tanto para fabricação de amostras, como para execução dos ensaios de caracterização.

3.5.1. Equipamento de FDM

Para a impressão dos provetes de ABS foi utilizada uma CubePro (Figura 28)

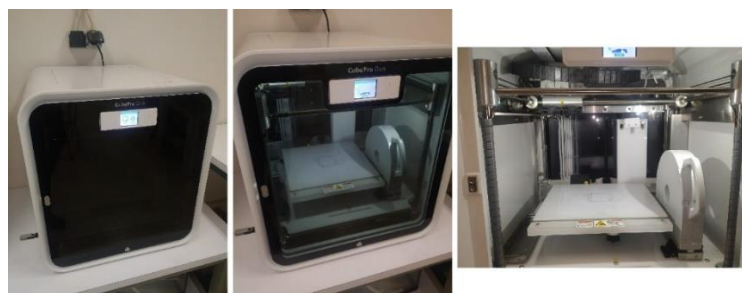


Figura 28 Impressora CubePro

As características do equipamento são as seguintes: (Direct, 2016)

- Impressora 3D com cupla cabeça de impressão
- Tecnologia: extrusão termoplástica
- Grande tamanho do objeto: 280 x 270 x 230 mm

- Precisão: 70 microns
- Compatível com PLA, ABS, Nylon e Inifinty
- Velocidade de impressão: 15 mm / segundo máximo

Para a impressão dos provetes de PLA foi utilizada a impressora hello BEE Prusa Figura 29.

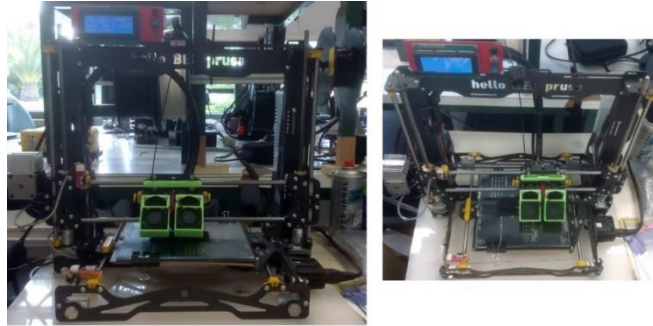


Figura 29 Impressora hello BEE Prusa

As características do equipamento são as seguintes (FanLab, 2016)

- Impressora 3D com dupla cabeça de impressão
- Tecnologia: extrusora termoplástica
- Grande tamanho do objeto: 185 x 200 x 190 mm
- Precisão: 20-300 microns
- Compatível com PLA, ABS, PVA, PLA-PHA, Nylon, Composto de madeira, Compósitos de metal, HIPLA, ABS-PC, HIPS, Compostos de carbono

3.5.2. Estufas

Neste projeto foram utilizadas duas estufas, uma para colocar a tina com as amostras no banho e outra para secar os provetes durante 24 horas antes de efetuar os ensaios.

Para as tinas foi utilizada uma HEK-GMBH MCP-Vacuum-Casting-System (Figura 30) sendo que a temperatura foi 37°C.

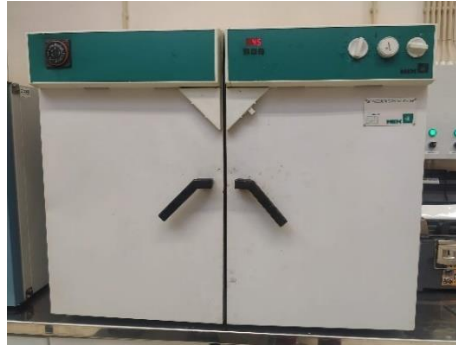


Figura 30 Estufa HEK-GMBH

Na Figura 31 está exemplificado o resultado final onde inicialmente se colocam os provetes na tina juntamente com a solução. Como os mesmos ficam à superfície, foi colocado um prato e um peso de forma a manter os provetes submersos durante a fase experimental. Após essa preparação da tina, colocam-se na estufa.



Figura 31 Provetes na estufa

Para secar os provetes a estufa utilizada foi uma P Selecta (Figura 32) e os provetes foram secos a uma temperatura de 80°C durante o período de 24 horas.

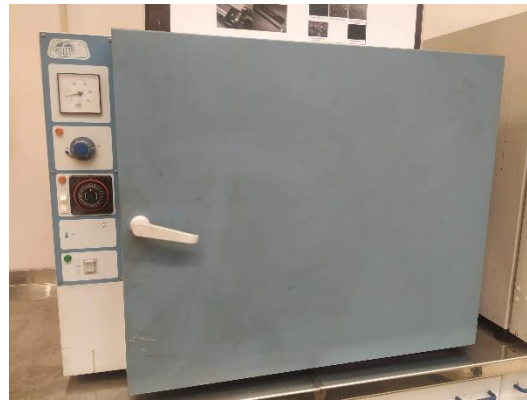


Figura 32 Estufa P Selecta

Para secar os provetes os mesmos eram dispostos em papel (após uma primeira secagem manualmente) e identificados, como ilustrado na Figura 33.



Figura 33 Provetes na estufa a secar

3.5.3. Máquina de ensaios universais

Para os ensaios de tração e flexão foi utilizada uma máquina de ensaios universal, Zwick Z100 (Figura 34) sendo que, mediante o ensaio a realizar, foram alteradas as amarras, a célula de carga era de 100 kN.

A máquina de ensaios tem um computador associado que permite a aquisição de dados bem como o controlo da velocidade de deslocamento do travessão. As amostras impressas foram testadas à temperatura ambiente.



Figura 34 Máquina de ensaios universal Zwick Z100

Segue então uma breve descrição de cada um dos ensaios realizados, bem como das amarras utilizadas e do resultado de uma curva típica.

a) Ensaio de tração

O ensaio de tração trata-se de uma submissão de um corpo de prova a um esforço que tendo a alongá-lo até à sua rutura. Esse corpo de prova tem forma e dimensões referidas na norma, de forma que se possam comparar os resultados obtidos, bem como reproduzir, se necessário. O corpo de prova é fixo na máquina através das amarras (Figura 35), sendo que as forças serão aplicadas na sua direção axial. Durante o ensaio, uma célula de carga e um extensómetro adquire o valor da carga bem como o alongamento desse corpo de prova. Com essas medições, obtém-se a curva de tensão-deformação do material (Morais, 2016)(BEER & JOHNSTON JR, 1995).

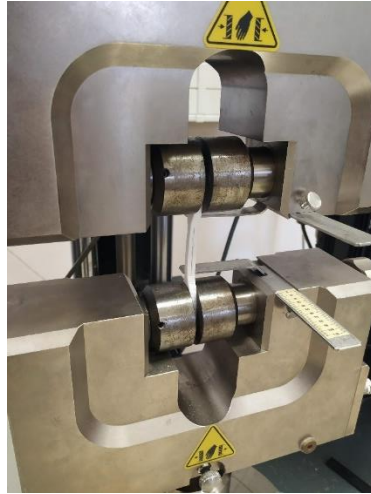


Figura 35 Corpo de prova - Ensaio de Tração

Os ensaios foram efetuados segundo a norma ASTM D638, foram ensaios rápidos e demonstraram a fragilidade do material, evidenciando marcas da força aplicada nas amarras para fixar os provetes, nas extremidades, como evidenciado na Figura 36, no caso do ABS. Já no caso do PLA (Figura 37) as marcas não são tão evidentes.

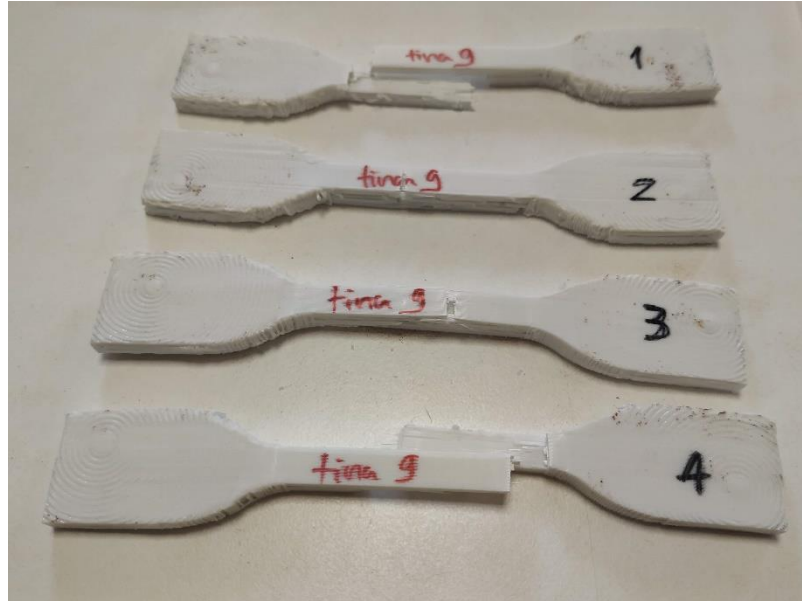


Figura 36 Provetes após ensaio de tração (material ABS) e marcas das amarras

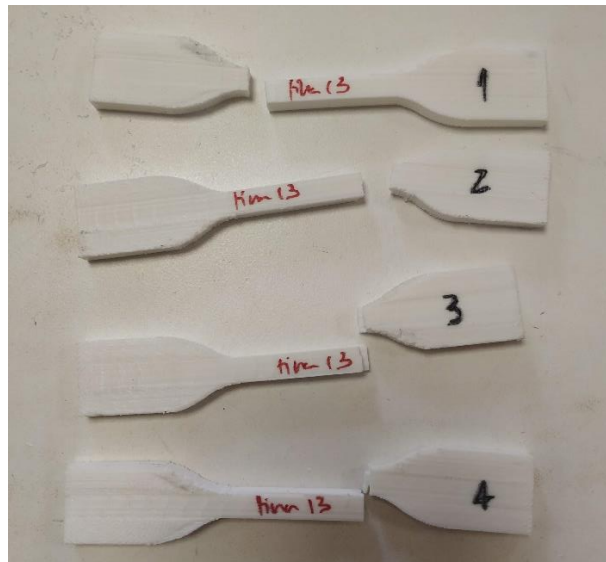


Figura 37 Provetes após ensaio de tração (material PLA)

Para quantificar a rigidez do material, analisa-se o valor do Módulo de Elasticidade, que é dado pela razão entre a tensão e a deformação relativa, dentro do limite elástico linear, em que a deformação é totalmente reversível e diretamente proporcional à tensão normal. A tensão pode ser obtida dividindo-se a força pela área da seção transversal do corpo de prova, e a deformação relativa, dividindo-se a deformação absoluta pelo comprimento útil do corpo de prova. Assim, tem-se a Equação 1: (Morais, 2016) (BEER & JOHNSTON JR, 1995)

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\Delta F/A_0}{\Delta L/L_0} \quad (1)$$

Onde:

E: módulo e elasticidade do material constituinte do corpo de prova [MPa]

- σ : tensão normal;
- ε : deformação linear;
- ΔF : força aplicada longitudinalmente ao corpo de prova;
- A_0 : área da seção transversal mediana do corpo de prova;
- ΔL : variação do comprimento útil do corpo de prova;
- L_0 : comprimento útil do corpo de prova.

Quando o ensaio de tração se realiza, obtém-se a curva tensão-deformação e pode ser determinado o módulo de elasticidade. A Figura 38, detalha a evolução da tensão com a deformação para o ABS no estado final da sua produção e antes do banho, correspondendo ao tempo de imersão zero. Os pontos do início do ensaio não são considerados para a obtenção dos valores pois inicialmente a máquina parte da velocidade inicial zero e ainda não atingiu a velocidade necessária para o ensaio.

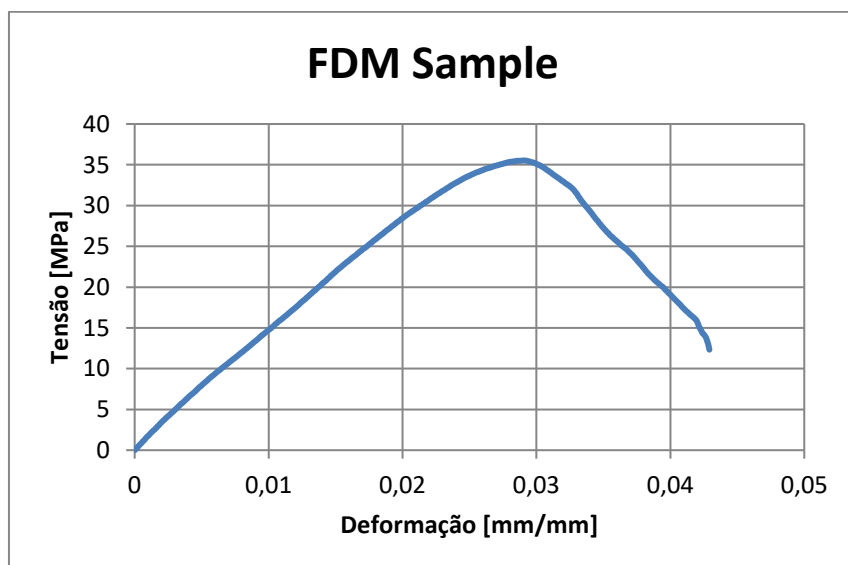


Figura 38 Curva tensão-deformação à Tração do ABS CubePro (sem banho)

b) Ensaio de flexão

Os ensaios de flexão em 3 pontos foram realizados segundo a norma ASTM D790. Alteraram-se as amarras da mesma máquina (Figura 39) Zwick Z100. A velocidade foi de 1,3 mm/s e a distância entre os roletes era de 54mm.



Figura 39 Corpo de prova - Ensaio Flexão

Tal como no ensaio de tração, a máquina consegue então dar-nos resultados sobre a tensão máxima à flexão e o módulo de elasticidade à flexão.

A tensão de flexão (σ_f) é definida pela Equação 2:

$$\sigma_f = \frac{6Dd}{L^2} [\text{MPa}] \quad (2)$$

Onde:

- P – Carga em kN;
- L – Distância entre suportes em mm;
- b – Largura do provete em mm;
- d – Espessura do provete em mm.

A deformação (ε) no centro da amostra é definida pela equação 3:

$$\varepsilon = \frac{6Dd}{L^2} [\text{mm/mm}] \quad (3)$$

Onde:

- D – Máxima deformação no centro da amostra em mm.

Sabendo-se os valores anteriormente calculados é possível calcularem-se as curvas tensão-deformação. As curvas de tensão-deformação das amostras obtidas no ensaio estão expressas na Figura 40.

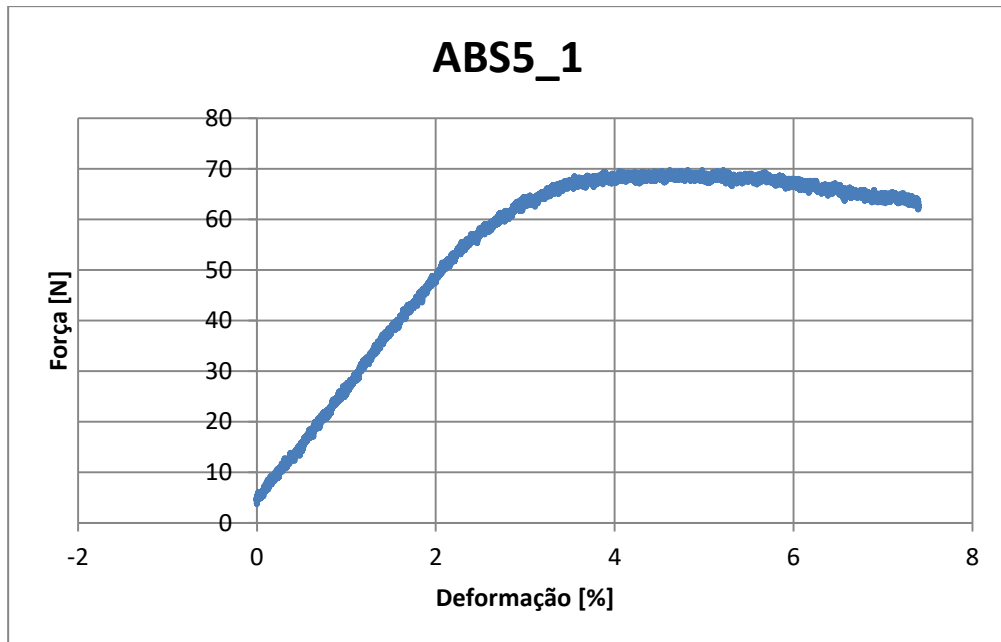


Figura 40 Curva força-deformação à Flexão do ABS CubePro (com banho PBS 14 dias)

3.5.4. DSC

Para as análises de DSC foi utilizado o equipamento DSC 131 da Sataram (Figura 41) onde as amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 20°C/min com uma rampa de aquecimento da temperatura ambiente (T=25°C) até 200 °C.

Esta análise permite obter as temperaturas de cristalização (Tc) e de fusão (Tm), entalpia de fusão (ΔH_f), entalpia de cristalização (ΔH_c) e grau de cristalinidade do polímero (Xc). O grau de cristalinidade. (Batteggazzore et al., 2011)

$$X_c = \left(\frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_{f,100}} \right) \cdot 100 \quad (4)$$

Onde:

- Xc é o grau de cristalinidade a frio em %.
- ΔH_f é a entalpia de fusão da amostra [J]
- ΔH_c é a entalpia de cristalização a frio da amostra [J]
- $\Delta H_{f,100}$ é a entalpia de cristalização do PLA totalmente cristalino [J].



Figura 41 Equipamento DSC 131 Setaram

Através deste ensaio são obtidos gráficos que relacionam o fluxo de calor consoante a temperatura vai aumentando, permitindo analisar o comportamento do material e consequentemente as temperaturas de transição vítrea, de cristalização e de fusão por observação dos picos, como expresso na Figura 42.

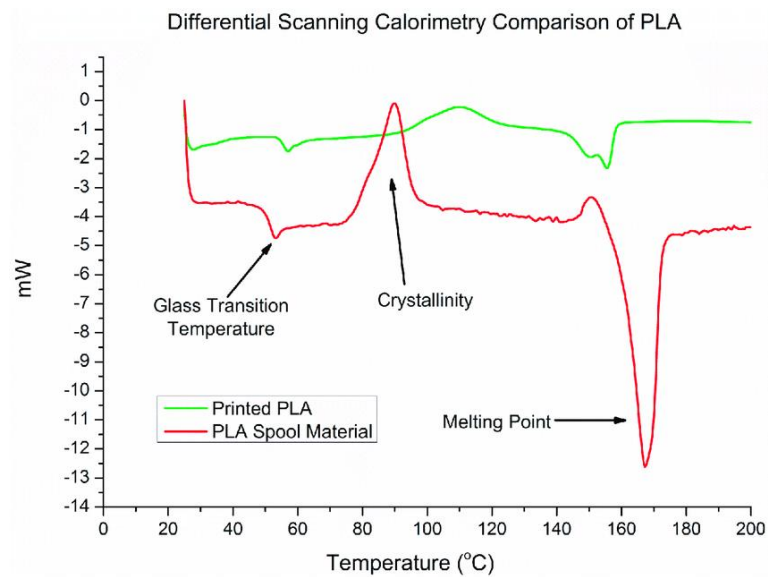


Figura 42 Gráfico DSC PLA impresso e do cartucho (Cuiffo et al., 2017)

4. Análise de resultados

4.1. Ensaio de tração

Após os ensaios de tração, foram determinados os valores de deformação e de resistência à tração. As curvas de tensão e os cálculos encontram-se no Anexo D.

Na Tabela 8 Síntese da diminuição de valores de resistência à tração encontra-se uma síntese da diminuição dos valores para a resistência mecânica que ocorreu neste trabalho experimental. Foi feito apenas um ensaio com um provete do mesmo material e nas mesmas condições sem banho.

Tabela 8 Síntese da diminuição de valores de resistência à tração para ABS

Banho em	Tempo de banho	0 dias	14 dias	20 dias	31 dias
PBS	Média Resistência à tração [Mpa]	35,519	31,748	30,636	30,619
	Diminuição da resistência		10%	3%	~0%
NaOH	Tempo de banho	0 dias	14 dias	20 dias	31 dias
	Resistência à tração [Mpa]	35,519	31,743	29,215	27,903
	Diminuição da resistência		7%	11%	7%

Nas Figura 43 e Figura 44 encontram-se os resultados em função do tempo do banho para o ABS, nos meios PBS e NaOH respectivamente.

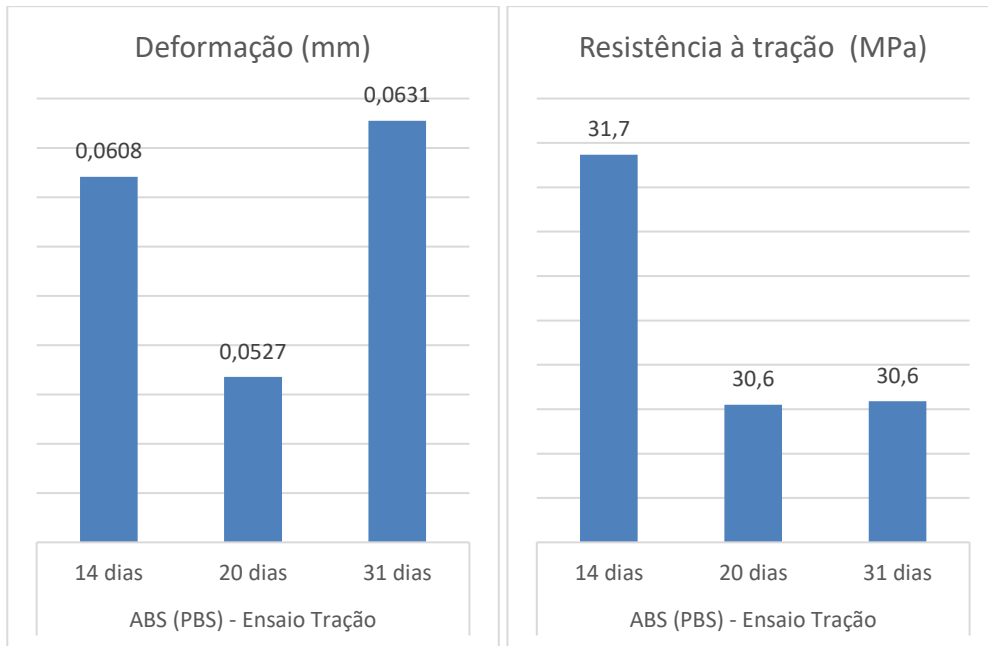


Figura 43 Resultados dos ensaios à Tração - ABS no meio PBS

Os valores para a deformação nestas condições variam entre $0,061 \pm 0,012$ mm iniciais aumentando para $0,063 \pm 0,001$ mm no final de 31 dias de banho.

Para a resistência à tração os valores variam entre $31,748 \pm 0,993$ MPa para 14 dias diminuindo para $30,636 \pm 2,715$ MPa, de forma relativamente uniforme ao longo do tempo.

Para o caso do ABS em banho de PBS, comparando a resistência inicial determinada com o decorrente da imersão no banho, teremos uma diminuição de 10 % na resistência mecânica nos primeiros 14 dias e de 3% nos seguintes 6 dias, sendo que a partir deste ponto e até ao final dos ensaios de imersão, é desprezável. Pode então referir-se que o efeito inicial de imersão (14 dias) é muito mais preponderante para a diminuição da resistência mecânica do ABS quando submerso em PBS.

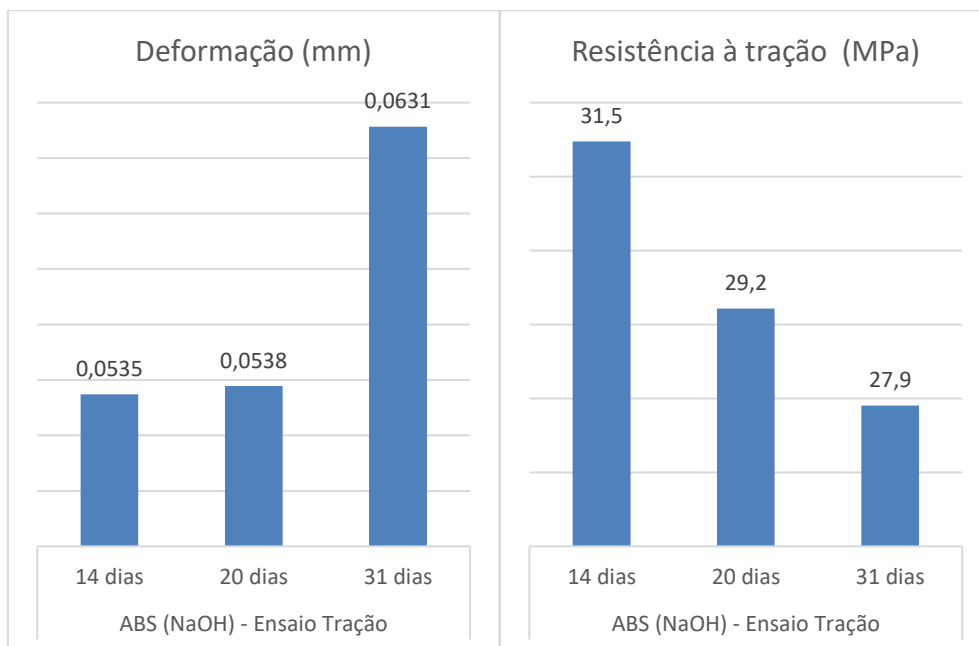


Figura 44 Resultados dos ensaios à Tração - ABS no meio NaOH

No meio NaOH os valores de deformação variam entre $0,054 \pm 0,001$ mm iniciais aumentando para $0,063 \pm 0,001$ mm.

Quanto à resistência à tensão os valores variam entre $31,473 \pm 0,673$ MPa iniciais diminuindo para $27,902 \pm 0,925$ MPa.

Para o caso do ABS em banho de NaOH, comparando a resistência inicial determinada com o decorrente da imersão no banho, teremos uma diminuição de 11 % na resistência mecânica nos primeiros 14 dias e de 7% nos seguintes 6 dias e de aproximadamente 7 % nos seguintes 11 dias que corresponde ao final da imersão. Pode então referir-se que o efeito inicial de imersão (14 dias) é o preponderante para a diminuição da resistência mecânica do ABS quando submerso em NaOH, mas o efeito da contínua imersão não pode ser desprezado.

Nas Figura 45 e Figura 46 encontram-se os resultados para o ensaio de tração do material PLA nos meios PBS e NaOH respetivamente.

Na Tabela 9 encontra-se uma síntese da diminuição de valores de resistência à tração obtidos pelo PLA neste trabalho experimental. Não foi possível em termos práticos efetuar um ensaio com o provete sem banho nas mesmas condições então o valor de resistência sem banho foi usado o valor da ficha técnica do material.

Tabela 9 Síntese da diminuição de valores de resistência à tração para PLA

Banho em	Tempo de banho	0 dias	14 dias	20 dias	31 dias
PBS	Média Resistência à tração [Mpa]	110*	73,602	71,467	60,643
	Diminuição da resistência		33%	3%	15,2
	Tempo de banho	0 dias	14 dias	20 dias	31 dias
NaOH	Resistência à tração [Mpa]	110*	73,58	70,549	67,392
	Diminuição da resistência		33%	3%	4%
	Tempo de banho	0 dias	14 dias	20 dias	31 dias

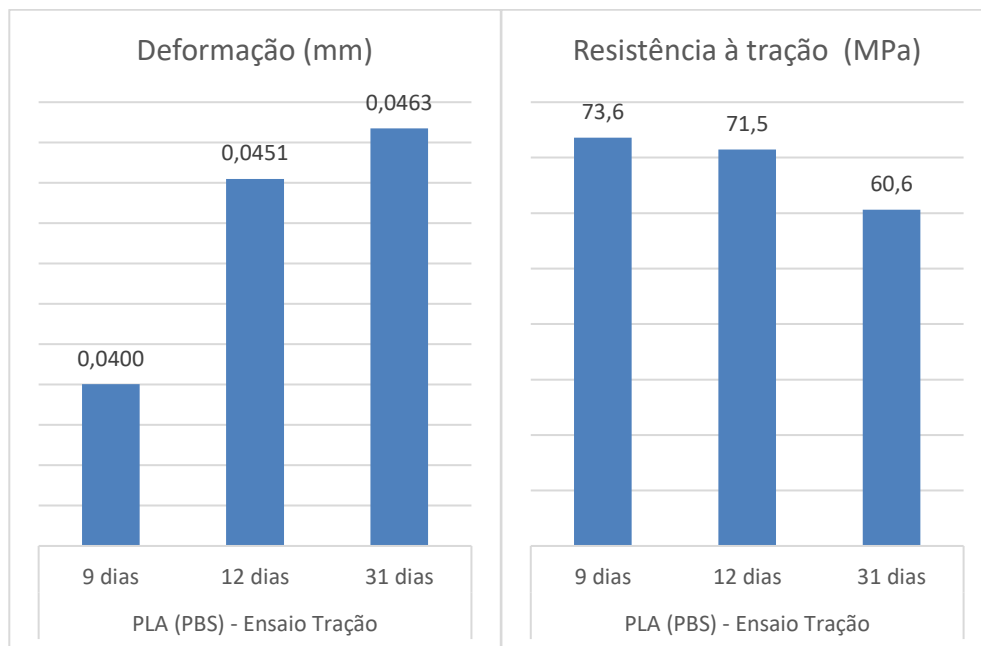


Figura 45 Resultados dos ensaios à Tração - PLA no meio PBS

A deformação sofre um aumento durante o mês de banho, indo de $0,040 \pm 0,017$ mm a $0,046 \pm 0,010$ mm.

A resistência à tração diminui de $73,602 \pm 1,554$ MPa a $60,643 \pm 11,290$ MPa no meio PBS.

Os valores tabelados de resistência à tração para o PLA virgem estão na ordem dos 110 MPa. Após 9 dias é notória uma diminuição de cerca de 33,1% em ambos os banhos

Quando imerso no meio PBS, entre o período de 9 e 12 dias de banho é possível verificar um decréscimo de 2,9% na resistência mecânica e, após mais 19 dias essa

diminuição de resistência mecânica é de 15,2%. Verifica-se que com mais dias de mais a resistência mecânica efetivamente continua a sua diminuição.

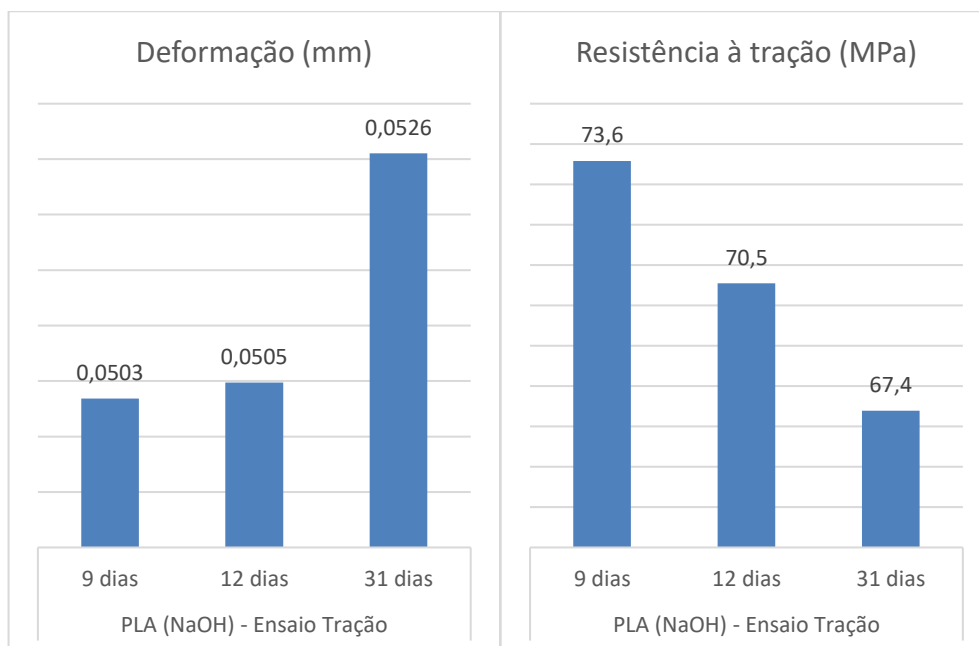


Figura 46 Resultados dos ensaios à Tração - PLA no meio NaOH

No banho NaOH a deformação aumenta de $0,050 \pm 0,002$ mm a $0,053 \pm 0,001$ mm ao longo tempo.

Também a tensão de tração diminui no banho de NaOH, podemos observar a variação de $73,580 \pm 1,704$ MPa para $67,392 \pm 1,368$ MPa.

No meio NaOH, entre os 9 e os 12 dias existiu uma diminuição de 3,4% na resistência mecânica e de 4,4% entre os 12 e 31 dias de banho. Assim sendo a resistência mecânica diminui ao longo do tempo de banho, contudo não de uma forma tão significativa como no banho anterior (PBS).

Apesar de após 9 dias de banho o PLA apresentar valores de resistência mecânica muito semelhantes em ambos os meios, é notório que ao fim de 31 dias de banho a resistência no meio PBS sofre uma diminuição maior.

4.2. Ensaio de flexão

Após os ensaios de tração, foram determinados os valores de deformação e de resistência à tração. As curvas de tensão e os cálculos encontram-se no Anexo E.

Na Tabela 10 encontra-se uma síntese dos resultados obtidos em termos de resistência à flexão. Não foi possível em termos práticos efetuar um ensaio com o provete sem banho nas mesmas condições então o valor de resistência sem banho foi usado o valor da ficha técnica do material.

Tabela 10 Síntese de valores de resistência à flexão para ABS

Banho em PBS	Tempo de banho	0 dias	14 dias	20 dias	31 dias	
	Média Resistência à flexão [Mpa]		70,5*	52,293	48,928	46,267
	Diminuição da resistência		25%	7%	5,3	
Banho em NaOH	Tempo de banho	0 dias	14 dias	20 dias	31 dias	
	Resistência à flexão [Mpa]		70,5*	45,629	48,159	47,677
	Diminuição da resistência			35%	-6%	1%

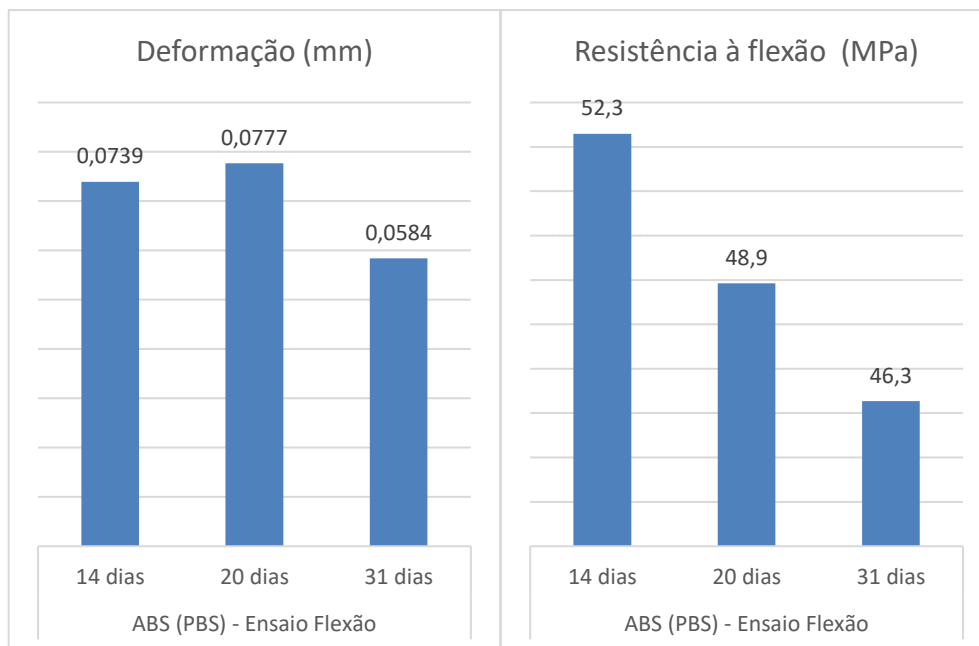


Figura 47 Resultados dos ensaios à Flexão - ABS no meio PBS

Para a matéria ABS, no meio PBS a deformação tem uma variação de 0,074 a 0,058 \pm 0,007 mm e a tensão de flexão está entre os valores 52,293 a 46,267 \pm 0,769 MPa, como indicado na Figura 47.

No banho PBS é notório que a resistência à flexão do ABS sofre uma diminuição. No espaço de 6 dias, entre os dias 14 e 20 de banho, existe uma diminuição de 6,5%. Nos seguintes 11 dias existe ainda uma diminuição na resistência à flexão na casa do 5,3%. Assim, o efeito inicial de imersão acaba por ser mais influente na diminuição da resistência à tração do ABS quando submerso em PBS.

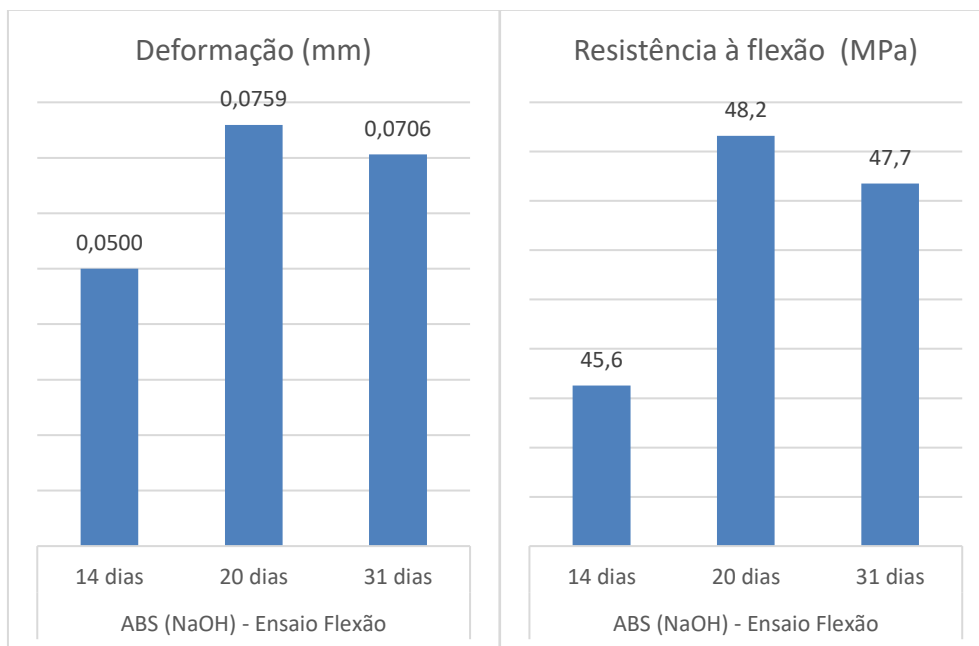


Figura 48 Resultados dos ensaios à Flexão - ABS no meio NaOH

Quando exposto ao banho de NaOH, os valores de deformação no ensaio de flexão para o ABS encontram-se entre 0,050 e $0,071 \pm 0,007$ mm, e a sua tensão de flexão ao longo do tempo também varia entre $45,629 \pm 0,598$ e $47,676 \pm 0,320$ MPa, como exposto na Figura 48.

Contrariamente aos restantes ensaios, onde existe diminuição da resistência à flexão mediante os dias de banho, pelo contrário, existe um ligeiro aumento de 5,7% na resistência à flexão entre os provetes do banho de 14 e 20 dias, bem como uma posterior queda quando o banho é de 31 dias, de 1%. Ainda assim, o valor de resistência à flexão ao fim de 31 dias de banho é superior ao obtido com 14 dias.

Os resultados para os ensaios de tração ao PLA encontram-se nas Figura 49 e Figura 50 .

Na Tabela 11 encontram-se os valores obtidos deste resultado experimental. Os valores de referência para o PLA utilizado sem banho não constam na ficha técnica do material e como não foi possível realizar um ensaio com o provete sem banho nas mesmas condições, não existe valor de referência para esse espaço temporal.

Tabela 11 Síntese de valores de resistência à flexão para ABS

Banho em PBS	Tempo de banho	0 dias	14 dias	20 dias	31 dias
	Resistência à flexão [Mpa]	*	123,32	117,62	102,15
Diminuição da resistência				5%	13,2
Banho em NaOH	Tempo de banho	0 dias	14 dias	20 dias	31 dias
	Resistência à flexão[Mpa]	*	121,34	114,58	93,975
	Diminuição da resistência			6%	18%

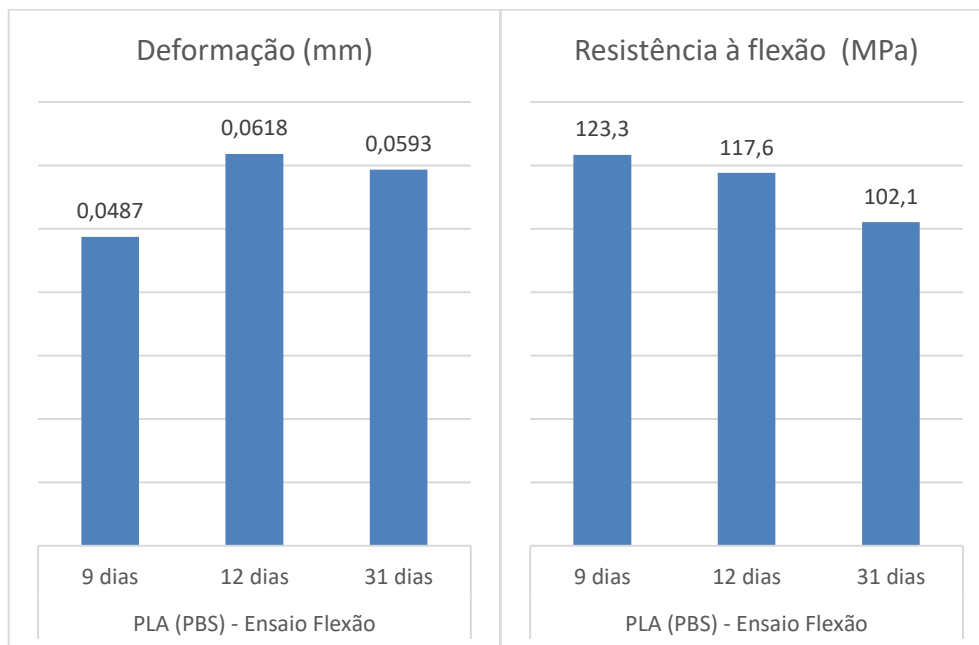


Figura 49 Resultados dos ensaios à Flexão - PLA no meio PBS

Para os valores de deformação no meio PBS, o PLA assume que a mesma se encontra entre $0,049 \pm 0,004$ e $0,059 \pm 0,007$ mm.

Os valores de tensão de flexão variam ao longo dos 31 dias de experiência, entre $123,324 \pm 0,481$ e $102,145 \pm 1,538$ MPa, como mostra a Figura 49.

Para o banho de PBS o PLA exibe uma diminuição de resistência à flexão de 4,6% quando comparado entre banhos de 9 e 12 dias. Ao fim de 31 dias mostra que a resistência continua a diminuir, baixando 13,2% em relação aos valores obtidos ao fim de 12 dias. Ao longo do tempo constata-se que a resistência começa a diminuir de forma mais drástica do que inicialmente.

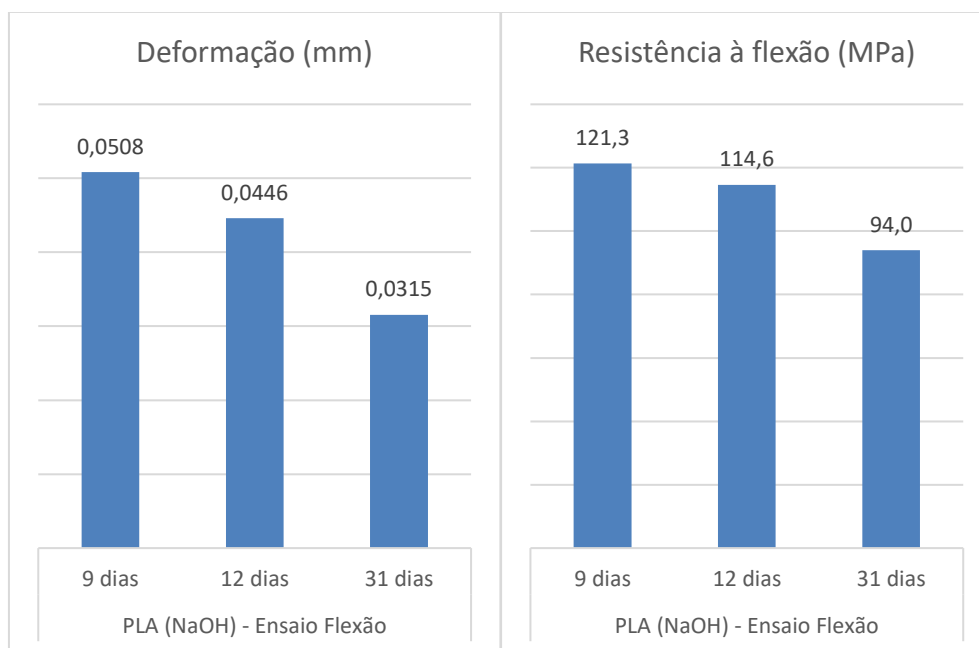


Figura 50 Resultados dos ensaios à Flexão - PLA no meio NaOH

No caso do banho de NaOH, os provetes de PLA apresentaram valores de deformação de $0,051 \pm 0,004$ a $0,032 \pm 0,0004$ mm.

Quanto à resistência à flexão, vai diminuindo com o tempo assumindo valores de $121,337 \pm 0,737$ a $93,975 \pm 0,737$ MPa, como demonstrado na Figura 50.

No banho com NaOH o PLA sofre uma diminuição da sua resistência de 5,5% entre os 9 e 12 dias de banho, contudo, e semelhantemente ao que acontece quando é submerso em PBS, entre os 12 e os 31 dias exibe uma diminuição mais drástica, no caso de 18% em relação aos provetes que tinham 12 dias de banho. Para além disso, ao fim de 31 dias os provetes apresentam menor resistência quando submersos em PBS.

4.3. Ensaio DSC

Os dados provenientes dos ensaios de DSC encontram-se no Anexo F.

Nas Figura 51 e Figura 52 encontram-se a comportamento exibido pelas amostras de ABS nos meios PBS e NaOH, respetivamente.

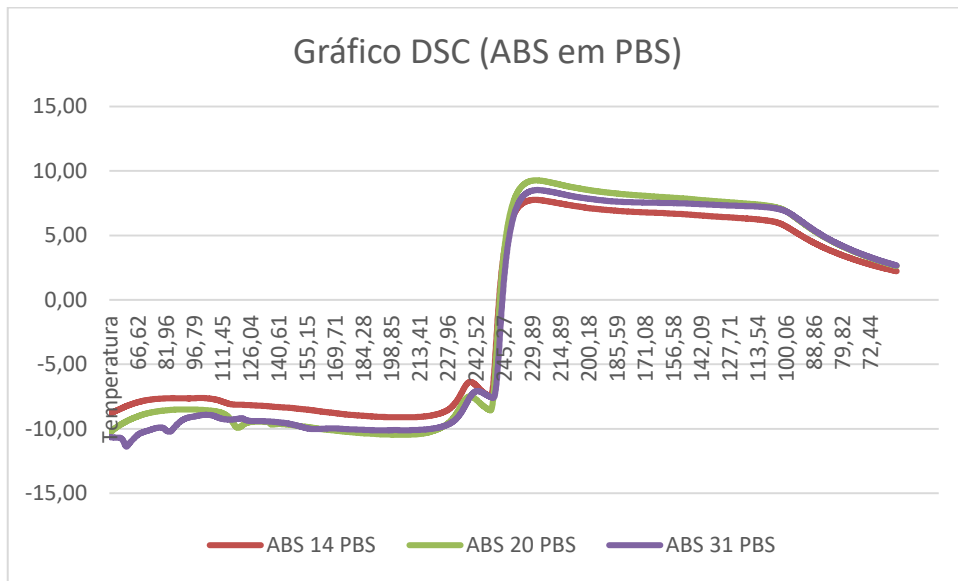


Figura 51 Gráfico DSC para ABS no meio PBS

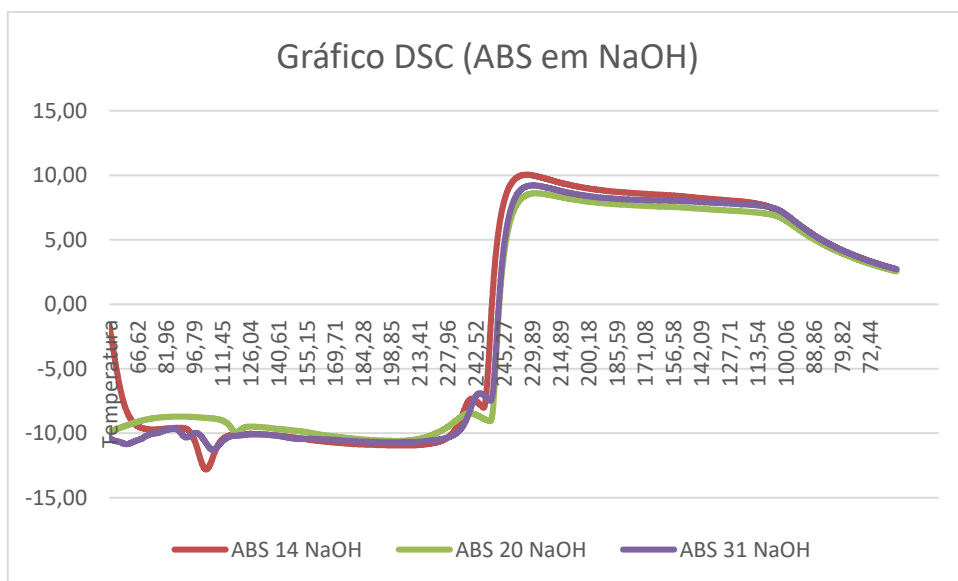


Figura 52 Gráfico DSC para ABS no meio NaOH

Relativamente aos valores para a temperatura de transição vítrea e de cristalização, os resultados não obedecem a qualquer tipo de padrão apresentando algumas discrepâncias. É notório que até atingir aproximadamente a temperatura de 150°C, existem variações um pouco distintas das curvas habituais deste tipo de ensaio.

As temperaturas de fusão foram uniformes apesar de banhos e dias de imersão distintos. No caso do banho do PBS observa-se que a variação do fluxo de energia em Y

varia consoante o tempo de imersão, sendo que a curva para a imersão de 14 dias consegue ter valores mais positivos do que a curva de 20 e de 31 dias. No entanto não é uniforme.

Para o banho de NaOH não é possível estabelecer esse tipo de correspondência.

Nas Figura 53 e Figura 54 encontram-se a comportamento exibido pelas amostras de ABS nos meios PBS e NaOH, respetivamente.

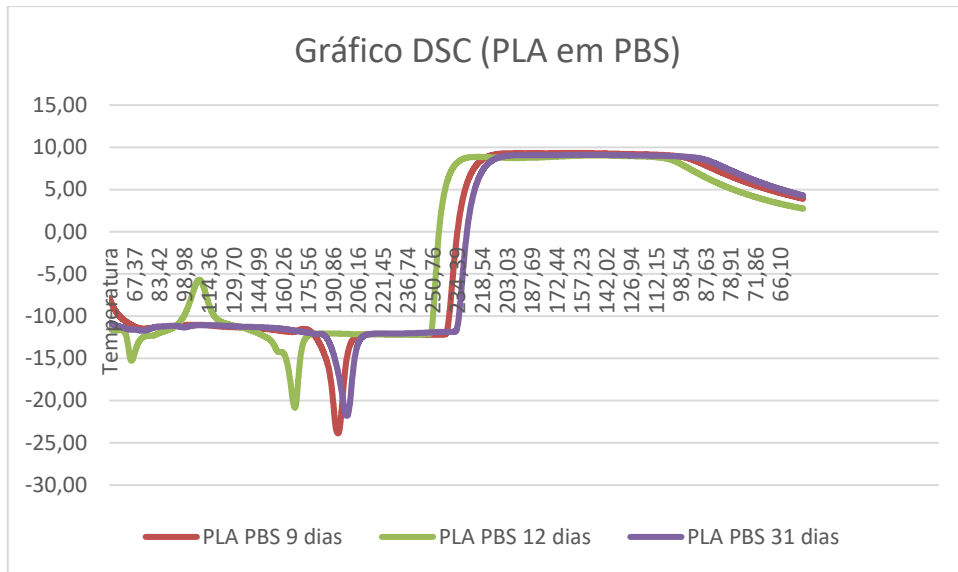


Figura 53 Gráfico DSC para PLA no meio PBS

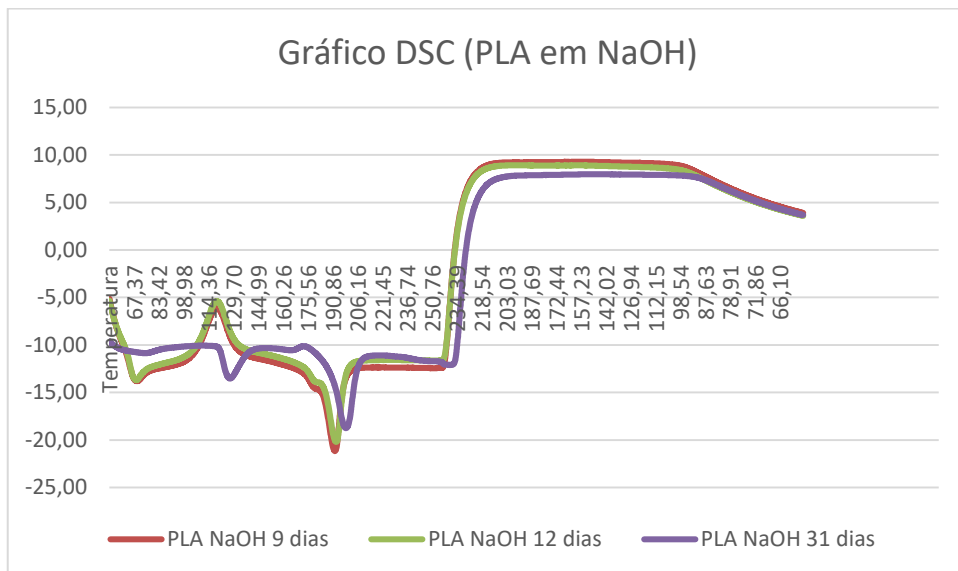


Figura 54 Gráfico DSC para PLA no meio NaOH

Tal como no material ABS, as temperaturas de transição vítrea e de cristalinidade sofrem algumas discrepâncias não sendo possível obter um padrão. Os ensaios de DSC foram feitos apenas a uma amostra de cada material e de cada banho, facto que também influencia os resultados, visto não haver um universo tão grande para serem considerados desvios padrão e posteriormente obter melhores conclusões.

4.4. Influência do tempo de exposição nas propriedades mecânicas e térmicas

Ao longo do tempo é notório um decréscimo, tanto no ensaio de tração, como no ensaio de flexão, da resistência mecânica apresentada pelas amostras, o que sugere que efetivamente o banho nos meios PBS e NaOH, ainda que com uma concentração relativamente baixa [0,1M] acelera a sua degradação.

Relativamente ao ABS, apresenta valores mais baixos de resistência à tração quando exposto ao meio NaOH o que sugere que a hidrólise é mais eficiente neste meio para este polímero.

O PLA apresenta uma diminuição de resistência à tração maior quando o banho é em PBS.

Nos ensaios de flexão, o ABS apresenta maior decréscimo de resistência a flexão no meio PBS, embora a diferença entre valores não seja tao significativa como no ensaio anterior.

Quanto ao PLA, continua a apresentar valores mais inferiores de resistência, mas à flexão quando é submetido ao banho de NaOH.

Durante os ensaios de DSC o comportamento das amostras não foi conclusivo em termos de tempo de exposição da amostra ao banho. Uma vez que quando as amostras se secam, têm incorporados sais do PBS e do NaOH, ao serem colocadas as amostras no cadinho para o ensaio, comprometem o resultado visto que a amostra deixa de ser o polímero ABS ou PLA com 100% de pureza passando a conter os sais das soluções onde estiveram imersas.

Verifica-se que no banho de NaOH ao longo dos dias, o ABS vai sofrendo uma degradação, confirmada através do decréscimo dos valores de resistência mecânica, inicialmente na ordem dos 9,4% após 14 dias de banho, aumentando ainda para 11% ao final de 20 dias. Após 31 dias essa redução de resistência mecânica ainda existe, no entanto, admite um valor de redução de 7%. Até aos 20 dias a degradação aumenta mais significativamente, apresentando um ligeiro decréscimo após 31 dias.

No caso do PLA, quando submerso no banho NaOH apresenta uma diminuição dos valores de resistência mecânica, sendo que, ao fim de 9 dias é verificada uma queda na ordem

dos 33,1% para a resistência à tração e continua essa perda, onde no dia 12 de banho apresenta um decréscimo de 3,4%, aumentando para um decréscimo de 4,4% nesse valor após 31 dias de banho.

Para o banho de PBS no caso do ABS a diminuição da resistência mecânica não foi tão elevada como no banho de NaOH. Apesar de a diferença não ser dramática, neste banho o ABS conta com uma descida nos valores de resistência mecânica de 9,4% ao fim de 14 dias de banho, diminuindo então mais 10% quando imerso por 20 dias e mais 3% após 31 dias. A diferença entre a degradação do ABS em PBS e NaOH entre 20 e 31 dias é de, 3% e 7% respectivamente, ou seja, praticamente o dobro a partir dos 20 dias de banho.

O PLA quando imerso em PBS apresenta uma diminuição da sua resistência mecânica bastante significativa. Quando imerso durante 9 dias apresenta então já uma diminuição bastante considerável, na ordem dos 33,1%, diminuindo ainda 2,9% no espaço de 4 dias, entre os dias 9 e 12 de banho. Para além disso verificou-se que entre os dias 12 e 31 de imersão em PBS, a resistência mecânica sofre uma diminuição de 15,2%, sendo assim a amostra que apresenta a maior diminuição de resistência deste estudo.

Assim sendo, o meio PBS possui um efeito de degradação bastante efetivo no caso do PLA e, no caso do NaOH, o mesmo é mais eficiente na degradação do ABS. Apesar de, durante o tempo de estudo não ter sido possível a degradação completa das amostras, é notório que o PLA se degradou comparativamente ao ABS, tal como esperado.

5. Conclusões e Trabalhos Futuros

A impressão 3D é um processo de fabricação aditivo que permite a produção de peças personalizadas e com boa qualidade, em períodos de tempo bastante reduzidos. Embora seja uma tecnologia relativamente recente, apresenta um potencial enorme para aplicações diversas, desde engenharia a medicina.

Existem já vários estudos que mencionam variáveis que façam com que seja possível obtermos uma peça com as propriedades mecânicas mais adequadas para a aplicação, desde o grau de preenchimento à velocidade de impressão.

O objetivo do trabalho era compreender outra variável, neste caso, o comportamento de degradação face à imersão de materiais diferentes, como o ABS e PLA, a meios como o PBS e NaOH. A primeira etapa foi a preparação das amostras e dos meios e a segunda foi a realização dos testes e caracterização.

Conclui-se que os provetes de ABS e PLA são sensíveis aos meios NaOH e PBS sofrendo então degradação por hidrólise quando expostos aos mesmos. As resistências à tração e flexão diminuem ao longo do tempo de exposição às soluções. Esperava-se que o PLA, como é conhecido pela sua biodegradabilidade, se degradasse mais, no entanto, é notória a diferença visualmente dos provetes fabricados em impressoras diferentes, para além do empeno apresentado no caso do ABS.

Para trabalhos futuros recomenda-se aumentar a concentração das soluções de PBS e NaOH bem como o tempo de banho, de forma a conseguir entender melhor quando é que a degradação se completa. Os provetes, apesar de terem sido feitos em materiais diferentes, deveriam ter sido fabricados no mesmo equipamento. Também antes da secagem dos provetes em banho se deve reforçar a limpeza com água desionizada de forma a eliminar o máximo possível de sais e fazer a análise térmica de forma mais precisa. A gama de temperaturas para o ABS devia ser aumentada também até 300°C para tornar mais notório o ponto de fusão. A quantidade de provetes no ensaio de DSC deveria também ser aumentada.

Para uma análise mais robusta seria também necessário reduzir a periodicidade de forma a obter uma curva de degradação o mais representativa possível.

6. Bibliografia

(s.d.).

52900:2015, I. (Dezembro de 2015). *Additive manufacturing — General principles — Terminology*. Obtido de Organisation International de Normalisation (ISO) - Online Browsing Platform: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso-astm:52900:ed-1:v1:en>

All3DP. (Março de 2019). *Best 3D Printing Software Tools in 2019*. Obtido de ALL3DP: <https://all3dp.com/1/best-free-3d-printing-software-3d-printer-program/>

B. Redwood, F. S. (2017). *The 3D Printing Handbook: Technologies, design and applications*. 3D Hubs.

BERMAN, B. (2012). 3-D printing: The new industrial revolution. *Business Horizons*, v.55, n.2, p.155–162.

BRANS, K. (2013). 3D Printing, a Maturing Technology. *IFAC Proceedings Volumes*, v.46, n.7, p.468–472.

C. K. Chua e K. F. Leong, 2. (2014). *3D Printing and Additive Manufacturing: Principles and Applications*. 4th Ed. Singapore: World Scientific.

CANEVAROLO, S. V. (2006). *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiro*. São Paulo: ArtLiber.

Castro-Aguirre, E., Iñiguez-Franco, F., & Samsudin, H. (2016). Poly(lactic acid) - Mass Production, Processing, Industrial Applications, and End of Life. *Advanced Drug Delivery Reviews*, Dec 15 2016. , v.107, p.333-366.

Chua, C. K., & Leong, K. F. (2014). *3D Printing and Additive Manufacturing: Principles and Applications*. 4th Ed. Singapore: World Scientific.

FDM – Fused Deposition Modeling (or FFF, PJP, LPD). (2017). Obtido de 3D Printing and Design: <https://www.additive.blog/knowledge-base/3d-printers/fdm-fused-deposition-modeling-fff-pjp-lpd/>

Gao, W., Zhang, Y., Ramanujan, D., Ramani, K., Chen, Y., Williams, C. B., . . . Zavattieri, P. D. (2015). The status, challenges, and future of additive manufacturing in engineering. *Computer-Aided Design*, vol.69, pp.65–89.

Gibson, I., Rosen, D. W., & B. Stucker. (2010). Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing. *Media*, n.3, pp.193–198.

GROSS, B. C. (2014). Evaluation of 3D printing and its potential impact on biotechnology and the chemical sciences. *Analytical Chemistry*, v.86, n.7, p.3240-5.

- GROTH, C. e. (2014). Three-dimensional printing technology. *Journal of Clinical Orthodontics*, v.48, n.8, p.475–85.
- Hod Lipson, M. K. (2013). *Fabricated: The new world of 3D Printing*. John Wiley & Sons, Inc.
- HULL, C. W. (2015). The birth of 3d printing. *Research-Technology Management*, v.58,n.6,p.25–30.
- Jacobs, P. F. (1992). Rapid Prototyping & Manufacturing: Fundamentals of Stereolithography. *Society of Manufacturing Engineers*.
- K. V. Wong e A. Hernandez, . (2012). A Review of Additive Manufacturing. *International Scholarly Research Notices: Mechanical Engineering*, pp. 1–10.
- KRAWCZAK, P. (2015). Additive manufacturing of plastic and polymer composite parts: Promises and challenges of 3D-printing. *Express Polymer Letters*, v.9, n.11, p.959-959.
- Kurman, H. L. (2013). *Fabricated The New World of 3D Printing*. John Wiley & Sons.
- LI, Q., KUCUKKOC, I., & ZHANG, D. Z. (2017). Production planning in additive manufacturing and 3D printing. . *Computers and Operations Research*, v.83, p.1339–1351.
- Liou, F. W. (2007). *Rapid Prototyping and Engineering Applications: A Toolbox for Prototype Development*. CRC Press .
- LUNSFORD, C. e. (2016). Innovations with 3-dimensional printing in physical medicine and rehabilitation: A review of the literature. *PM&R*, v.8, n.12, p.1201–1212.
- Mátyási, M. S.-N. (2003). Analysis of STL files. *Mathematical and Computer Modelling*, vol. 38, n.7–9. p.945–960,.
- McCue, T. (4 de Junho de 2018). *Wohlers Report 2018: 3D Printer Industry Tops \$7 Billion*. Obtido de Forbes: <https://www.forbes.com/sites/tjmccue/2018/06/04/wohlers-report-2018-3d-printer-industry-rises-21-percent-to-over-7-billion/#3924fcfc2d1a>
- MURR, L. E. (2016). Frontiers of 3D Printing/Additive Manufacturing: From Human Organs to Aircraft Fabrication. *Journal of Materials Science & Technology*.
- PENG, T. (2016). Analysis of Energy Utilization in 3D Printing Processes. *Procedia CIRP*, v.40, p.62– 67.
- RANKOUHI, B. e. (2016). Failure Analysis and Mechanical Characterization of 3D Printed ABS With Respect to Layer Thickness and Orientation. *Journal of Failure Analysis and Prevention*, v.16, n.3, p.467-481.

- RAYNA, T., & STRIUKOVA, L. (2016). From rapid prototyping to home fabrication: How 3D printing is changing business model innovation. *Technological Forecasting and Social Change*, v.102, p.214–224.
- Rezende, S. M. (2018). *Estudo e Caracterização de Componentes Confeccionados por Manufatura Aditiva*. Catalão: UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS – REGIONAL CATALÃO.
- Sculpteo. (2018). *The state of 3D Printing: The data you need to understand the 3D Printing world and build your 3D Printing Strategy*. Edition 2018.
- Silva, A. (Fevereiro de 2018). Dissertação de Mestrado. *Impressora FDM tipo Delta: estudo de impressão de cor e comparação de propriedades*. Porto: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Snahungshu Sikder, H. A. (2014). Effect of Adaptive Slicing on Surface Integrity in Additive Manufacturing. *Volume 1A: 34th Computers and Information in Engineering Conference*. Buffalo, New York, USA.
- SOOD, A., OHDAR, R., & MAHAPATRA, S. (2011). Experimental investigation and empirical modelling of FDM process for compressive strength improvement. *Journal of Advanced Research*, v.3, n.1, p.81-90.
- Übel, M. v. (15 de Janeiro de 2019). *18 Best STL Repair Software Tools in 2019*. Obtido de All3DP: <https://all3dp.com/1/stl-repair-stl-file-online-checker-fix-3d-model/>
- Upputuri, R. S. (17 de Maio de 2017). *Overview of various FDM 3D Printer nozzles*. Obtido de Think 3D: <https://www.think3d.in/comparison-of-various-3d-printer-nozzles/>
- Varotsis, A. B. (2017). *Introduction to FDM 3D printing*. Obtido de 3D Hubs: <https://www.3dhubs.com>
- VOLPATO, N., AHRENS, C., FERREIRA, C., GÜNTHER, P., CARVALHO, J. d., SANTOS, J. d., & SILVA, J. d. (2007). *Prototipagem Rápida: Tecnologia e Aplicações*. São Paulo: Blücher.
- WELLER, C. (2015). *Economic perspectives on 3D printing [Doctoral dissertation]*. Obtido de <<https://publications.rwth-aachen.de/record/481083/files/481083.pdf>>.
- Wohlers, T. (27 de March de 2018). *Wohlers Talk*. Obtido de Wohlers Associates: <https://wohlersassociates.com/blog/2018/03/wohlers-report-2018/>
- Wong, K. V. (2012). A Review of Additive Manufacturing. *ISRN Mechanical Engineering*, vol.2012, pp.1–10.
- WULLE, F., COUPEK, D., SCHÄFFNER, F., & al., e. (2017). Workpiece and Machine Design in Additive Manufacturing for Multi-Axis Fused Deposition Modeling. *Procedia CIRP*, v.60, p.229–234.

YADOLLAHI, A., & SHAMSAEI, N. (2017). Additive manufacturing of fatigue resistant materials: Challenge and opportunities. *International Journal of Fatigue*, v.98, p.14–31.

YOUNG, R. J., & LOVELL, P. A. (1991). *Introduction to Polymers*. Hong Kong: SPRINGER-SCIENCE+BUSINESS MEDIA, B.V. .

Anexo A: Ficha técnica do PLA

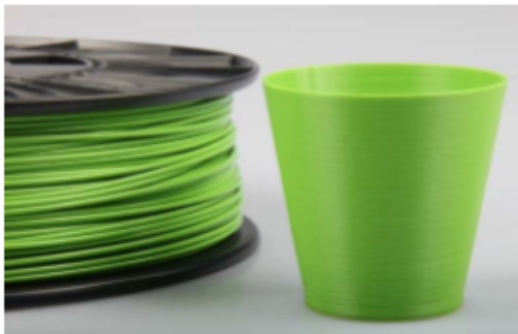


Product datasheet

ENGLISH

PLA

PLA is a tough, easy to use high grade PLA type of filament, ideal for 3D printing. Slightly modified, the filament retains the typical features of PLA, but makes it tougher and less brittle. Due to a low shrinkage factor PLA will not deform after cooling. Poly Lactic Acid is a biodegradable plastic made from renewable natural resources and one of the most popular materials for 3D printing



Dimensions

Size	Ø tolerance	Roundness
1,75mm	± 0,05mm	≥ 95%
2,85mm	± 0,10mm	≥ 95%

Physical properties

Description	Testmethod	Typical value
Specific gravity	ASTM D1505	1,24 g/cc
MFI	-	8,0 g/10 min
Tensile strength	ASTM D882	110 MPa (MD) 145 MPa (TD)
Elongation at break	ASTM D882	160% (MD) 100% (TD)
Tensile modulus	ASTM D882	3310 MPa (MD) 3880 MPa (TD)
Impact Strength	-	7,5 KJ/m ²

Features:

- Tougher and less brittle compared to regular PLA
- Easy to print at low temperature
- Low warping
- Biodegradable
- Limited smell

Colours:

PLA is available from stock in a large selection of bright colours

Additional info

Due to its low tendency to warp PLA can also be printed without a heated bed. If you have a heated bed the recommended temperature is ± 35-60°C.

PLA can be used on all common desktop FDM or FFF technology 3D printers.

Storage: Cool and dry (15-25°C) and away from UV light. This enhances the shelf life significantly

Thermal properties

Description	Testmethod	Typical value
printing temp.	-	180-210°C
melting temp.	-	210°C ± 10°C
melting point	ASTM D3418	145-160°C
vicat softening temp.	ISO 308	± 60°C

RS, Professionally Approved Products, gives you professional quality parts across all products categories. Our range has been testified by engineers as giving comparable quality to that of the leading brands without paying a premium price.

Figura A 1 Ficha técnica do PLA

Anexo B: Ficha técnica do ABS

Technical data sheet ABS

Ultimaker

Chemical Name	Acrylonitrile butadiene styrene
Description	Used by an array of industries worldwide, ABS is known for its exceptional mechanical properties. Our ABS is specifically formulated to minimize warping and ensure consistent interlayer adhesion.
Key features	Excellent mechanical properties and interlayer adhesion (especially when using the front door add-on), nice aesthetics, minimal warping and reliable bed adhesion.
Applications	Visual and functional prototyping and short run manufacturing.
Non suitable for	Food contact and in-vivo applications. Long term UV exposure can negatively affect properties of an ABS print. Applications where the printed part is exposed to temperatures higher than 85 °C.

Filament specifications

	<u>Value</u>	<u>Method</u>
Diameter	2.85±0.10 mm	-
Max roundness deviation	0.10 mm	-
Net filament weight	750 g	-

Color information

<u>Color</u>	<u>Color code</u>
ABS Black	RAL 9017
ABS White	RAL 9003
ABS Red	RAL 3020
ABS Blue	RAL 5002
ABS Silver	RAL 9006
ABS Pearl Gold	RAL 1036
ABS Green	RAL 6018
ABS Orange	RAL 2008
ABS Yellow	RAL 1023
ABS Gray	RAL 7011

<u>Mechanical properties (*)</u>	<u>Injection molding</u>		<u>3D printing</u>	
	<u>Typical value</u>	<u>Test method</u>	<u>Typical value</u>	<u>Test method</u>
Tensile modulus	2030 MPa	ISO 527 (1 mm/min)	1681.5 MPa	ISO 527 (1 mm/min)
Tensile stress at yield	43.6 MPa	ISO 527 (50 mm/min)	39.0 MPa	ISO 527 (50 mm/min)
Tensile stress at break	-	-	33.9 MPa	ISO 527 (50 mm/min)
Elongation at yield	4.8 %	ISO 527 (50 mm/min)	3.5 %	ISO 527 (50 mm/min)
Elongation at break	34 %	ISO 527 (50 mm/min)	4.8 %	ISO 527 (50 mm/min)
Flexural strength	-	-	70.5 MPa	ISO 178
Flexural modulus	-	-	2070.0 MPa	ISO 178
Izod impact strength, notched (at 23°C)	-	-	10.5 kJ/m ²	ISO 180
Charpy impact strength (at 23°C)	58 kJ/m ²	ISO 179	-	-
Hardness	97 (Shore A)	-	-	-
<u>Thermal properties</u>	<u>Typical value</u>	<u>Test method</u>		
Melt mass-flow rate (MFR)	41 g/10 min	ISO 1133 (260 °C, 5 kg)		
Heat deflection (HDT) at 0.455 MPa	-	-		
Heat deflection (HDT) at 1.82 MPa	-	-		
Glass transition	97 °C	ISO 306		
Coefficient of thermal expansion (flow)	-	-		
Coefficient of thermal expansion (xflow)	-	-		
Melting temperature	225-245 °C	ISO 294		
Thermal shrinkage	-	-		
<u>Other properties</u>	<u>Typical value</u>	<u>Test method</u>		
Specific gravity	1.10	ISO 1183		
Flame classification	-	-		

Figura A 2 Ficha técnica do ABS

Anexo C: Parâmetros utilizados

Os parâmetros utilizados na impressão na CubePro estão expressos nas Figura A 3 e Figura A 4

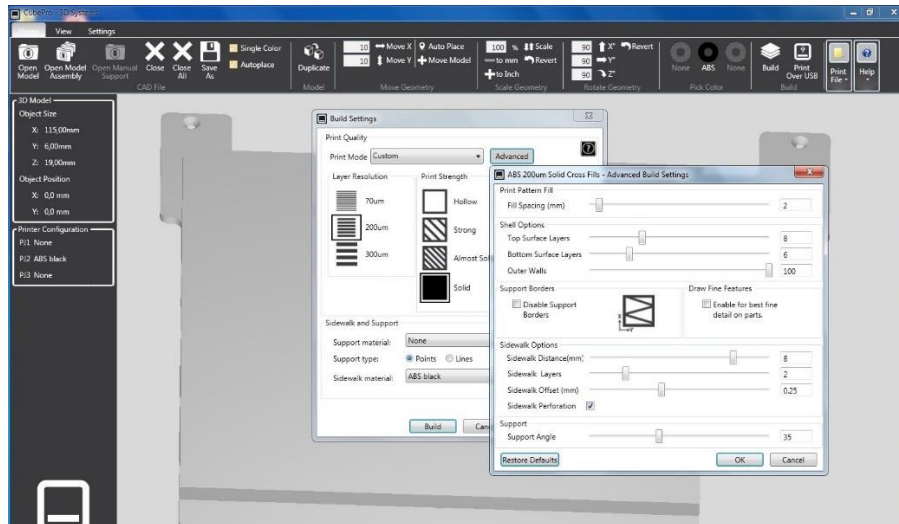


Figura A 3 Parâmetros CubePro - Advanced

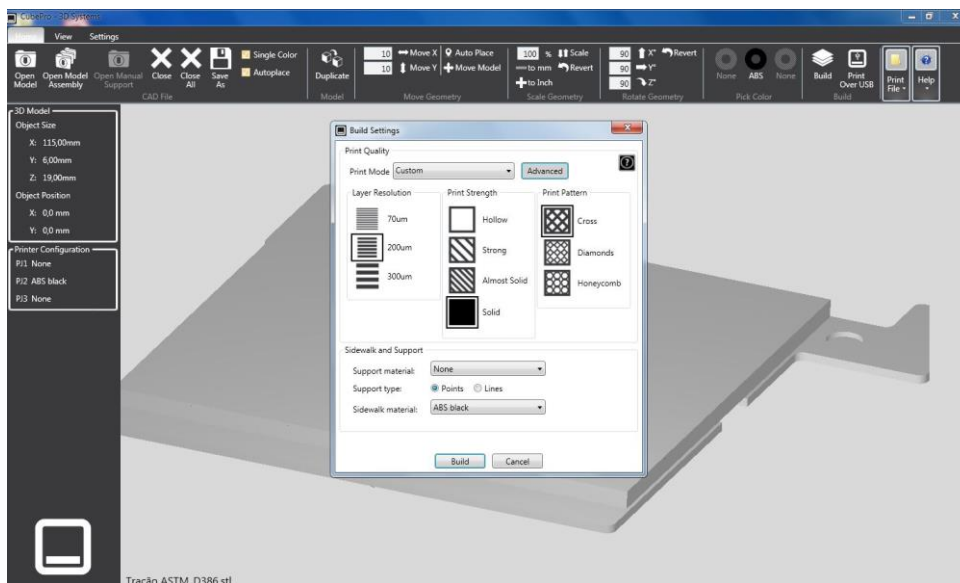


Figura A 4 Parâmetros CubePro - Build Settings

A orientação dos provetes está nas Figura A 5 e Figura A 6.

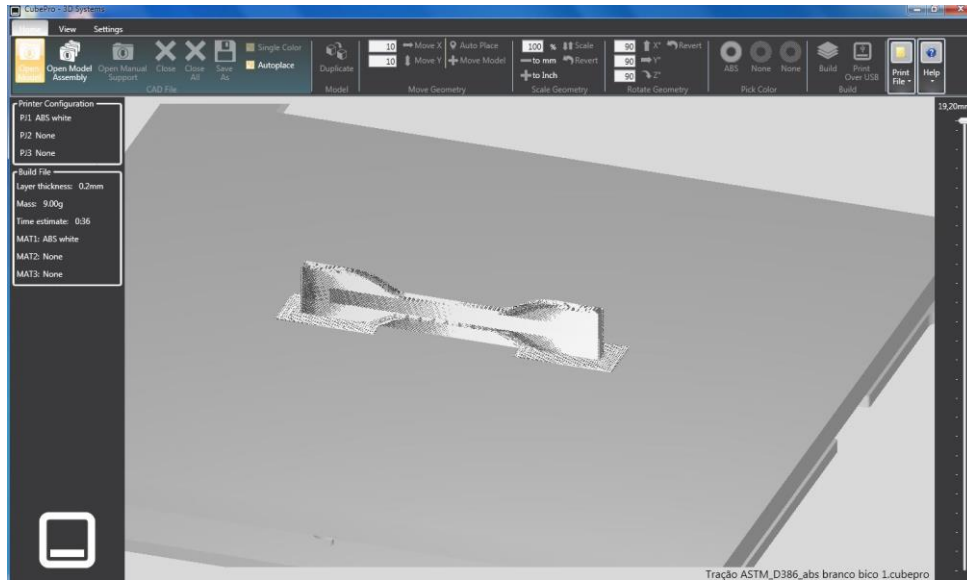


Figura A 5 Orientação provete tração - CubePro

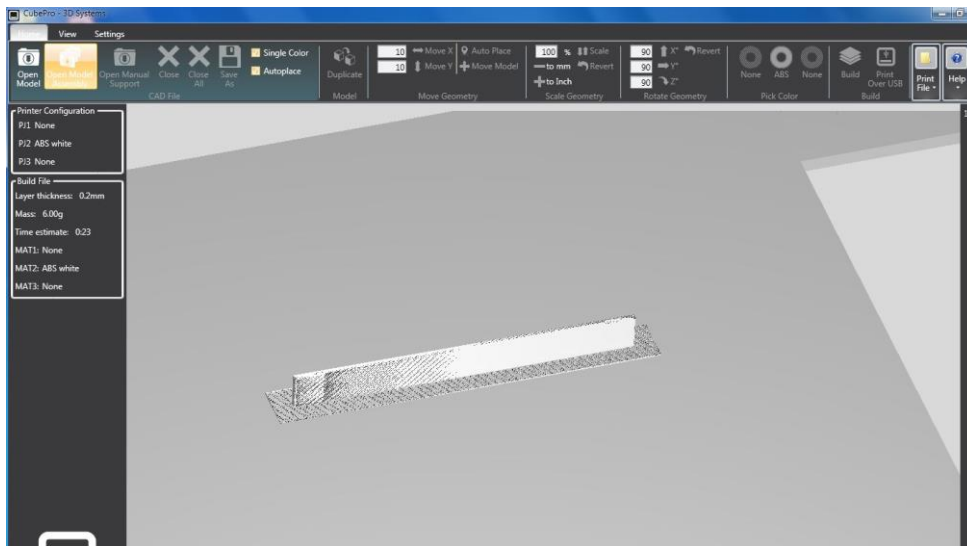


Figura A 6 Orientação provete flexão - CubePro

Para a Prusa foi utilizado então o Slic3r e o Pronterface, onde os dados estão da Figura A 7 até à Figura A 14.

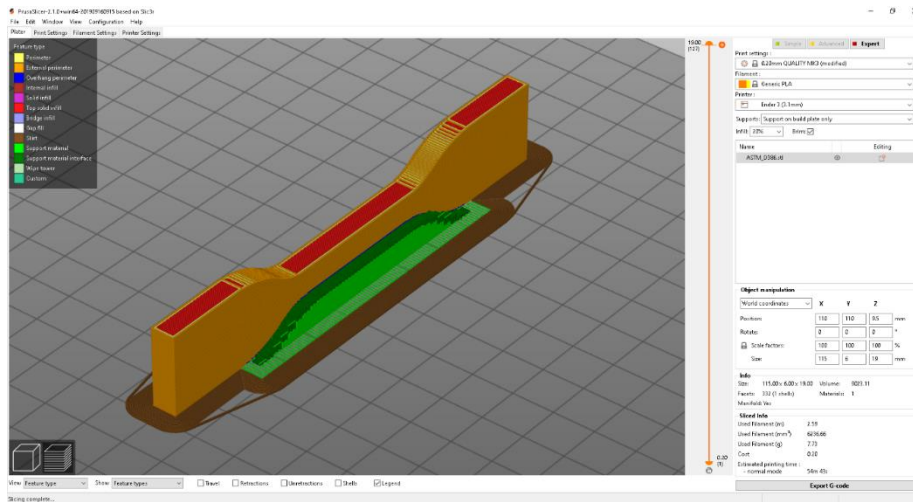


Figura A 7 Slicer - Provete Tração

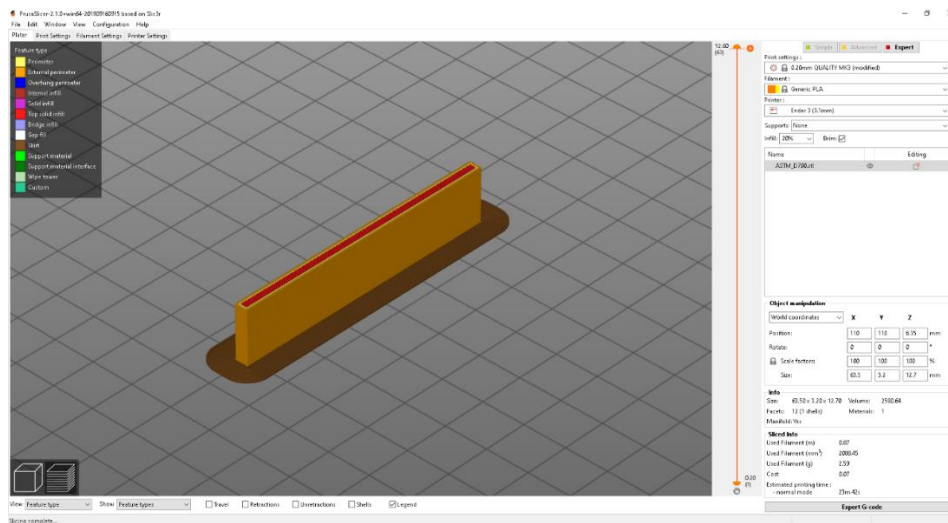


Figura A 8 Slic3r - Provete Flexão

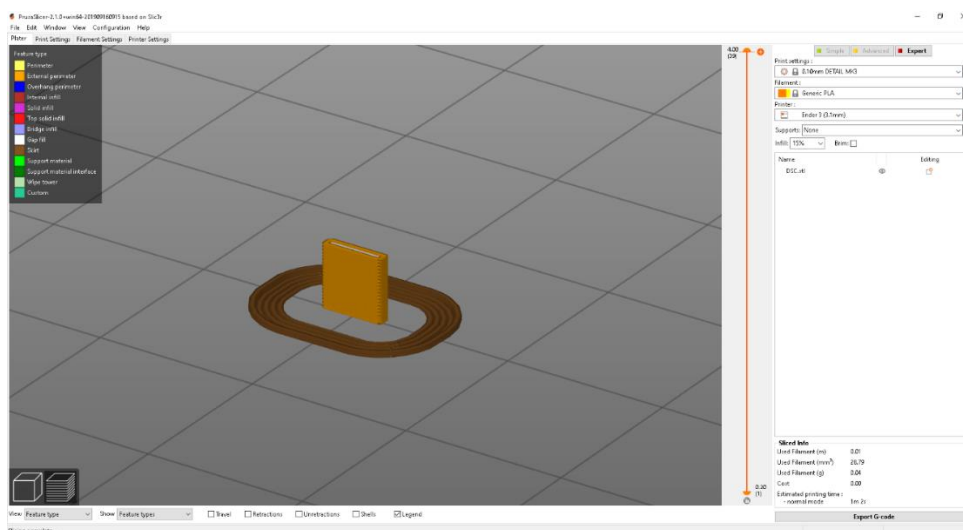


Figura A 9 Slic3r - Provete DSC

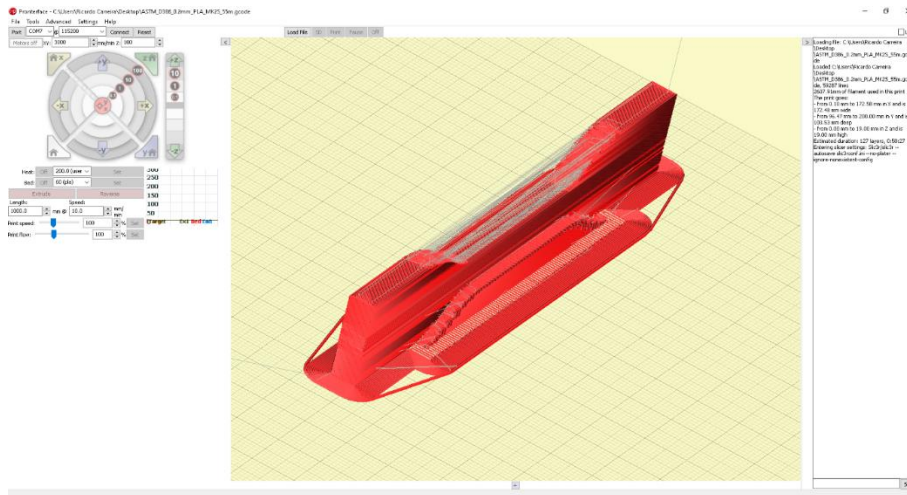


Figura A 10 Pronteface - Provete Tração

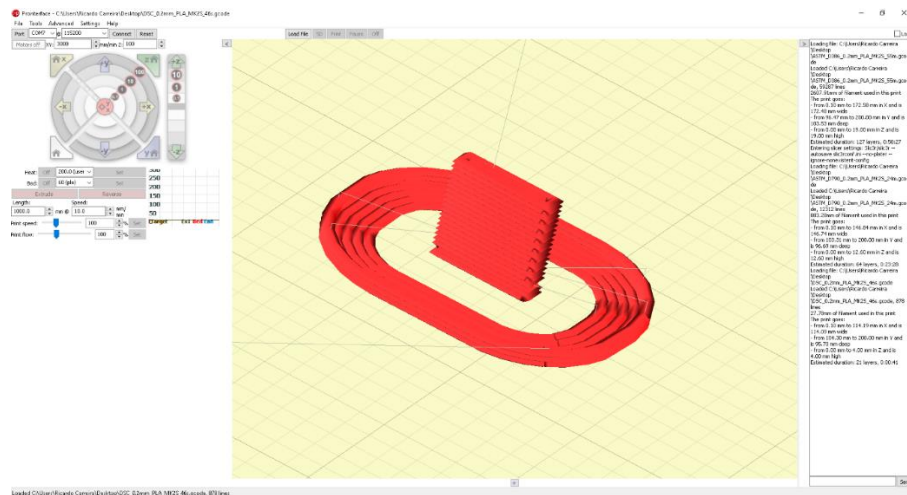


Figura A 11 Pronteface - Provete DSC

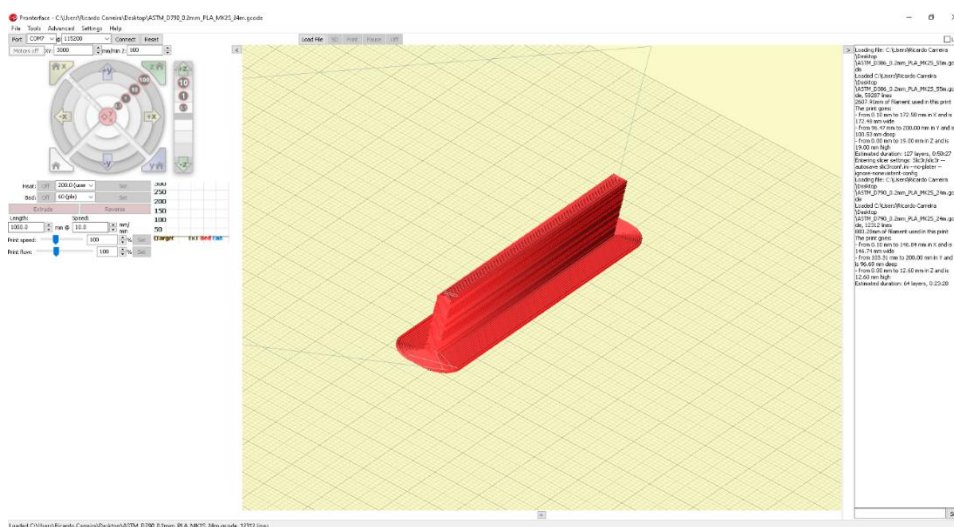


Figura A 12 Pronteface - Provete Flexão

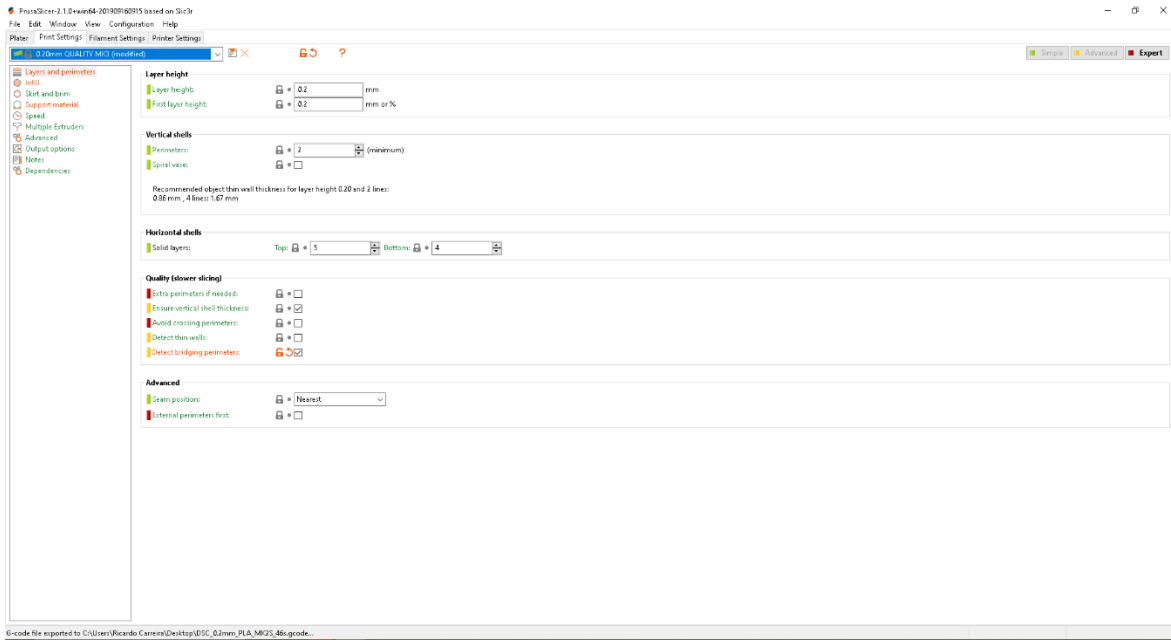


Figura A 13 Pronterface - Parâmetros 1

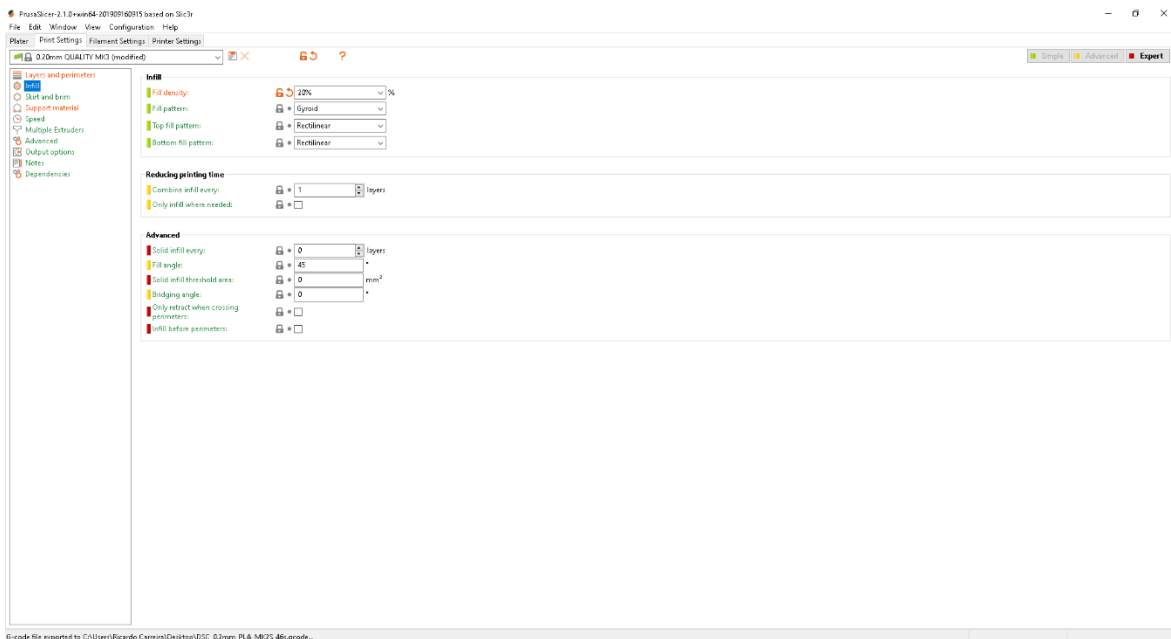


Figura A 14 Pronterface - Parâmetros 2

Anexo D: Curvas tensão deformação – Ensaio tração

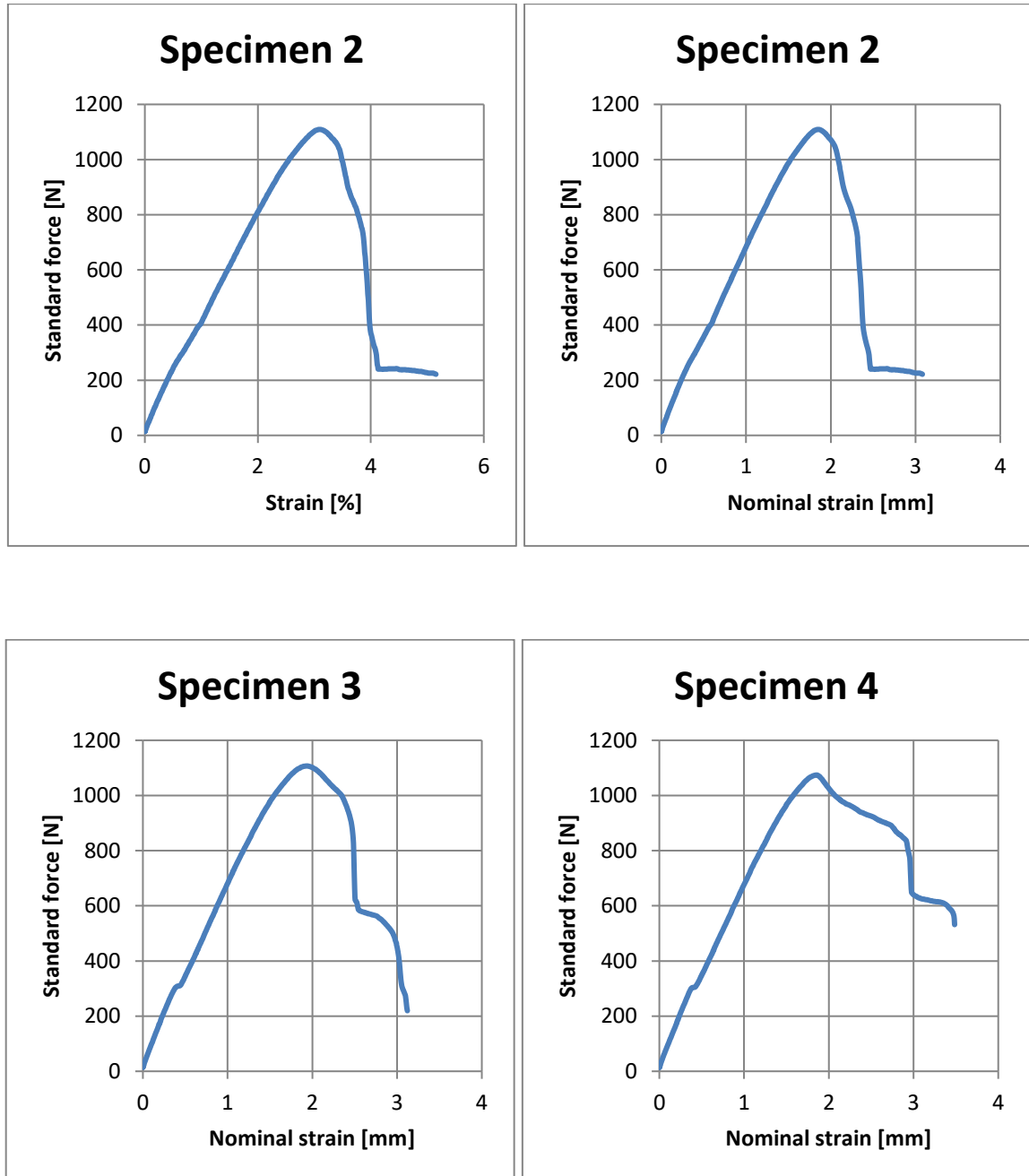


Figura A 15 Curva Tensão-Deformação (ABS em PBS durante 14 dias)

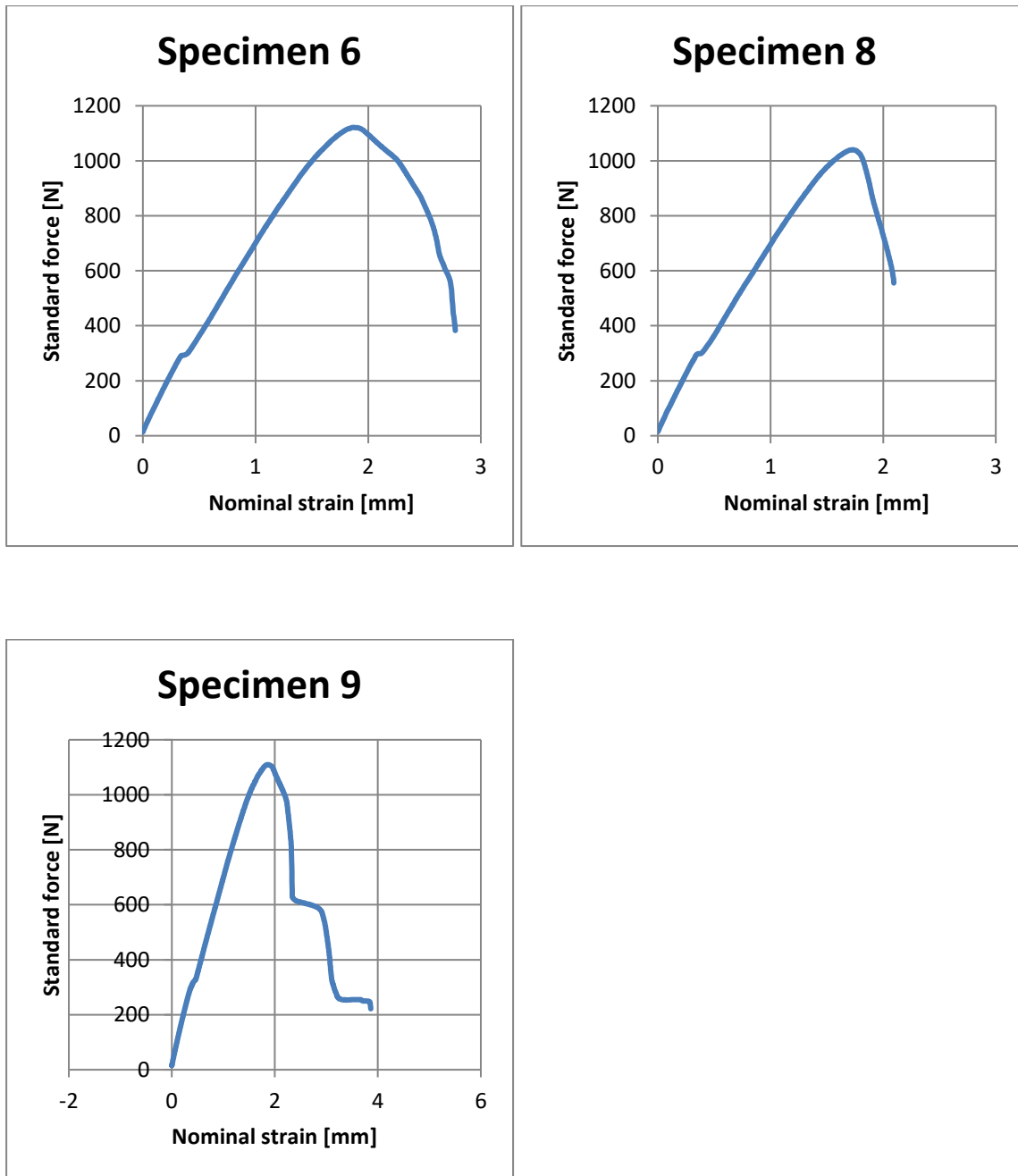


Figura A 16 Curva Tensão-Deformação (ABS em NaOH durante 14 dias)

Nota: O ensaio de um dos provetes deu erro, por isso não foi considerado. Existem outros ensaios onde o mesmo acontece e por isso não se reuniram as 4 amostras como desejado.

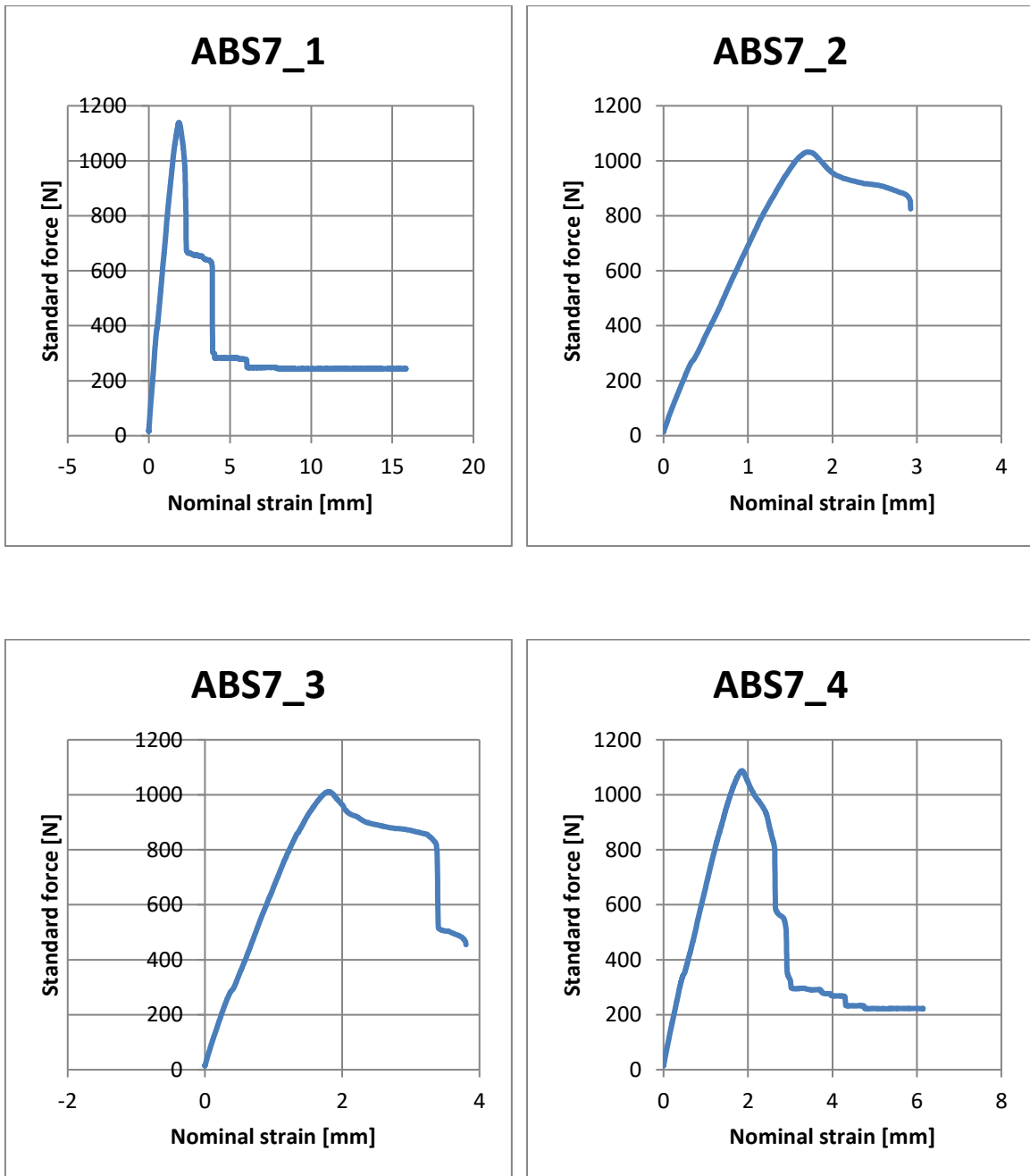


Figura A 17 Curva Tensão-Deformação (ABS em PBS durante 20 dias)

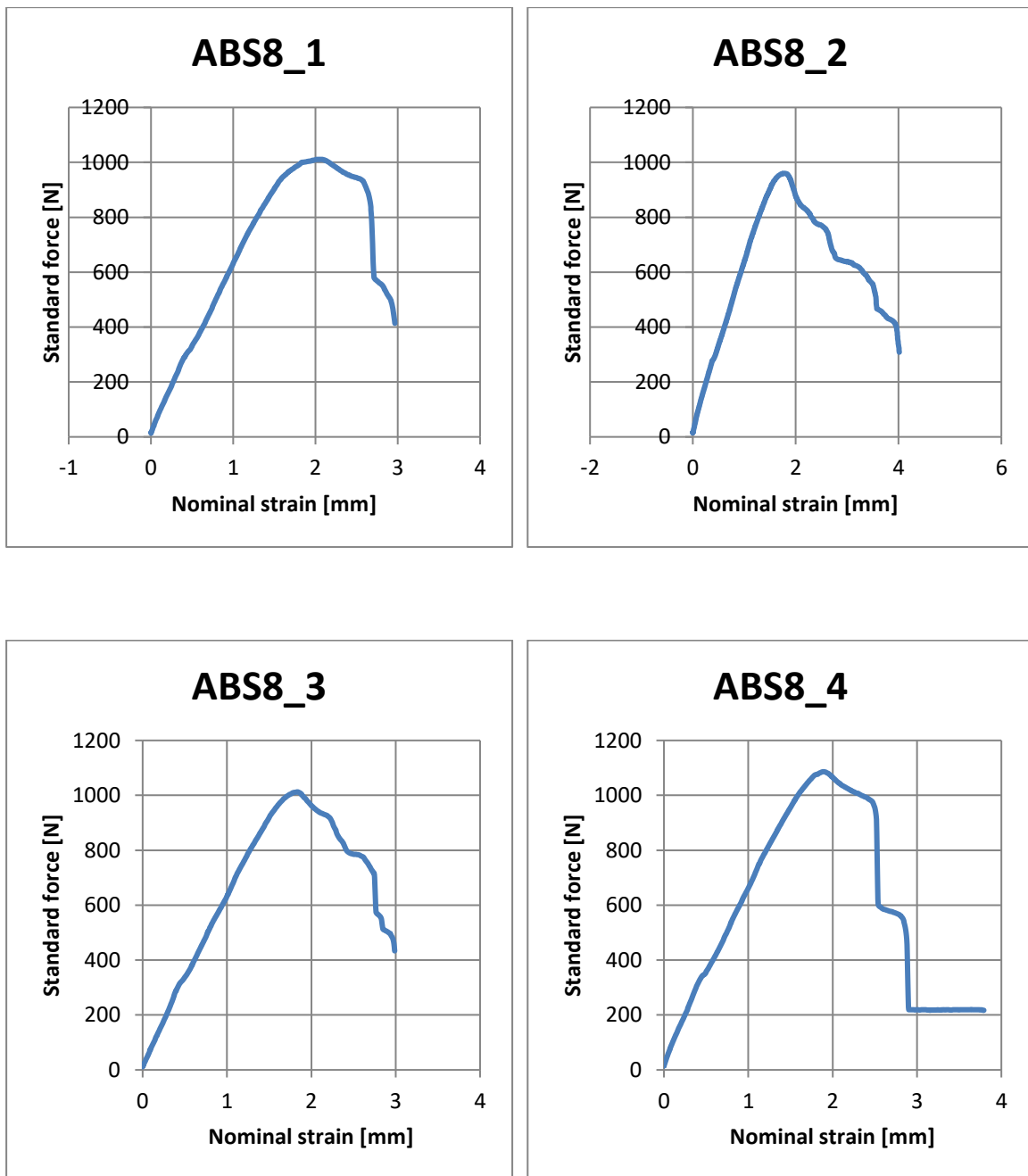


Figura A 18 Curva Tensão-Deformação (ABS em NaOH durante 20 dias)

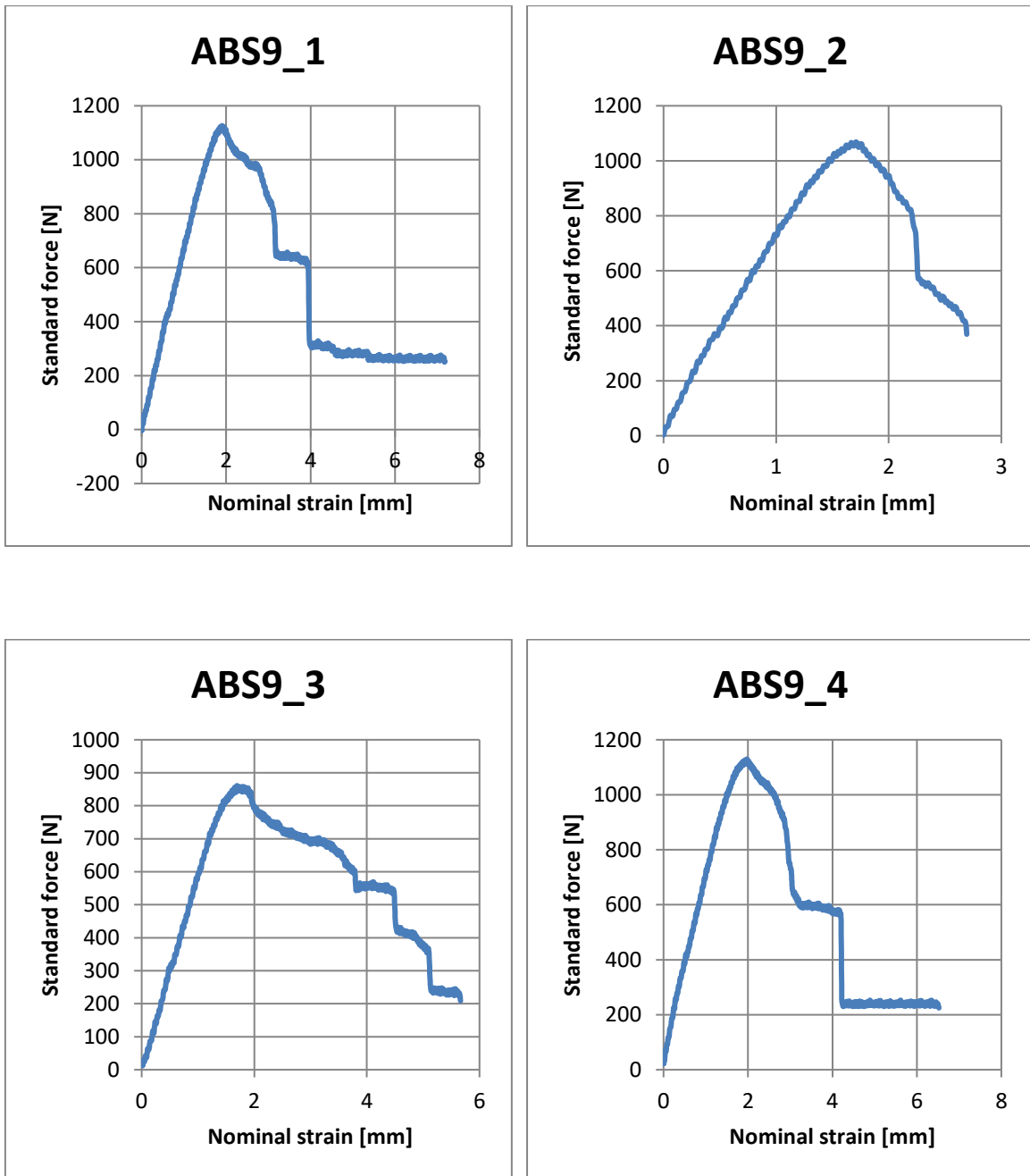


Figura A 19 Curva Tensão-Deformação (ABS em PBS durante 31 dias)

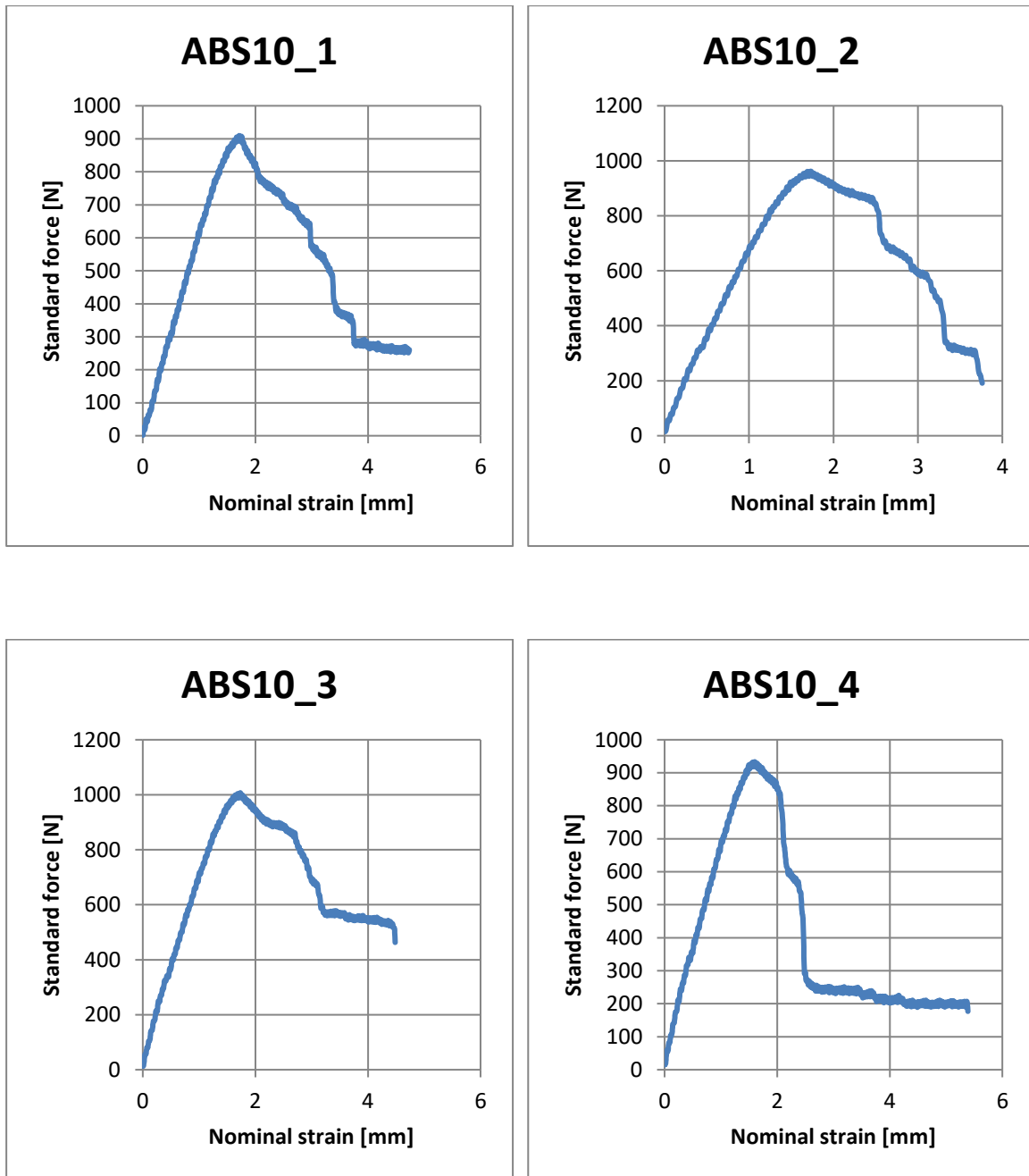


Figura A 20 Curva Tensão-Deformação (ABS em NaOH durante 31 dias)

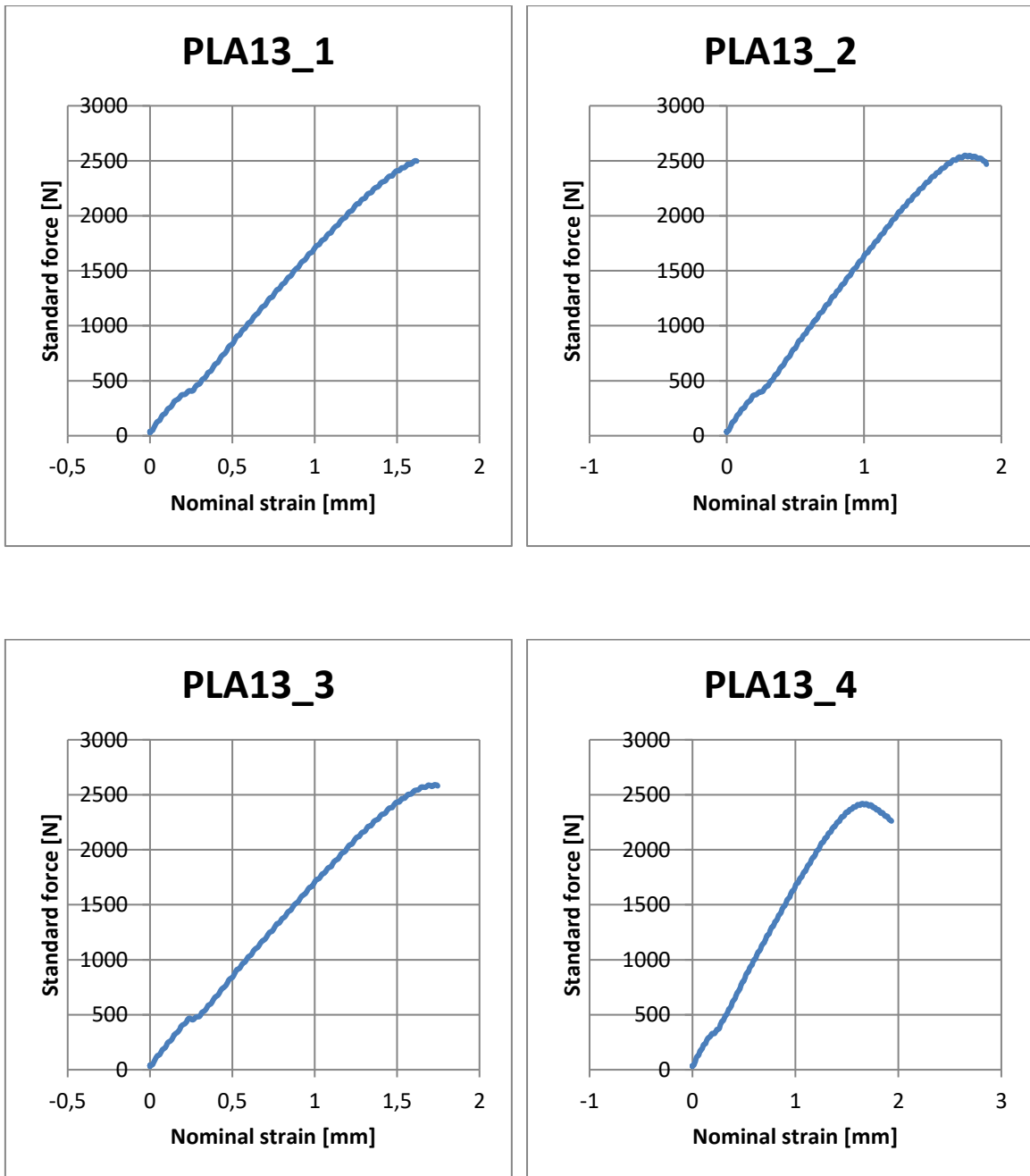


Figura A 21 Curva Tensão-Deformação Tração (PLA em PBS durante 9 dias)

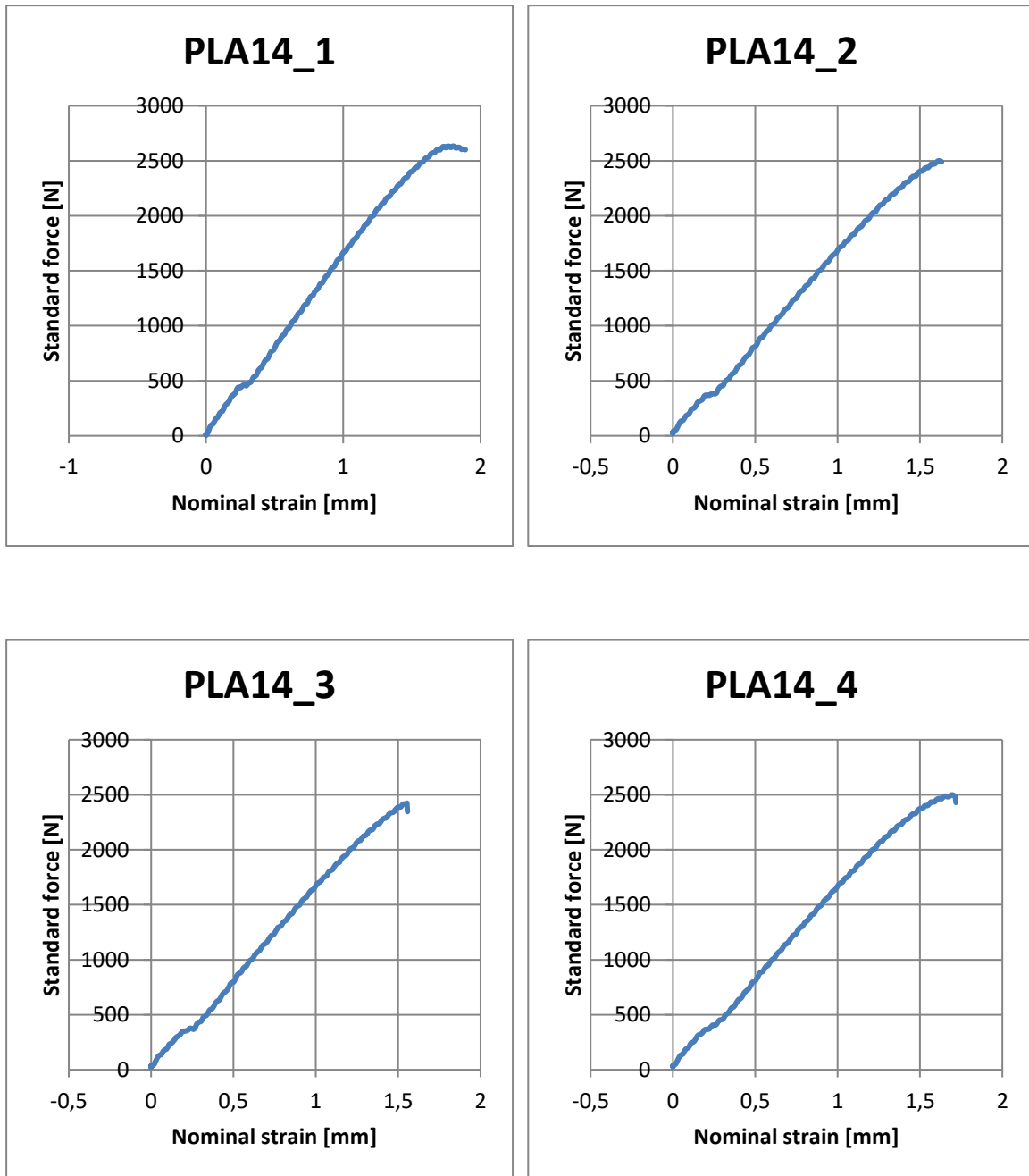


Figura A 22 Curva Tensão-Deformação Tração (PLA em NaOH durante 9 dias)

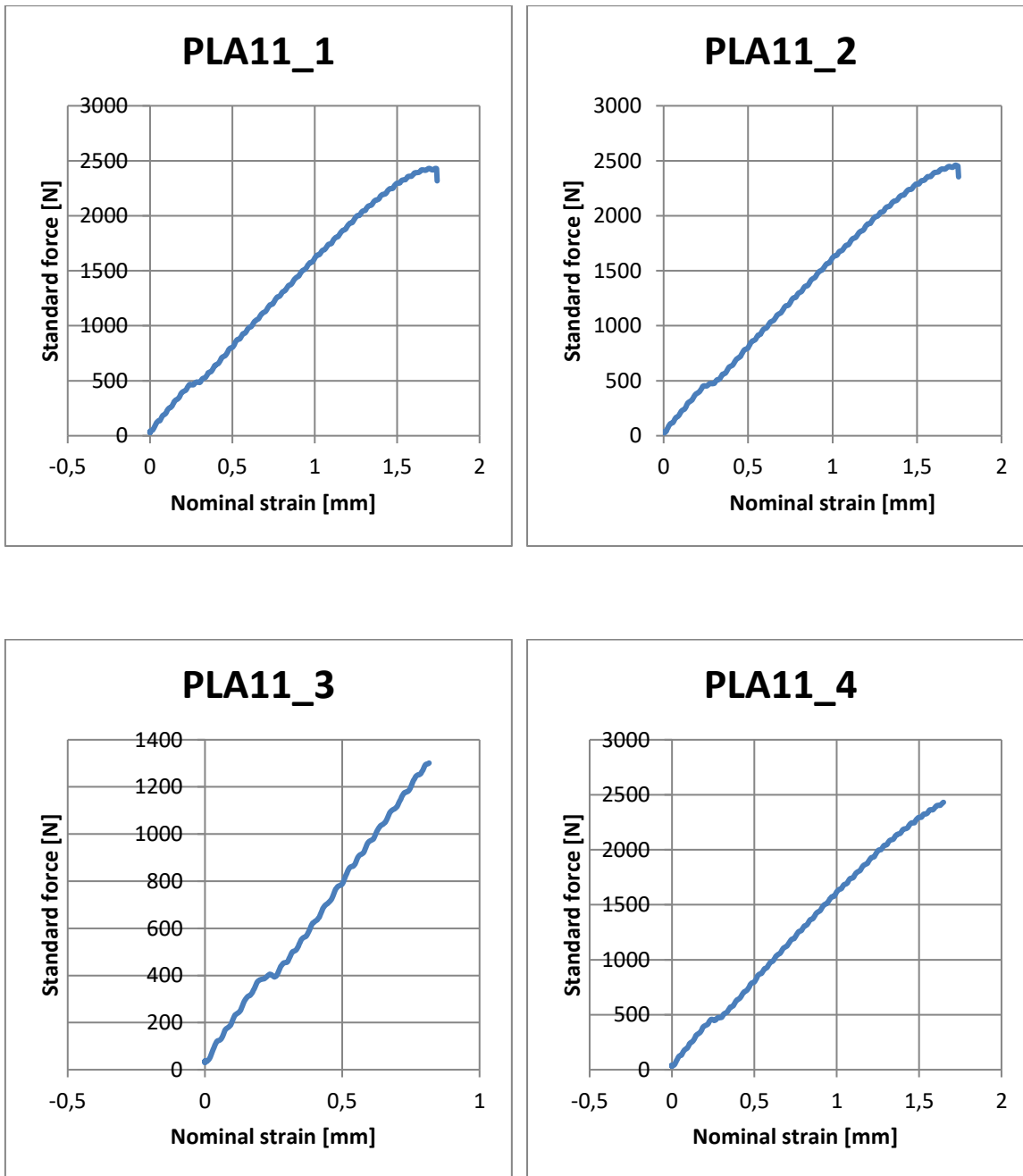


Figura A 23 Curva Tensão-Deformação Tração (PLA em PBS durante 12 dias)

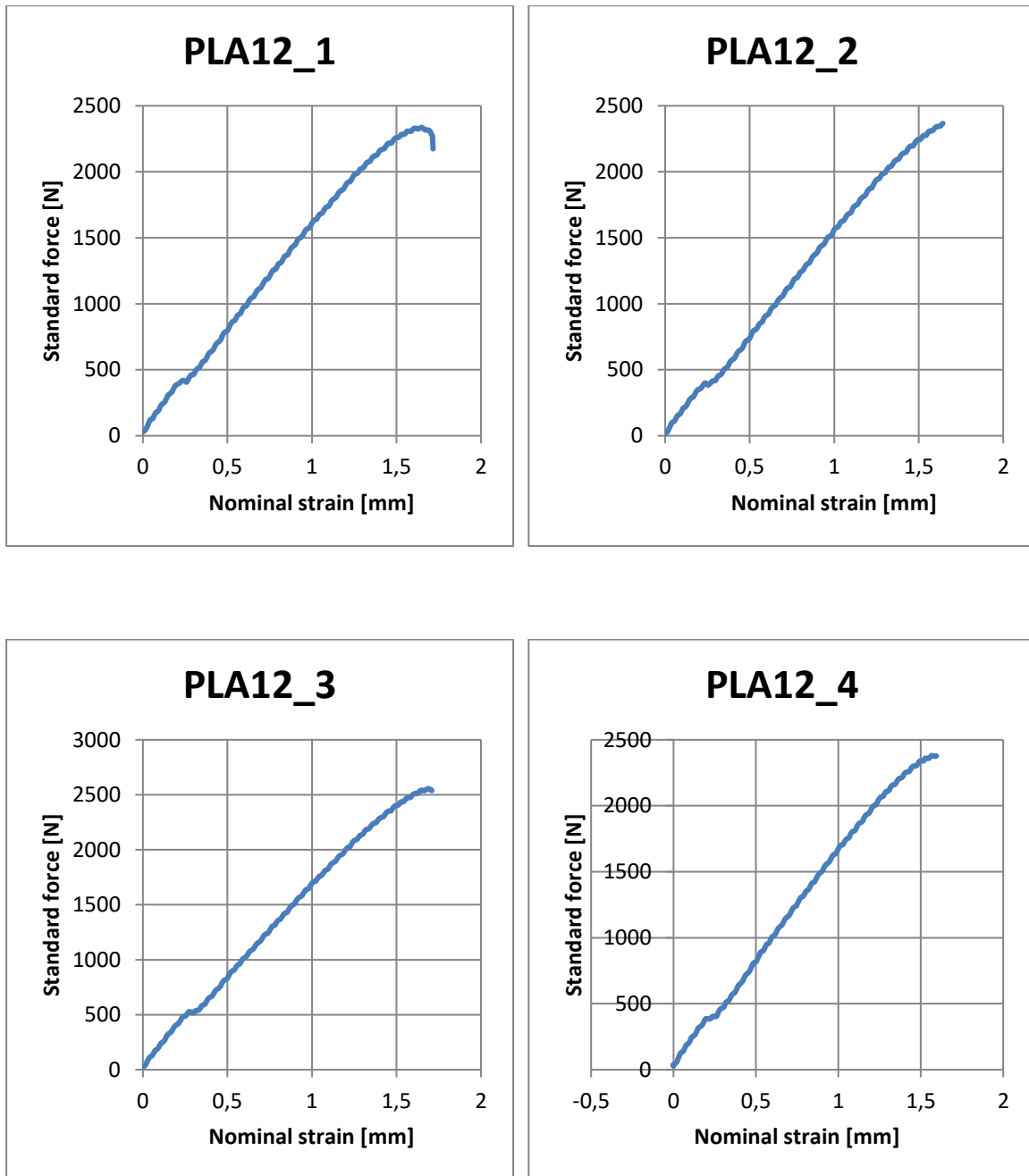


Figura A 24 Curva Tensão-Deformação Tração (PLA em NaOH durante 12 dias)

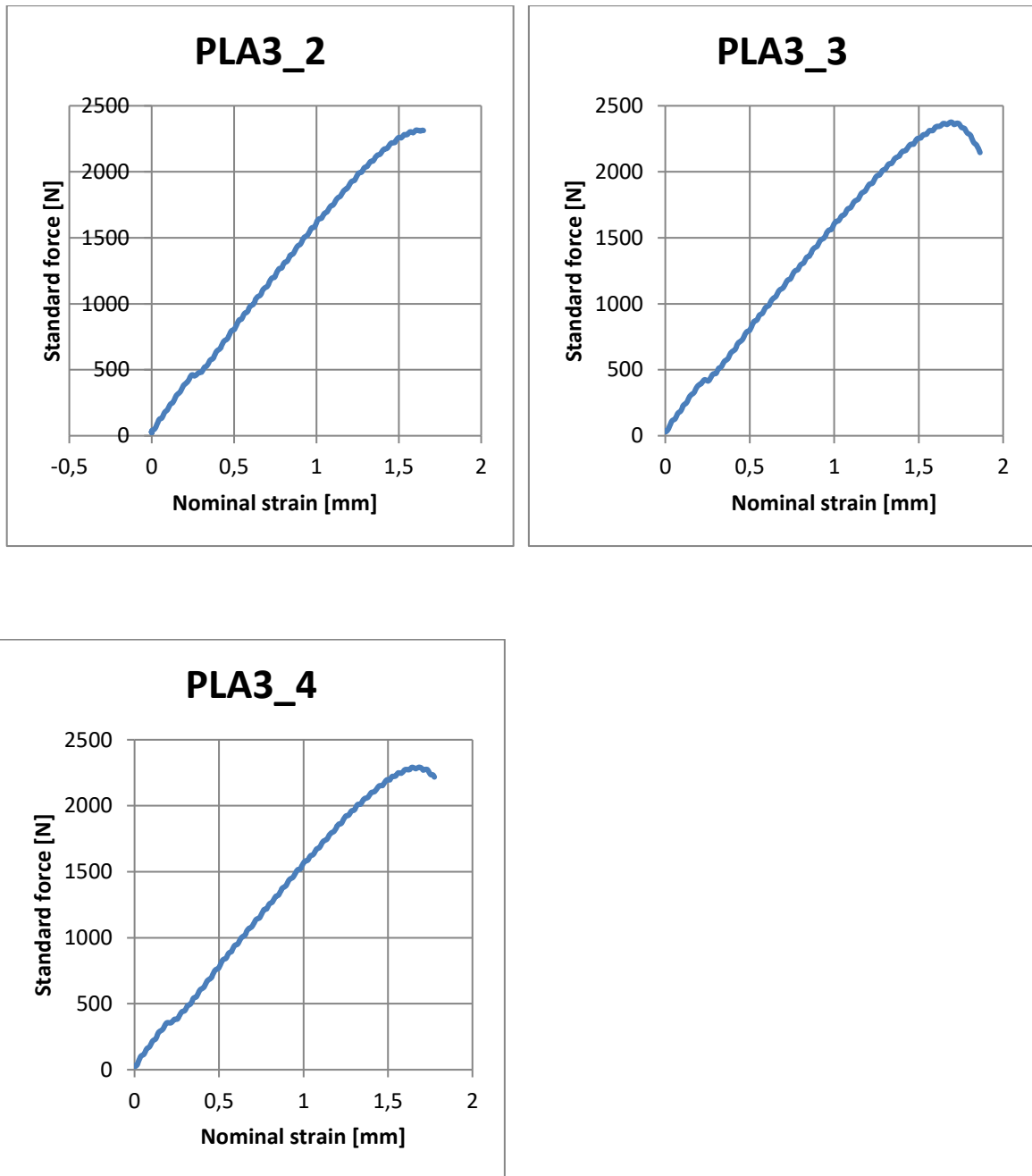


Figura A 25 Curva Tensão-Deformação Tração (PLA em PBS durante 31 dias)

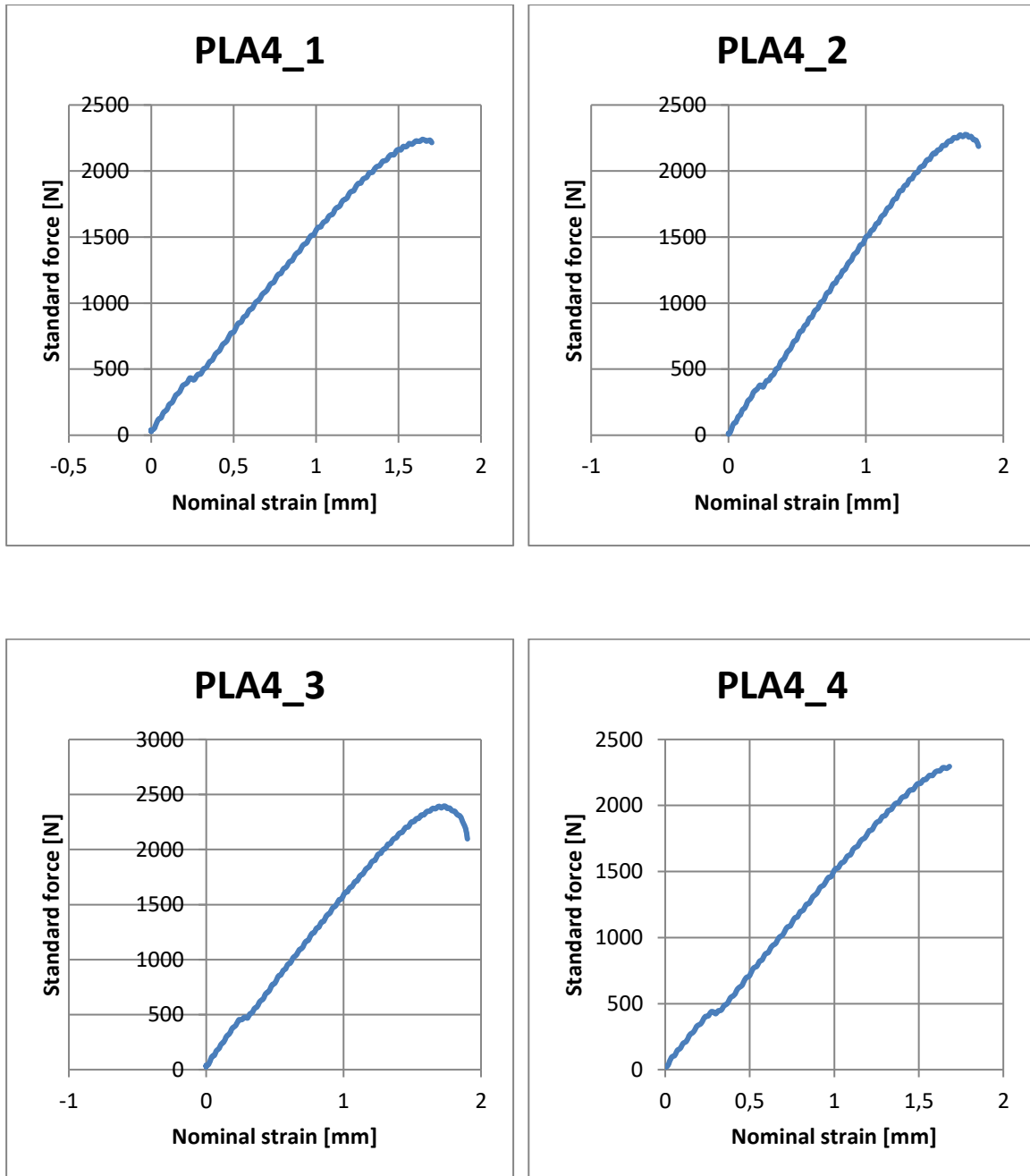


Figura A 26 Curva Tensão-Deformação Tração (PLA em NaOH durante 31 dias)

Estudo da degradação de peças produzidas por FDM

Dias	Meio	Amostra	Deformação (mm)							Resistência à tração (Mpa)					
			1	2	3	4	Média	Desvio padrão	1	2	3	4	Média Tração	Desvio padrão	
14	PBS	ABS 5	ABS PBS 14	0,084879	0,052467	0,052364	0,05359	0,060825	0,012027	31,14419	31,29944	30,81367	33,73328	31,747645	0,9928175
14	NaOH	ABS 6	ABS NaOH 14	0,052117		0,054894	0,053414	0,053475	0,000946	31,90038		30,46311	32,05563	31,47304	0,673286667
20	PBS	ABS 7	ABS PBS 20	0,051288	0,054324	0,053613	0,051595	0,052705	0,0012635	32,03327	30,20051	29,54953	30,69625	30,61989	0,74487
20	NaOH	ABS 8	ABS NaOH 20	0,053462	0,057397	0,052849	0,051396	0,053776	0,0018105	28,82343	28,10735	29,37927	30,55103	29,21527	0,74988
31	PBS	ABS 9	ABS PBS 31	0,064491	0,061617	0,062822	0,063479	0,06310225	0,00088275	32,97851	31,28602	25,20708	33,07365	30,636315	2,7146175
31	NaOH	ABS 10	ABS NaOH 31	0,062973	0,062968	0,063829	0,062768	0,0631345	0,00034725	26,62917	28,16643	29,48837	27,32519	27,90229	0,92511
9	PBS	PLA 13	PLA PBS 9	0,049076	0,052359	0,005181	0,053425	0,04001025	0,017414625	73,22771	74,53463	75,77645	70,86923	73,602005	1,553535
9	NaOH	PLA 14	PLA NaOH 9	0,052714	0,049431	0,047165	0,052063	0,05034325	0,00204525	76,98824	73,17263	70,97744	73,18264	73,5802375	1,70400125
12	PBS	PLA 11	PLA PBS 12	0,052811	0,052913	0,024737	0,049942	0,04510075	0,010181875	71,16968	72,02594		71,17469	71,45677	0,379446667
12	NaOH	PLA 12	PLA NaOH 12	0,052015	0,049792	0,05181	0,048328	0,05048625	0,00142625	68,40061	69,27189	74,83507	69,6875	70,5487675	2,14315125
31	PBS	PLA 3	PLA PBS 31	0,026691	0,049985	0,054943	0,05378	0,04634975	0,009829375	38,0626	67,81475	69,58234	67,11371	60,64335	11,290375
31	NaOH	PLA 4	PLA NaOH 31	0,051552	0,054943	0,052763	0,050949	0,05255175	0,00130125	65,58647	66,65805	70,12814	67,19383	67,3916225	1,36825875

Figura A 27 Resumo das Curvas Tensão-Deformação do Ensaio de Tração

Anexo E: Curvas tensão deformação – Ensaio flexão

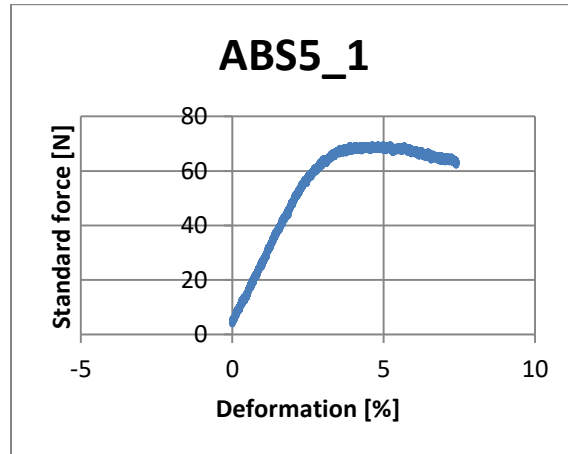


Figura A 28 Curva Tensão-Deformação Flexão Tração (ABS em PBS durante 14 dias)

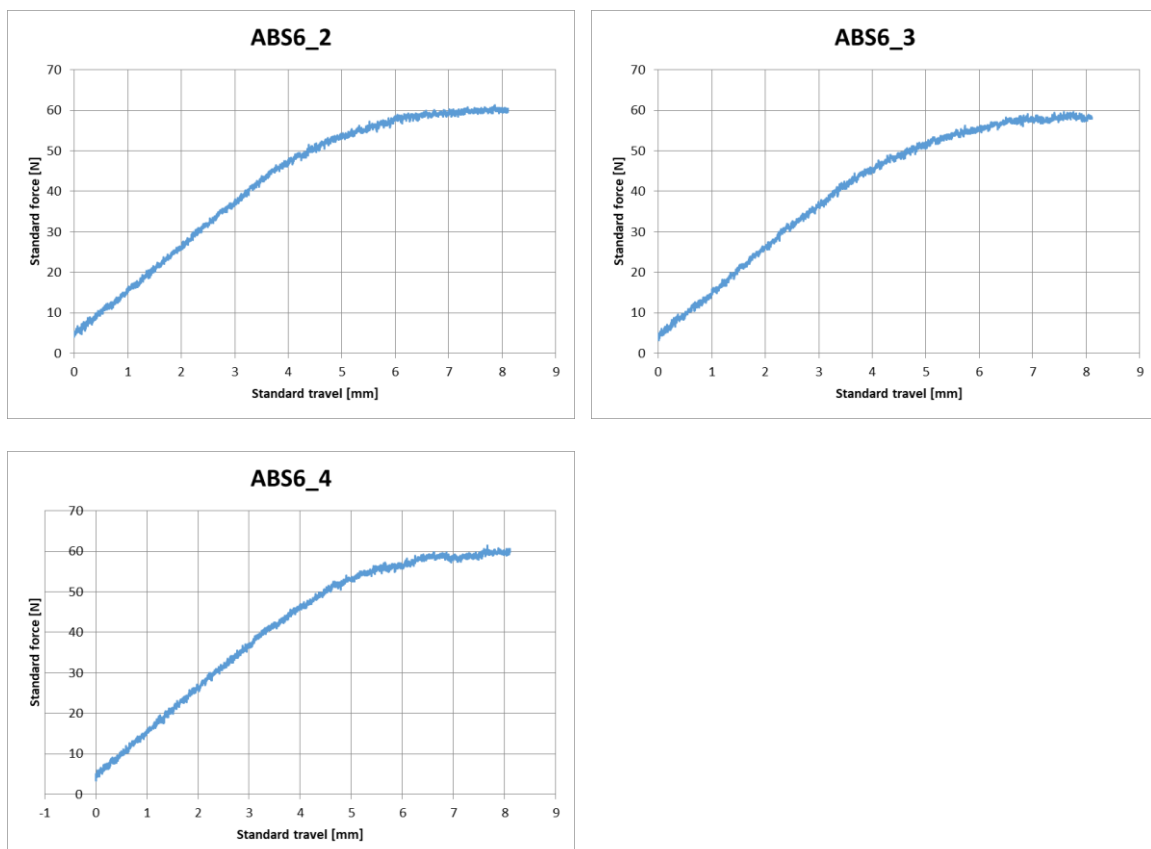


Figura A 29 Curva Tensão-Deformação Flexão Tração (ABS em NaOH durante 14 dias)

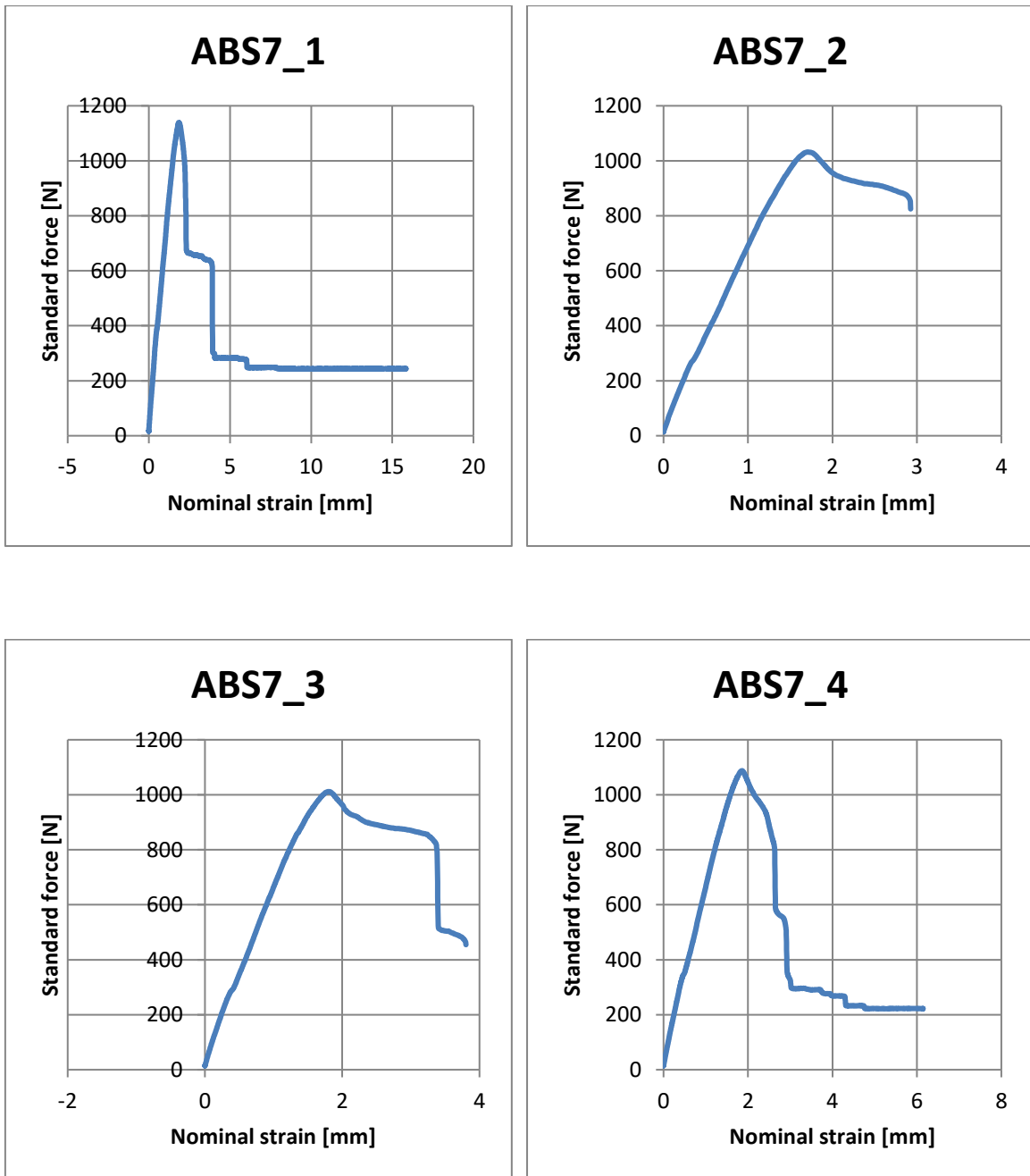


Figura A 30 Curva Tensão-Deformação Flexão Tração (ABS em PBS durante 20 dias)

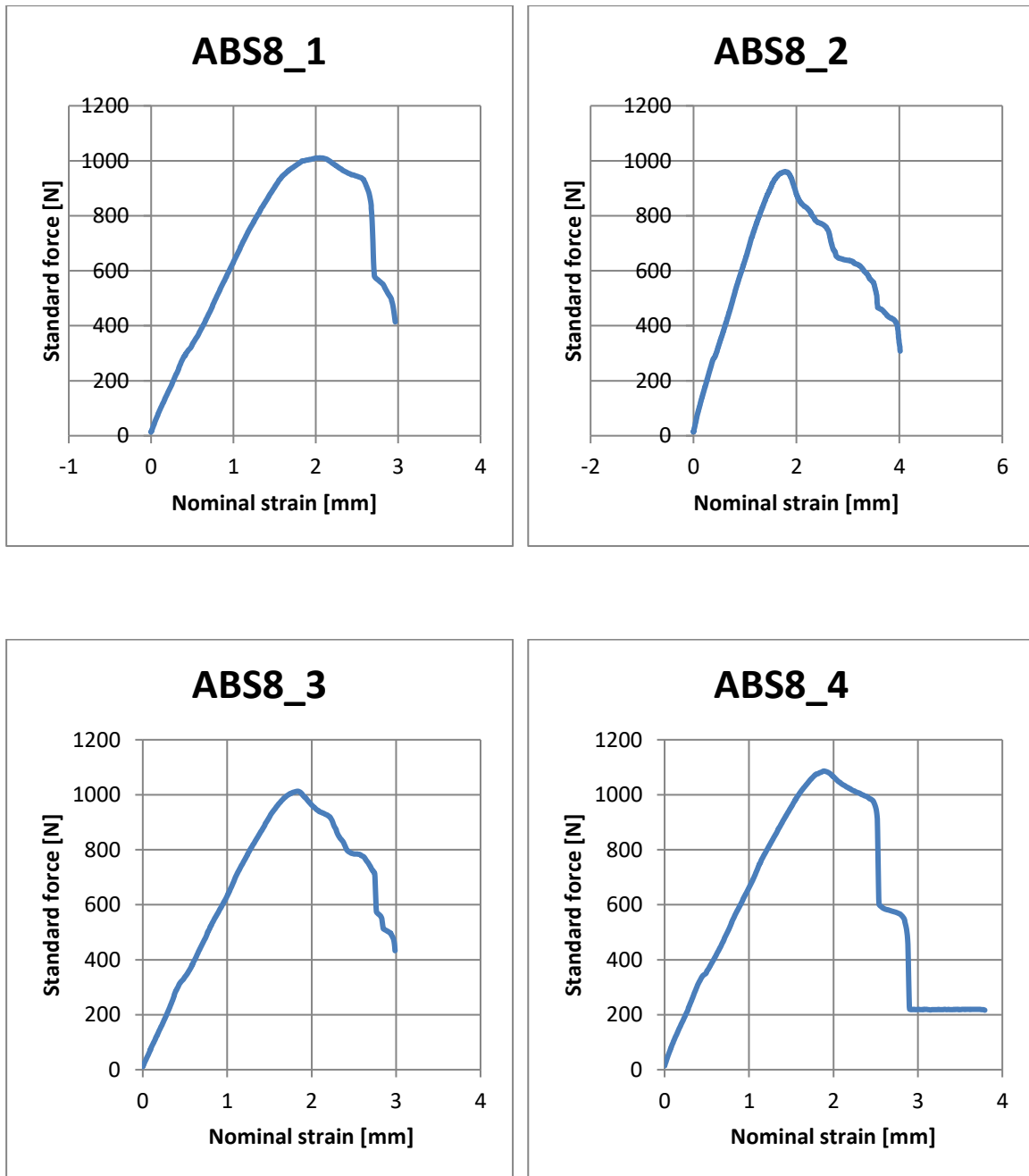


Figura A 31 Curva Tensão-Deformação Flexão Tração (ABS em NaOH durante 20 dias)

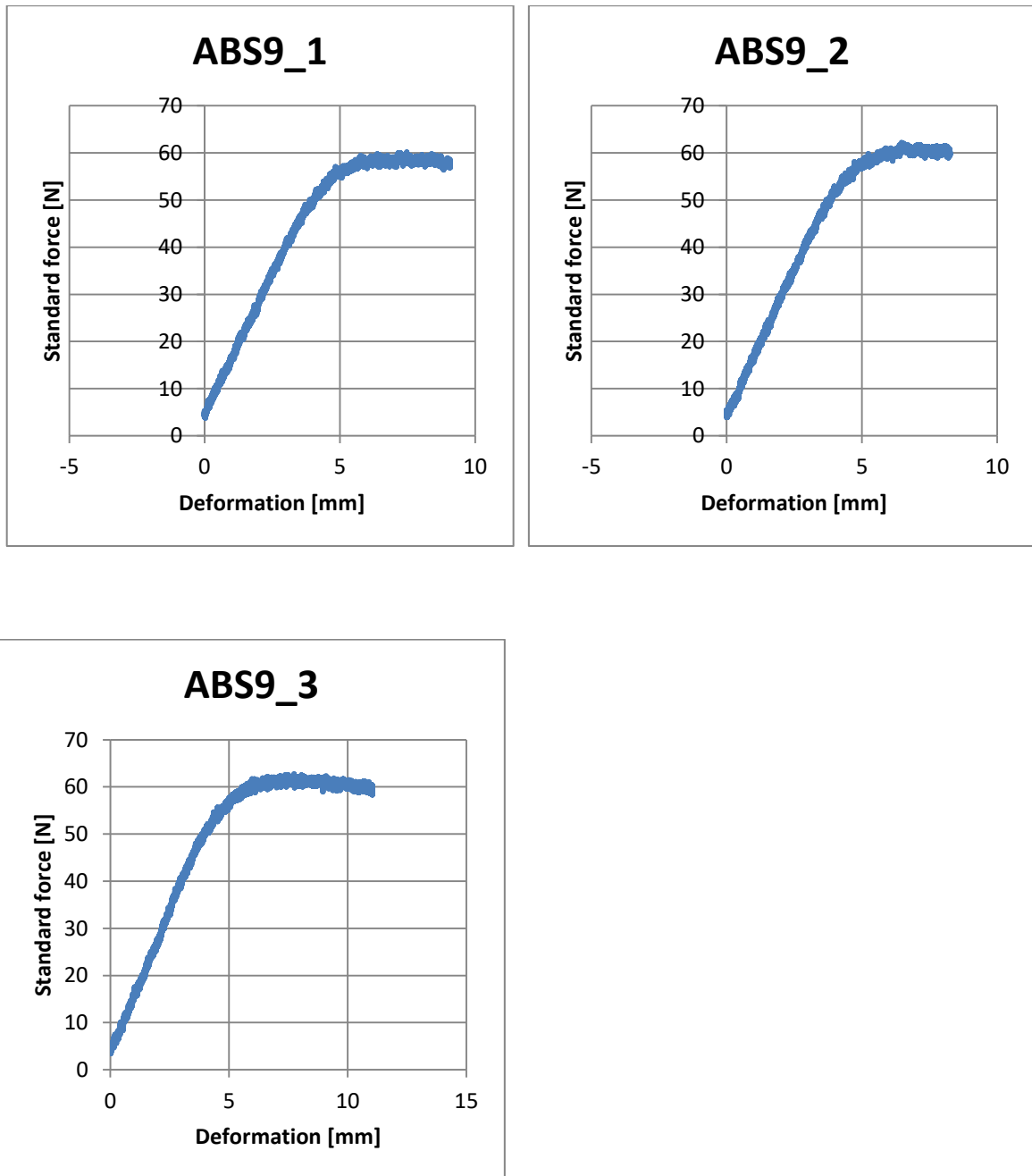


Figura A 32 Curva Tensão-Deformação Flexão Tração (ABS em PBS durante 31 dias)

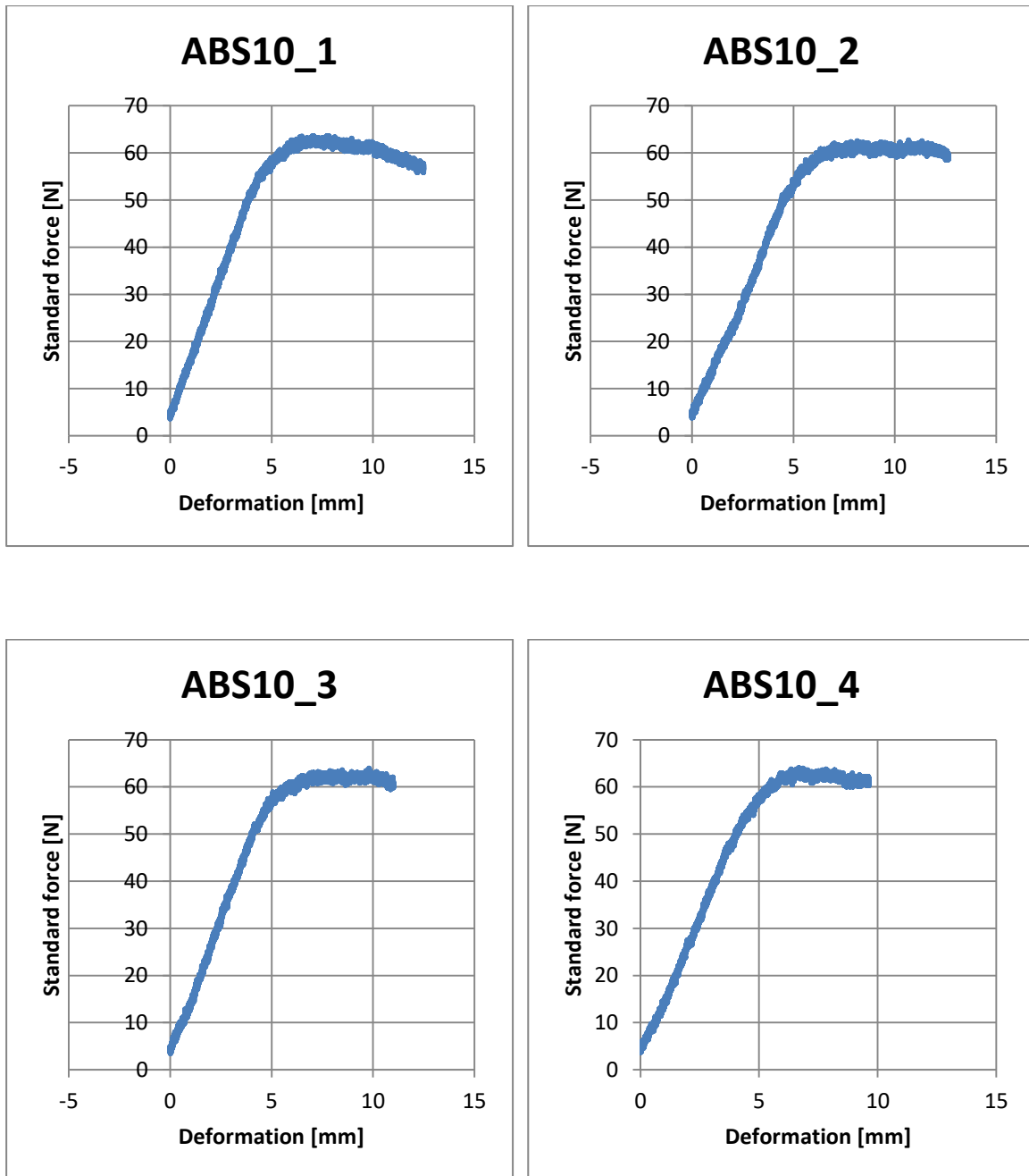


Figura A 33 Curva Tensão-Deformação Flexão Tração (ABS em PBS durante 31 dias)

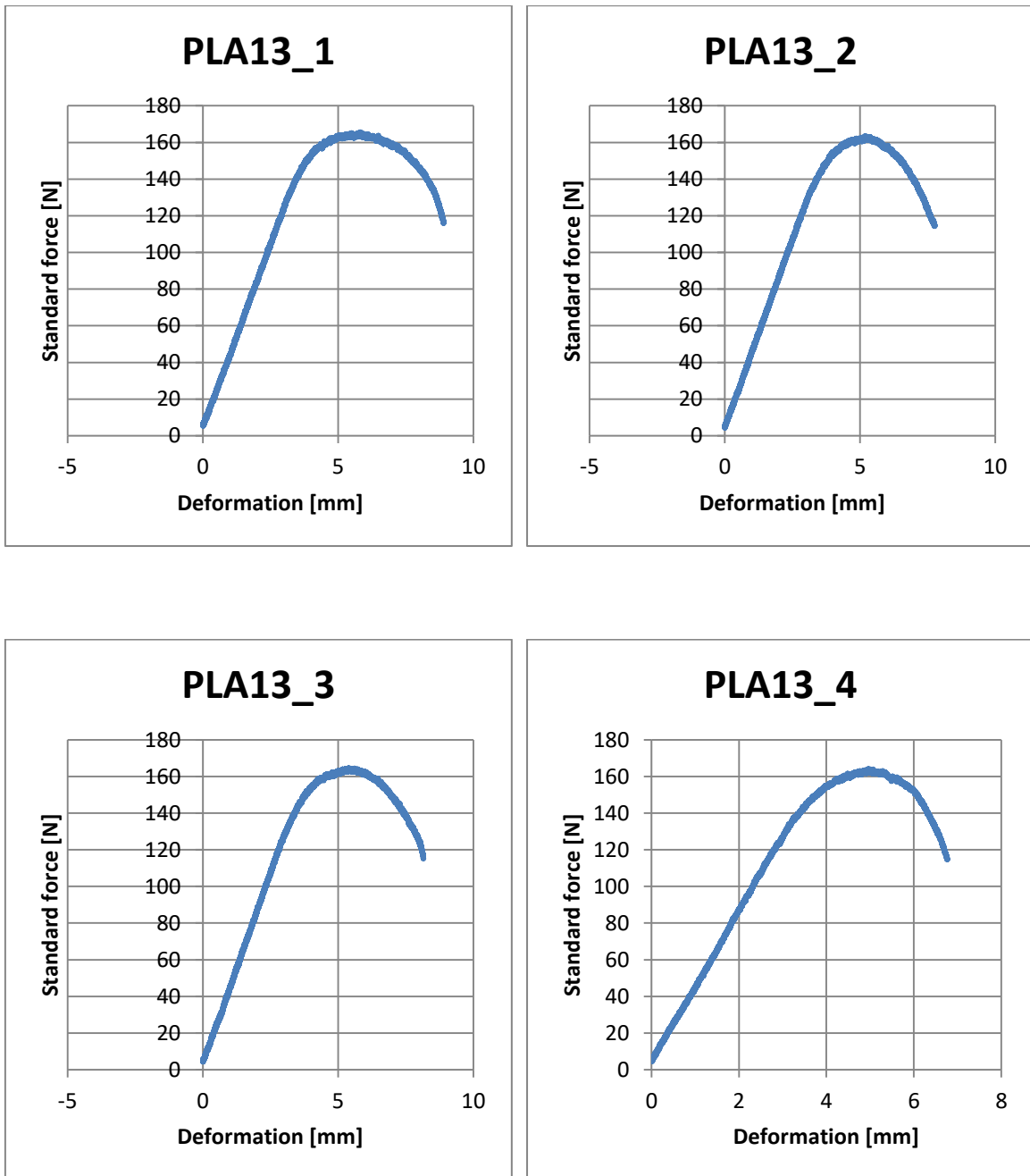


Figura A 34 Curva Tensão-Deformação Flexão Tração (PLA em PBS durante 9 dias)

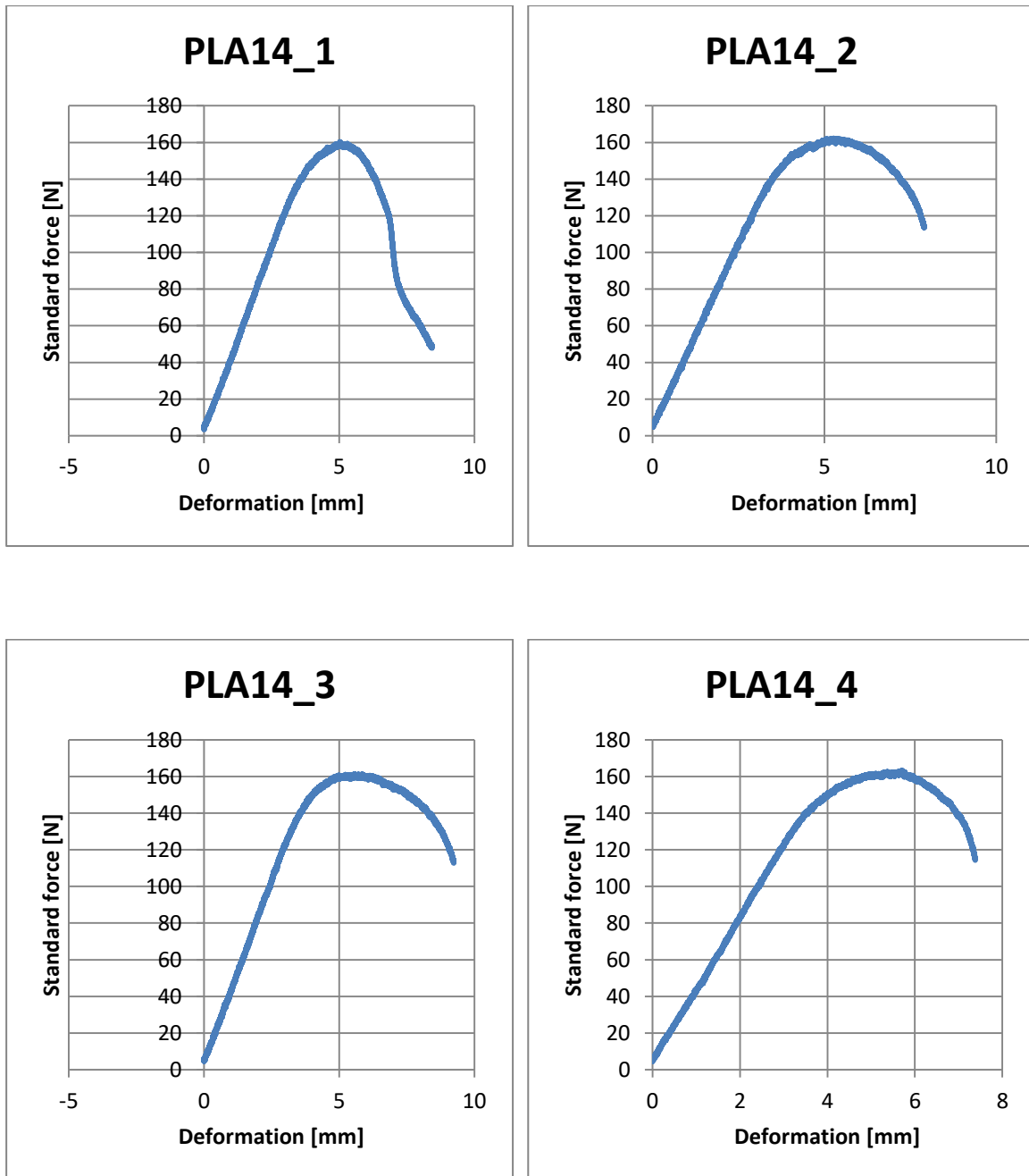


Figura A 35 Curva Tensão-Deformação Flexão Tração (PLA em NaOH durante 9 dias)

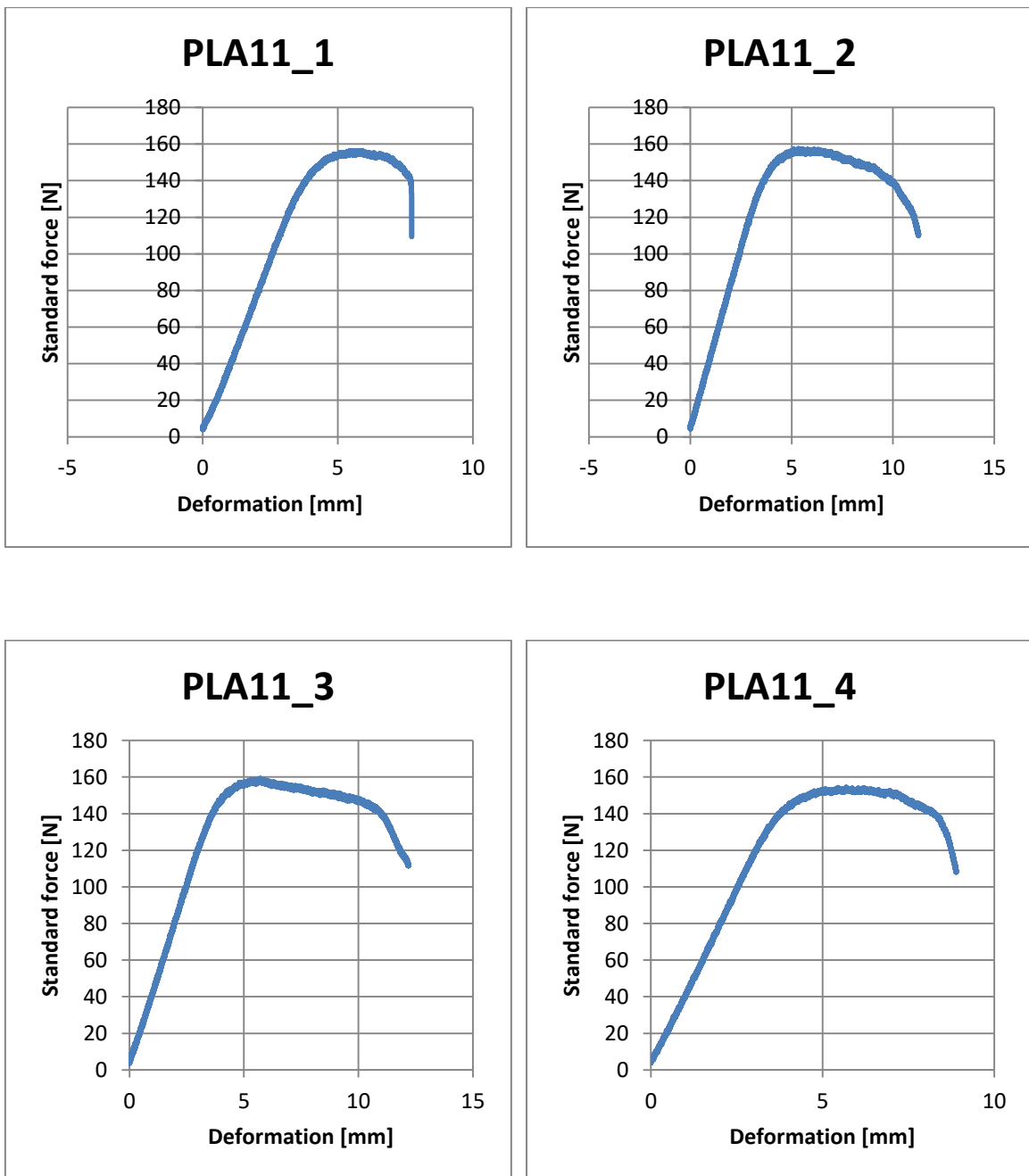


Figura A 36 Curva Tensão-Deformação Flexão Tração (PLA em PBS durante 12 dias)

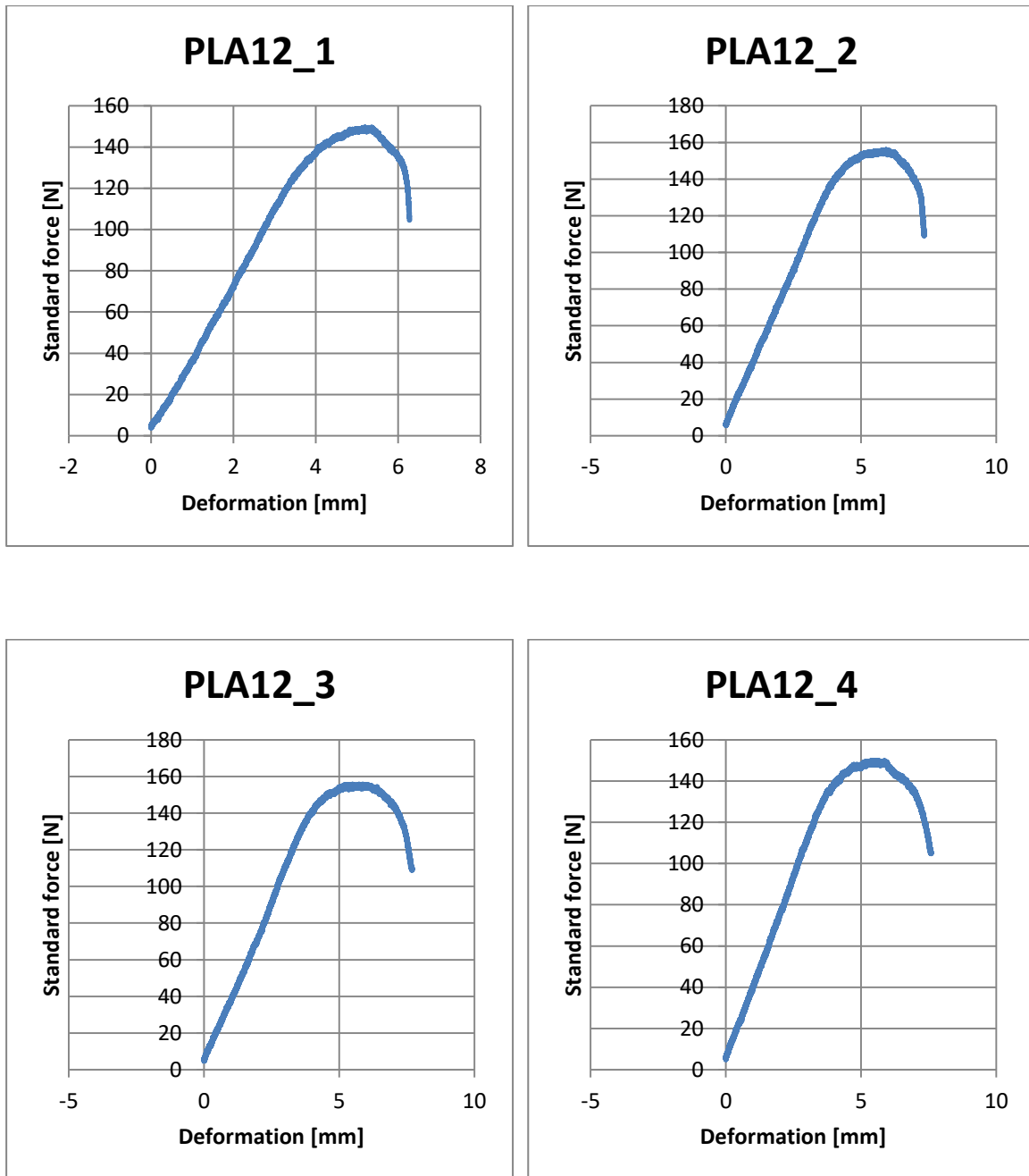


Figura A 37 Curva Tensão-Deformação Flexão Tração (PLA em NaOH durante 12 dias)

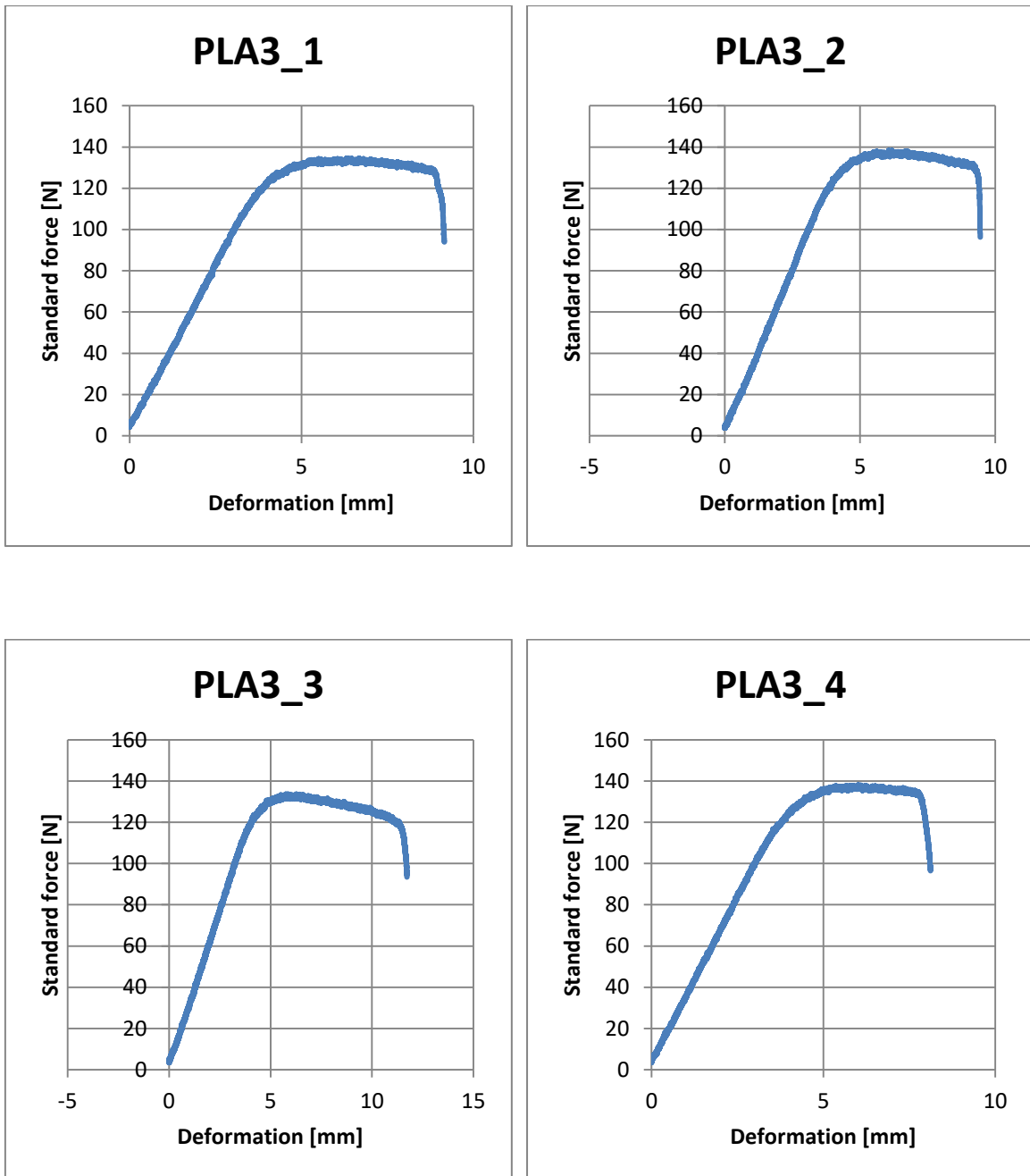


Figura A 38 Curva Tensão-Deformação Flexão Tração (PLA em PBS durante 31 dias)

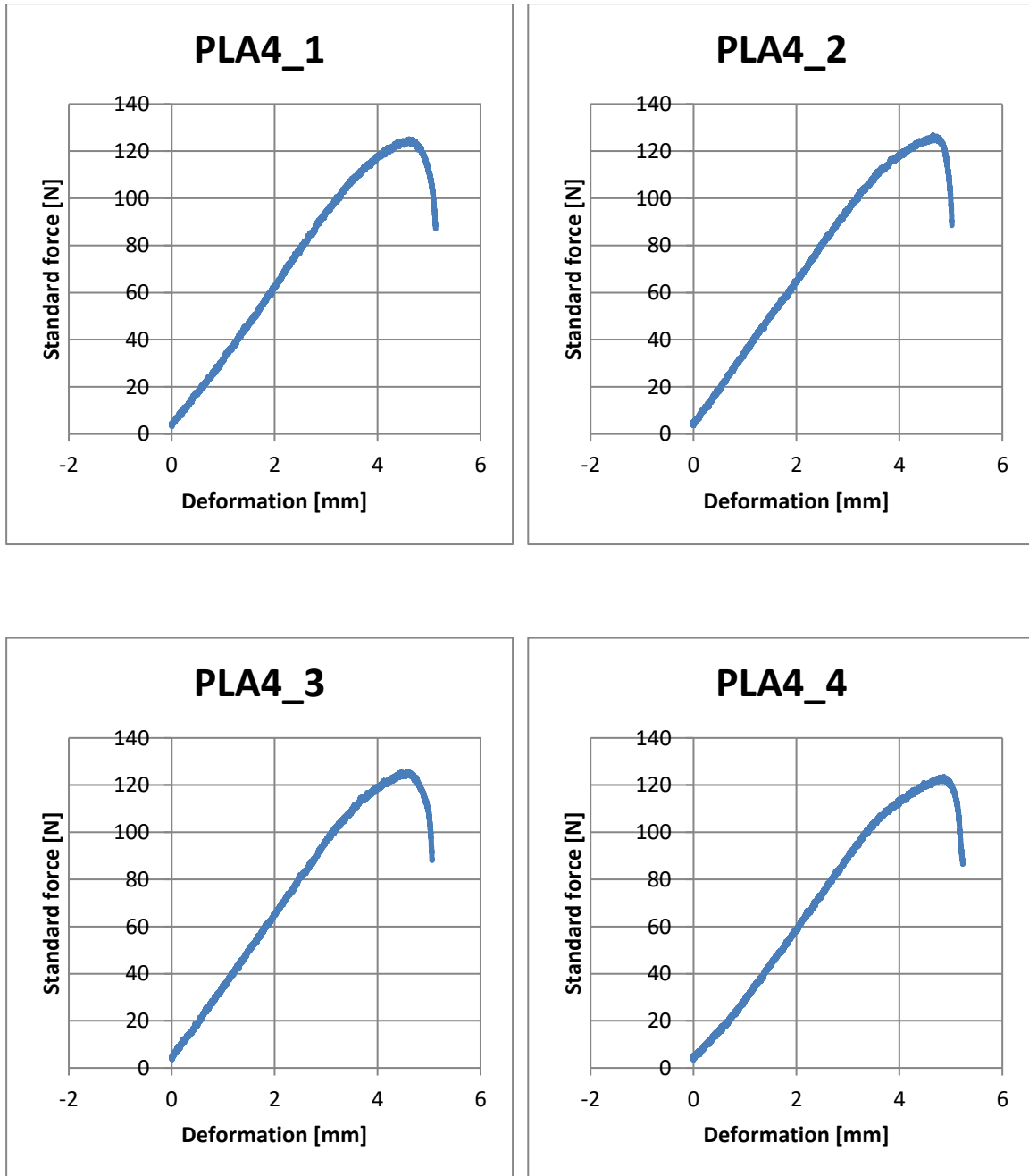


Figura A 39 Curva Tensão-Deformação Flexão Tração (PLA em NaOH durante 31 dias)

Dias	Meio	Amostra	Tensão Flexão Sigma (Mpa)							Deformação E (mm/mm)						
			1	2	3	4	Média	Desvio padrão	1	2	3	4	Média	Desvio padrão		
14	PBS	ABS PBS 14	ABS 5	52,29315				52,29315	0	0,073935					0,073935	0
14	NaOH	ABS NaOH 14	ABS 6	46,01358	44,73187	46,14175	45,62907	0,598131433	0,050005	0,050005	0,050008			0,050006	1,188E-06	
20	PBS	ABS PBS 20	ABS 7	48,8327	48,57365	50,37073	47,9355	48,92814	0,721292629	0,091495	0,070295	0,081494	0,067366	0,077663	0,008832117	
20	NaOH	ABS NaOH 20	ABS 8	51,52426	47,03832	44,85943	49,2172	48,1598	2,2109275	0,080025	0,071736	0,083935	0,068051	0,075937	0,00604325	
31	PBS	ABS PBS 31	ABS 9	45,11333	46,65128	47,03576		46,26679	0,768971761	0,056037	0,050944	0,068174		0,058385	0,006525987	
31	NaOH	ABS NaOH 31	ABS 10	47,67657	47,03576	47,93289	48,06106	47,67657	0,32040453	0,077065	0,077989	0,0679	0,059449	0,0706	0,006926202	
9	PBS	PLA PBS 9	PLA 13	124,1892	122,6513	123,4202	123,0358	123,3241	0,48060894	0,054929	0,0479	0,050308	0,041769	0,048727	0,003891928	
9	NaOH	PLA NaOH 9	PLA 14	120,215	120,9852	121,626	122,5231	121,3373	0,737234116	0,052024	0,057002	0,048801	0,045545	0,050843	0,003669908	
12	PBS	PLA PBS 12	PLA 11	117,2685	118,0374	119,4472	115,7305	117,6209	1,121415138	0,047718	0,069469	0,075225	0,054893	0,061826	0,010520458	
12	NaOH	PLA NaOH 12	PLA 12	112,142	117,0121	116,7558	112,3983	114,5771	2,306911469	0,038726	0,045307	0,047488	0,04684	0,04459	0,002932309	
31	PBS	PLA PBS 31	PLA 3	100,9919	103,8115	100,2229	103,5551	102,1454	1,537942886	0,056497	0,058273	0,072387	0,050096	0,059314	0,006536844	
31	NaOH	PLA NaOH 31	PLA 4	93,81485	95,09647	94,32749	92,66139	93,97505	0,736929417	0,031656	0,030984	0,031223	0,032294	0,031539	0,000435817	

Figura A 40 Resumo das Curvas Tensão-Deformação do Ensaio de Flexão

Anexo F: Resultados do ensaio DSC

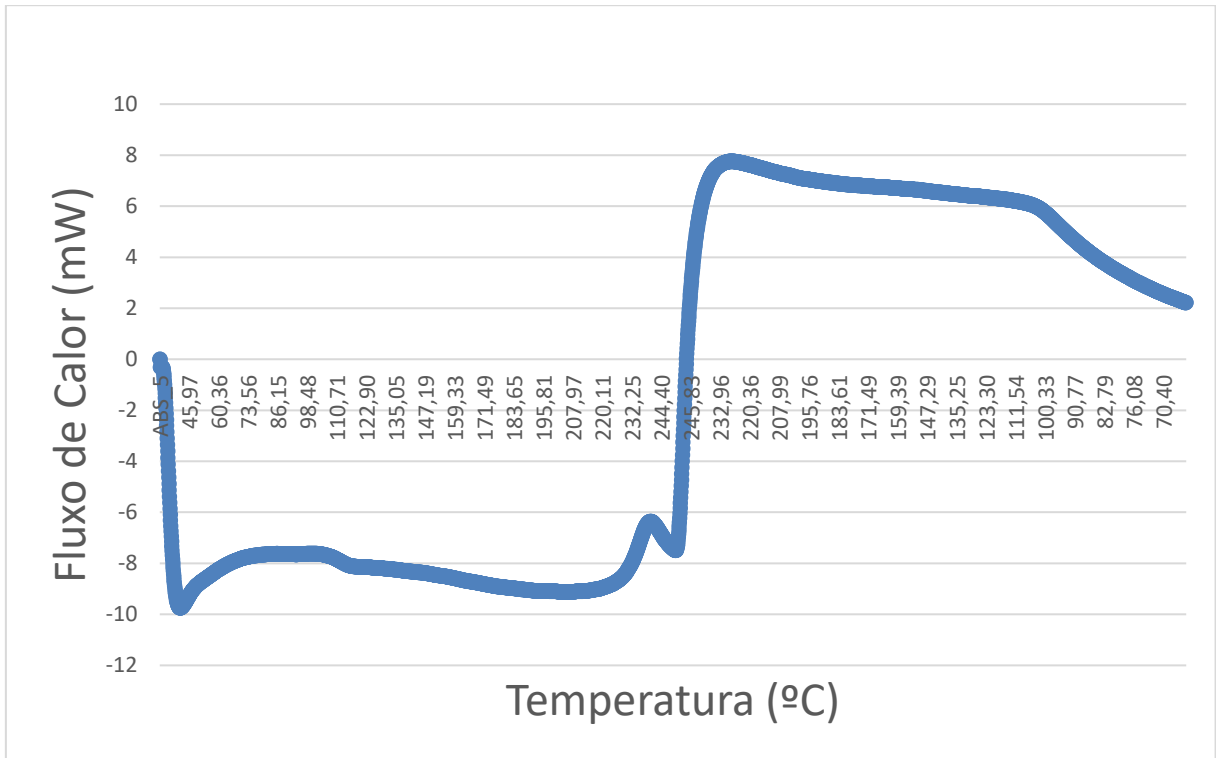


Figura A 41 Curva DSC (material ABS no meio PBS por 14 dias)

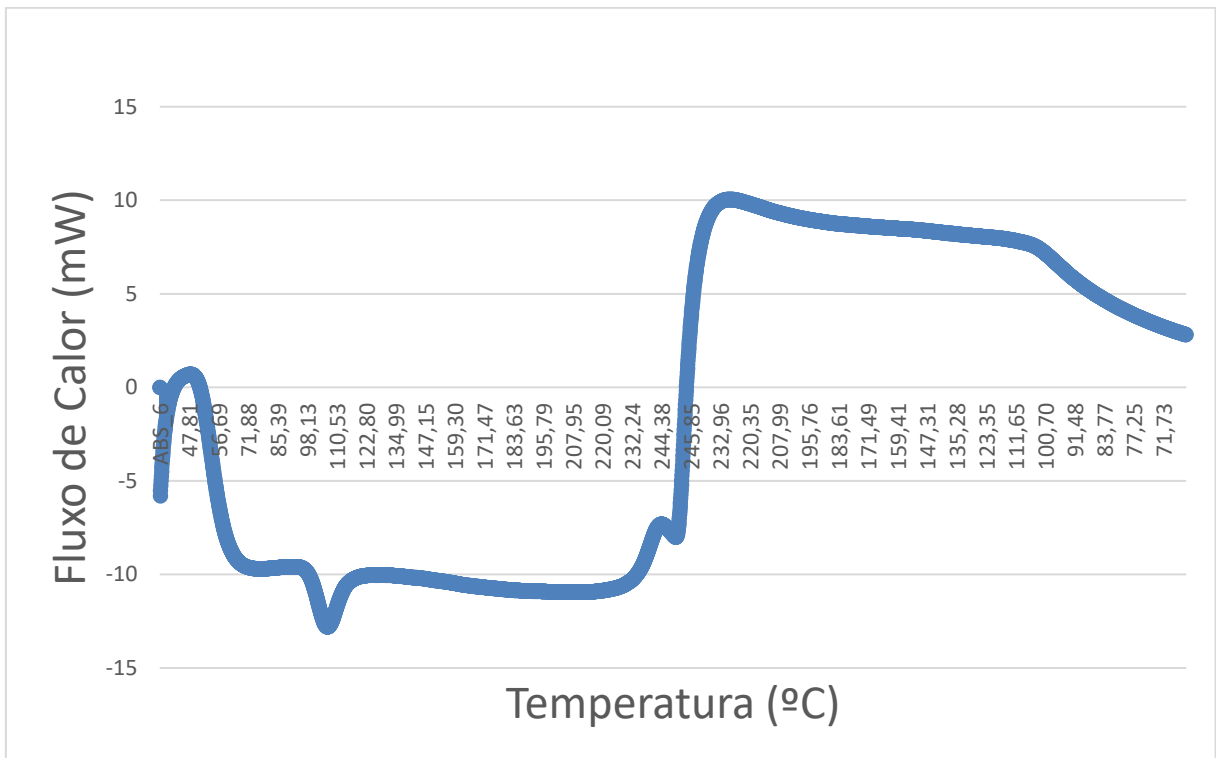


Figura A 42 Curva DSC (material ABS no meio NaOH por 14 dias)

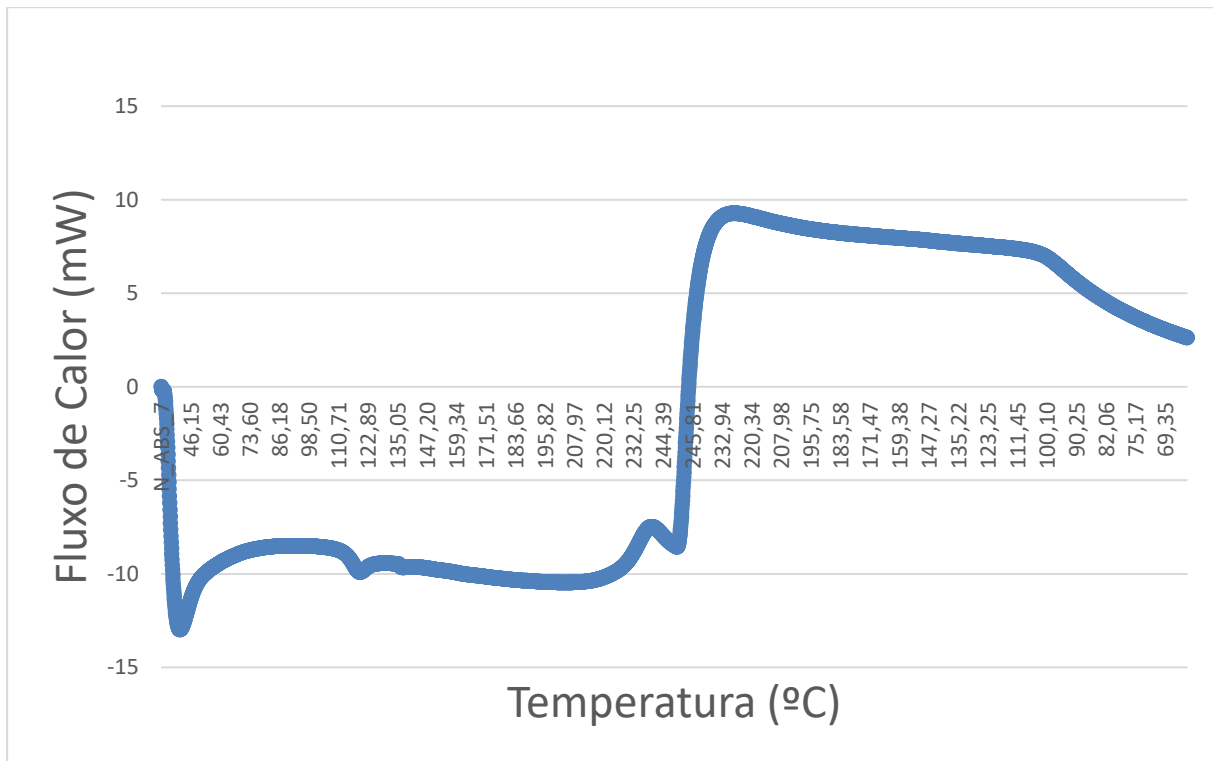


Figura A 43 Curva DSC (material ABS no meio PBS por 20 dias)

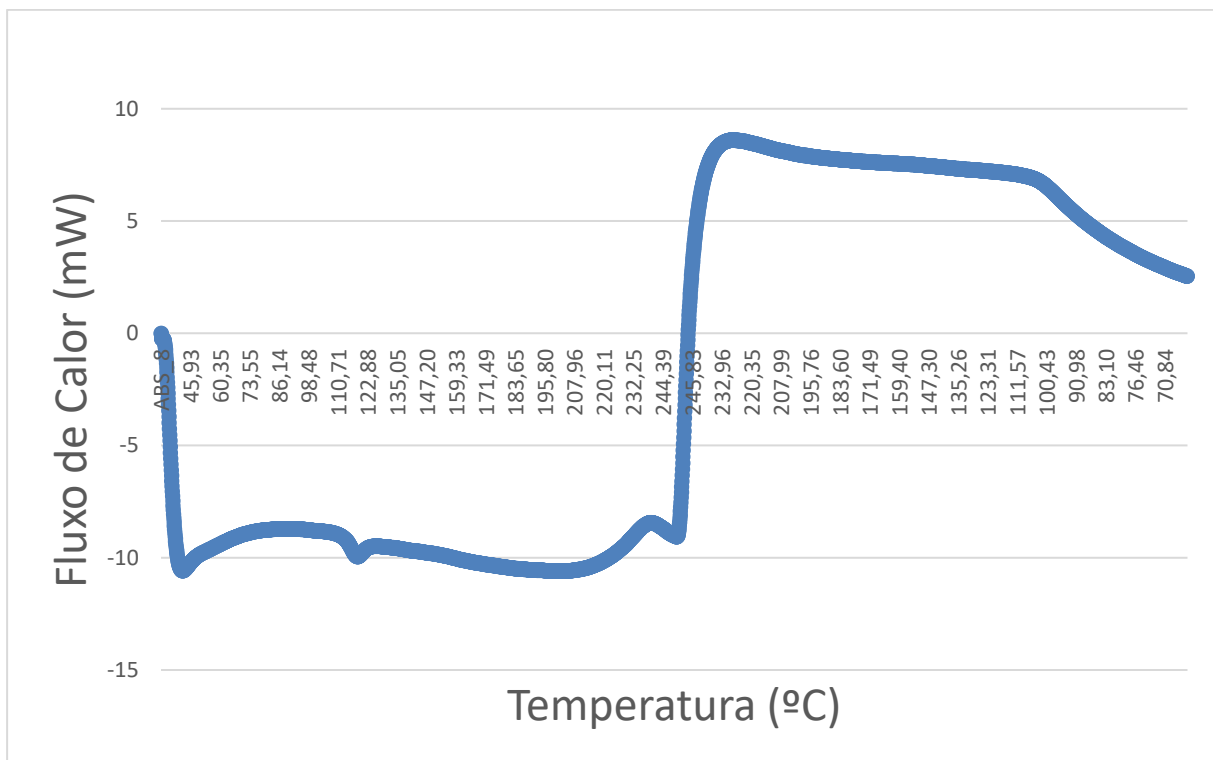


Figura A 44 Curva DSC (material ABS no meio NaOH por 20 dias)

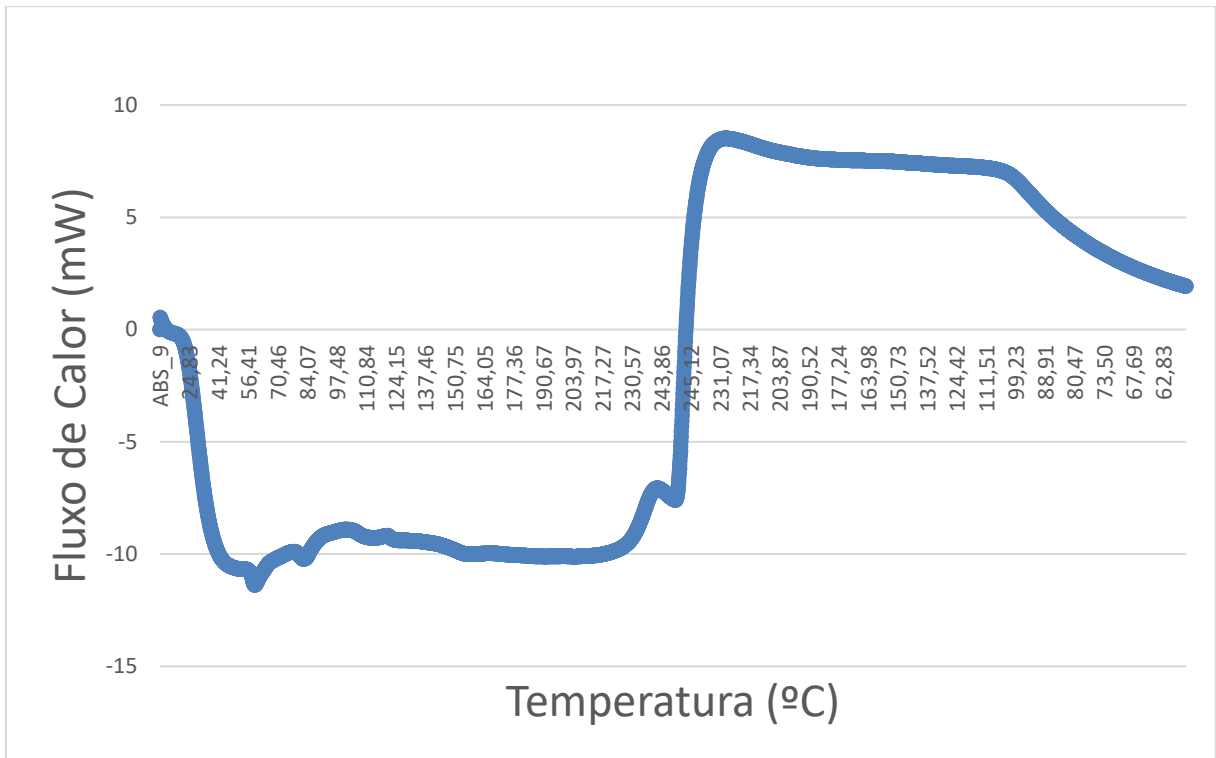


Figura A 45 Curva DSC (material ABS no meio PBS por 31 dias)

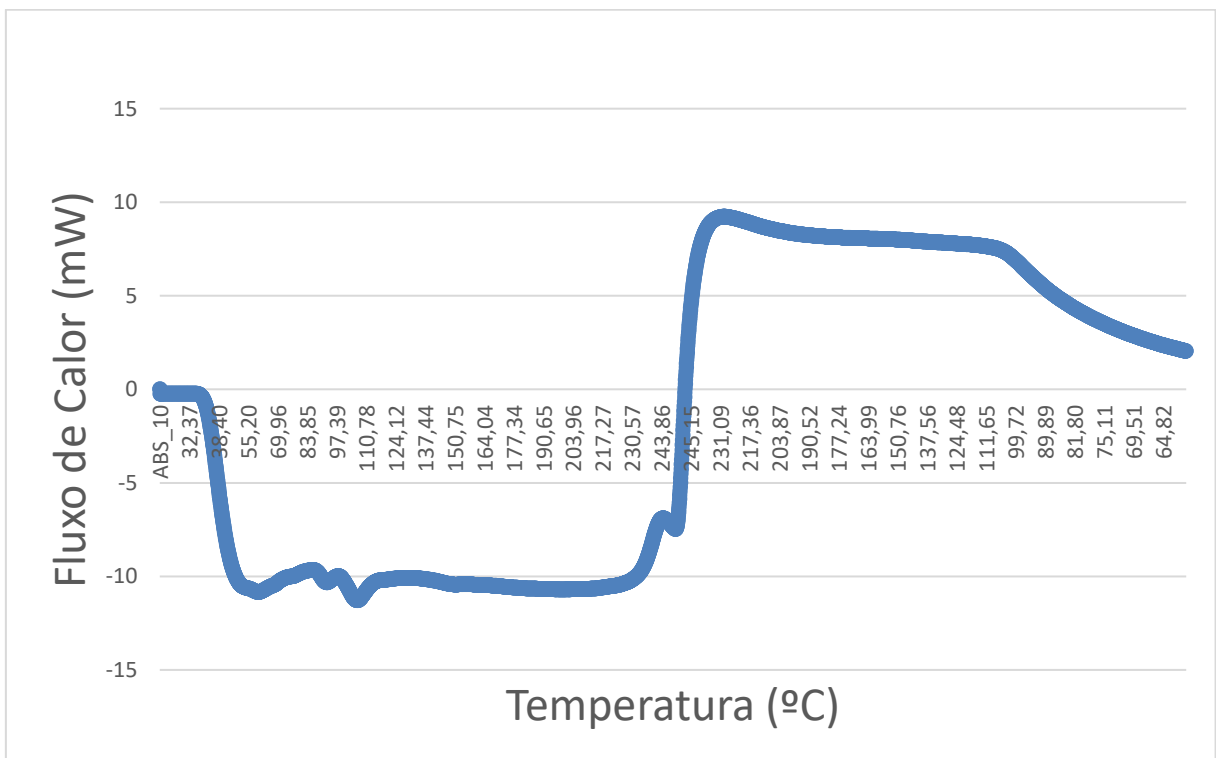


Figura A 46 Curva DSC (material ABS no meio NaOH por 31 dias)

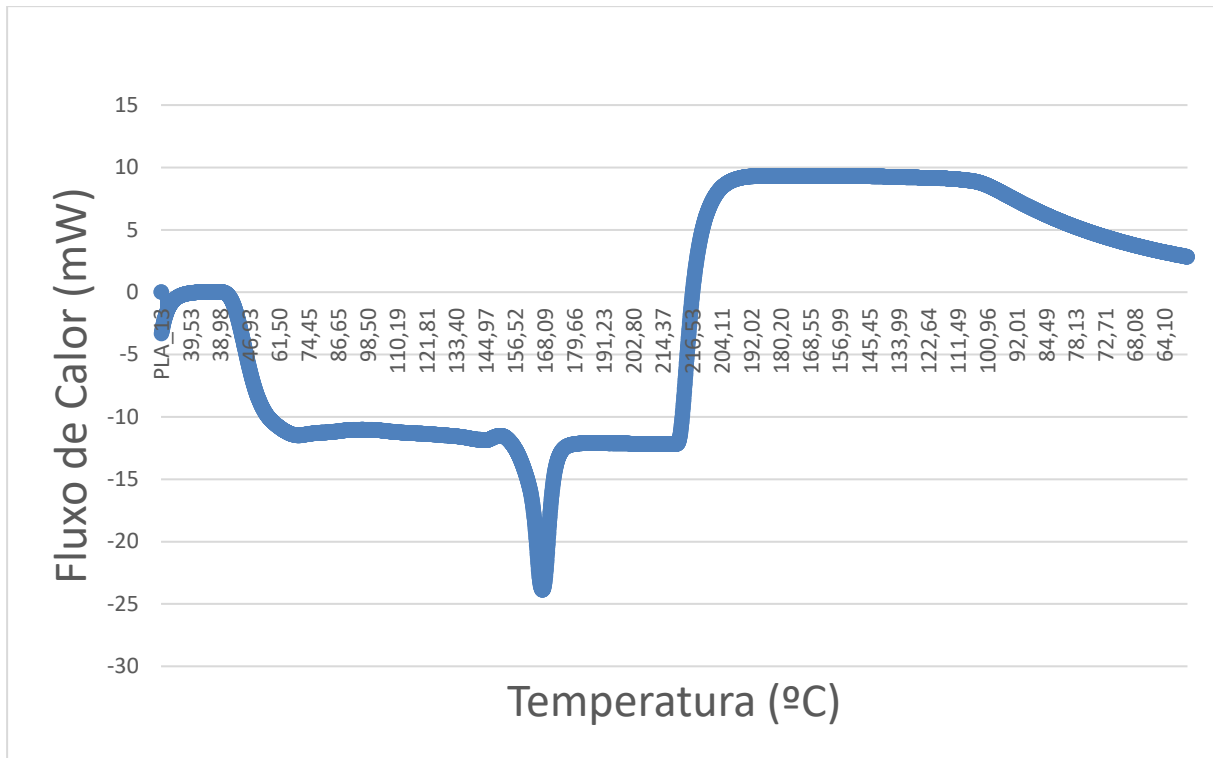


Figura A 47 Curva DSC (material PLA no meio PBS por 9 dias)

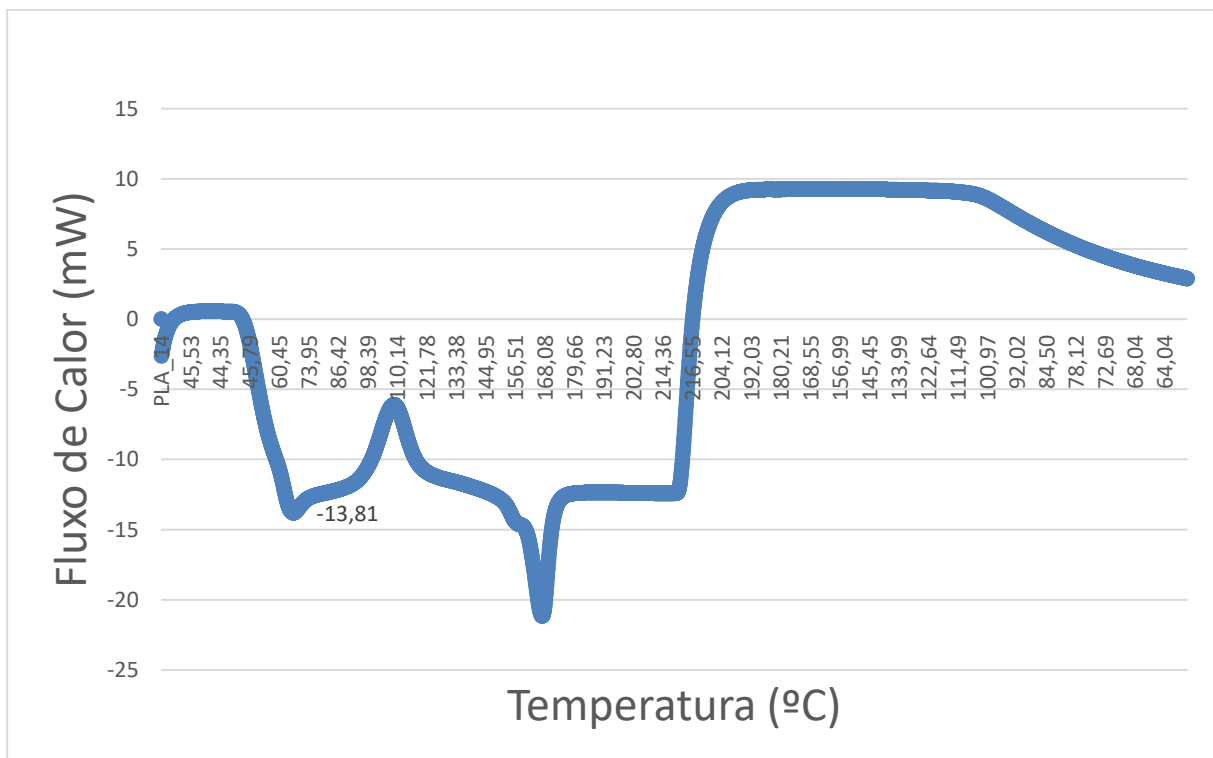


Figura A 48 Curva DSC (material PLA no meio NaOH por 9 dias)

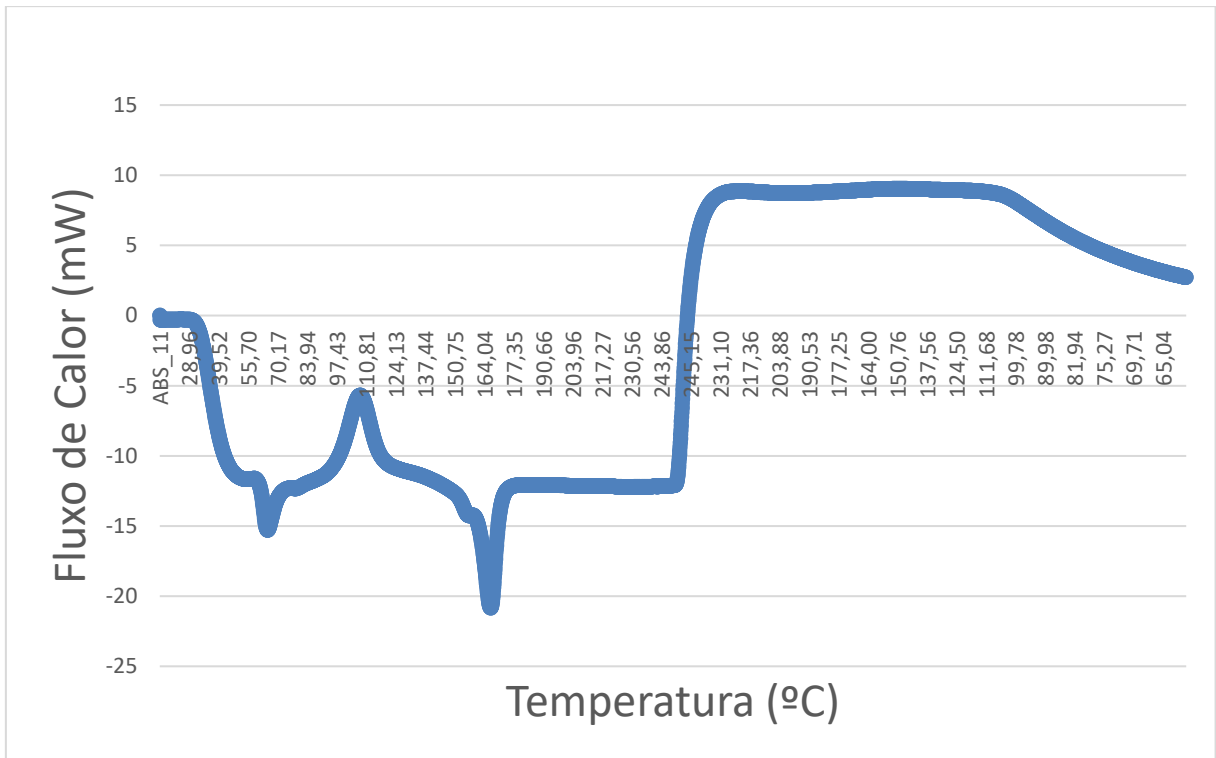


Figura A 49 Curva DSC (material PLA no meio PBS por 12 dias)

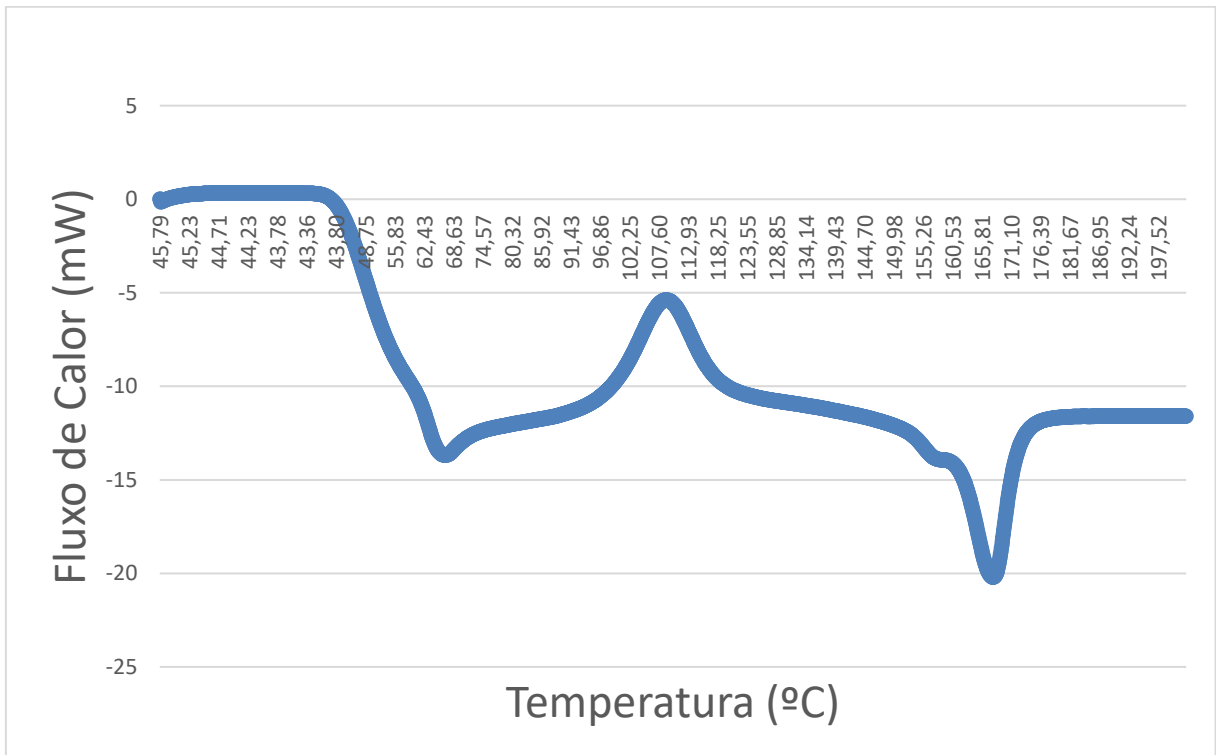


Figura A 50 Curva DSC (material PLA no meio NaOH por 12 dias)

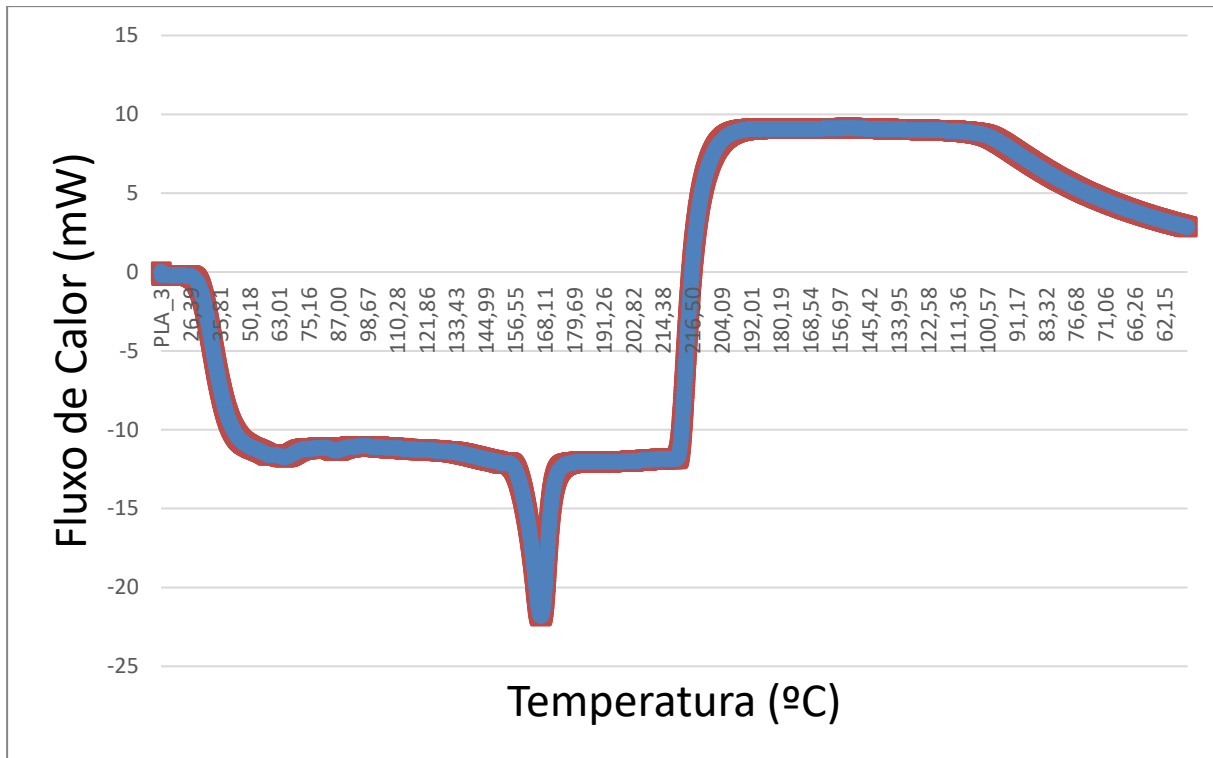


Figura A 51 Curva DSC (material PLA no meio PBS por 31 dias)

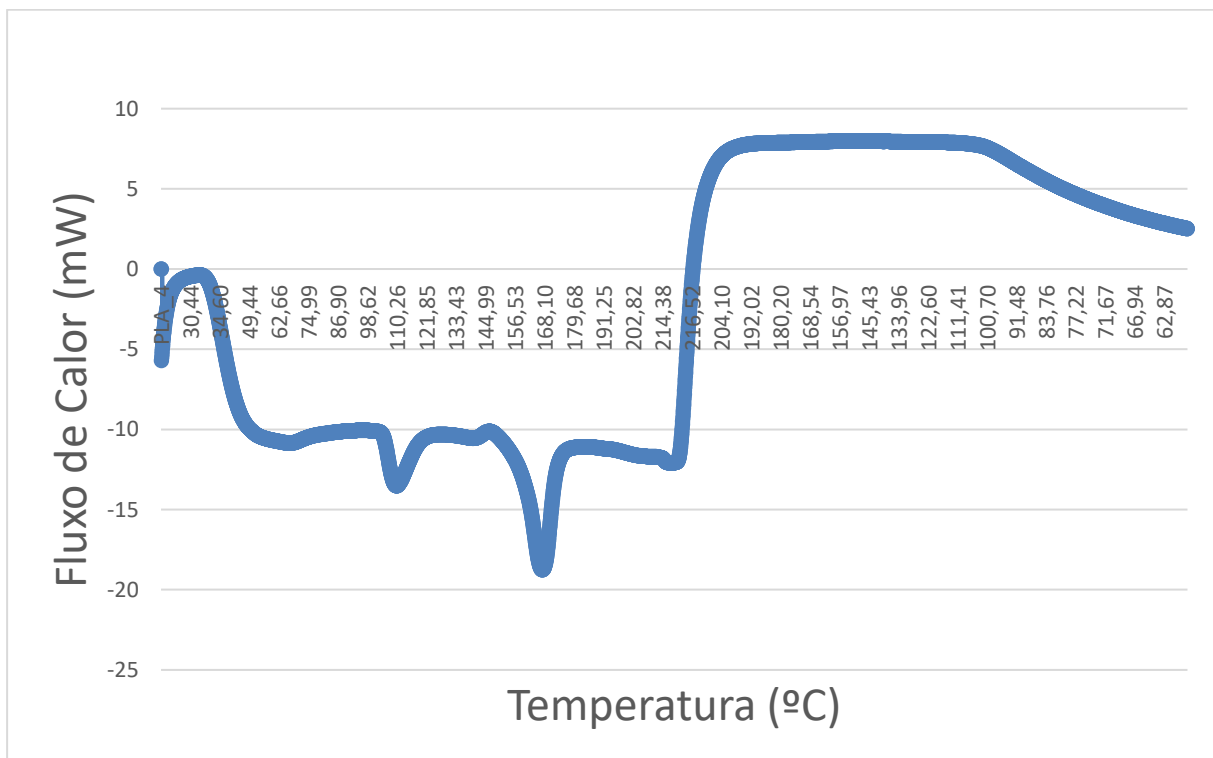


Figura A 52 Curva DSC (material PLA no meio NaOH por 31 dias)