

1 2 9 0



UNIVERSIDADE D  
COIMBRA

Rúben Miguel Cardoso Gomes Oliveira

**IMPRESSÃO 3D DE POLÍMEROS:**  
INFLUÊNCIA DO FATOR FORMA NA AVALIAÇÃO DAS  
PROPRIEDADES MECÂNICAS

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica  
Especialidade de Produção e Projeto orientada pelos Professores Doutores Ana Paula  
da Fonseca Piedade e Amílcar Lopes Ramalho.

julho de 2019





FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE DE  
**COIMBRA**

## **Impressão 3D polímeros**

### **Influência do fator forma na avaliação das propriedades mecânicas**

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia  
Mecânica na Especialidade de Produção e Projeto

**Autor**

**Rúben Miguel Cardoso Gomes Oliveira**

**Orientadores**

**Professora Doutora Ana Paula Piedade**

**Professor Doutor Amílcar Lopes Ramalho**

**Júri**

**Presidente** Professor Doutor Fernando Jorge Ventura Antunes  
Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra

**Orientador** Professora Doutora Ana Paula da Fonseca Piedade  
Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra

**Vogal** Professora Doutora Ana Paula Betencourt Martins  
Amaro  
Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra

---

Coimbra, julho, 2019



Dissertação realizada no âmbito do projeto Add.Additive - add additive manufacturing to Portuguese industry, cofinanciado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do programa Portugal-2020 (PT2020), no âmbito do Sistema de Incentivos à Investigação e Desenvolvimento Tecnológico (SI I&DT), e pelo Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI-01-0247-FEDER-024533).



UNIÃO EUROPEIA

Fundo Europeu  
de Desenvolvimento Regional

*“O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é um oceano.”*

[Marie Curie.]

---

## **Agradecimentos**

Começo por agradecer à minha família e a todos os amigos, pelo carinho, ajuda, conhecimento e paciência demonstrada durante todo o meu percurso académico.

Um agradecimento à orientadora Professora Doutora Ana Paula da Fonseca Piedade, pelo tema que foi proposto, que considero muito interessante, pelos conhecimentos fundamentais fornecidos e pela total disponibilidade e ajuda na escrita da presente dissertação.

Um agradecimento ao coorientador Professor Doutor Amílcar Lopes Ramalho pela disponibilidade, conhecimentos e auxílio na parte experimental.





---

## Resumo

A impressão 3D de polímeros passou da prototipagem rápida para o fabrico de componentes/peças com aplicações em áreas distintas que vão desde a saúde até à aeronáutica. A possibilidade de efetuar peças com baixo custo, personalizadas e com menor impacto ambiental estão entre os fatores que impulsionaram a popularização deste método de processamento.

Vários são os fatores de processamento durante a impressão 3D que podem influenciar as propriedades mecânicas das peças produzidas. De entre eles, o fator forma, que se refere ao conjunto dos limites exteriores de um corpo que lhe conferem determinada configuração, nunca foi estudado, pelo menos de acordo com o conhecimento do autor.

Assim, o objetivo deste trabalho é o de avaliar o fator forma nas propriedades mecânicas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) após impressão 3D. Para o efeito foram produzidos provetes com geometria paralelepédica e tubular, por impressão longitudinal e em altura (transversal). Devida à grande utilização deste polímero em diversos dispositivos médicos, foi também avaliada a influência do envelhecimento em soro fisiológico nas mesmas propriedades mecânicas.

Este estudo permitiu concluir que, as melhores propriedades mecânicas são obtidas para a geometria de paralelepípedo com uma impressão longitudinal. O envelhecimento em soro fisiológico influencia de modo negativo todas as propriedades avaliadas neste estudo.

**Palavras-chave:** Impressão 3D, PCL, Propriedades mecânicas, Fator forma.



---

## Abstract

3D printing of polymers has evolved from rapid prototyping to component/part manufacturing with applications in distinct areas ranging from health to aeronautics. The possibility of making low-cost, customized parts with less environmental impact are among the factors that have led to the exponential growth of this processing method.

However, there are several processing factors during 3D printing that can influence the mechanical properties of the parts produced. Among them, the form factor, which refers to the set of outer limits of a body that give it a certain configuration, has never been studied, at least according to the bibliography consulted.

Thus, the objective of this work is to evaluate the shape factor in the mechanical properties of poly ( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) after 3D printing. For this purpose, specimens with parallelepiped and tubular geometry were produced by longitudinal and height (transversal) impressions. Due to the great use of this polymer in several medical devices, the influence of aging in physiological saline solution on the same mechanical properties was also evaluated.

This study allowed to conclude that the best mechanical properties are obtained for parallelepiped geometry with a longitudinal impression and that aging in physiological saline negatively influences all the properties evaluated in this study.

**Keywords** 3D Printing, PCL, Mechanical properties, Shape factor.



---

# Índice

## CONTEÚDO

Simbologia e Siglas.....	ix
Simbologia.....	ix
Siglas .....	x
Introdução.....	1
1. Revisão bibliográfica.....	3
1.1. Enquadramento histórico da fabricação aditiva .....	3
1.2. Tecnologias de impressão 3D.....	6
1.3. Materiais usados em impressão 3D .....	8
1.3.1. Metais.....	8
1.3.2. Cerâmicos.....	9
1.3.3. Polímeros.....	10
1.4. Efeitos dos parâmetros de processamento na impressão 3D.....	11
2. Materiais e métodos .....	13
2.1. Materiais.....	13
2.2. Métodos experimentais .....	13
2.2.1. Impressão 3D.....	13
2.2.2. Envelhecimento dos provetes.....	16
2.2.3. Avaliação das propriedades do material impresso .....	16
3. Resultados e discussão .....	21
3.1. Absorção de soro fisiológico.....	21
3.2. Ensaio de tração.....	22
3.2.1. Ensaio após impressão .....	22
3.2.2. Ensaio após envelhecimento .....	25
3.3. Ensaio de relaxação de tensões.....	28
3.3.1. Ensaio após impressão.....	28
3.3.2. Ensaio após envelhecimento.....	31
Conclusões.....	35
Referências Bibliográficas .....	37



---

## SIMBOLOGIA E SIGLAS

### Simbologia

$D_i$ – Diâmetro interno

$D_e$ –Diâmetro externo

$D_{bico}$ – Diâmetro do bico

$E_{0,02}$ – Módulo de Young, para 0,02 de deformação

$L$ – Comprimento do provete

$l$ – Lado

$l_0$ – Comprimento útil de extensão

$m_f$ – Massa final

$m_i$ – Massa inicial

$P_x$ – Provete forma de paralelepípedo impresso transversalmente

$PL_x$ – Provete forma de paralelepípedo impresso longitudinalmente

$T$ – Temperatura

$T_x$ – Provete forma de tubo impresso longitudinalmente

$V_{rf}$ – Velocidade de rotação do fuso

$V_i$ – Velocidade de impressão

$\Delta l$ – Deformação inicial

$\varepsilon_{rot}$ – Deformação à rotura

$\sigma$ – Tensão

$\sigma_0$ – Tensão inicial

$\sigma_{0,02}$ – Tensão limite de elasticidade para deformação de 0,02

$\sigma_{rot}$ – Tensão rotura

$\tau$ – Valor do tempo da relaxação de tensões

$v_1$ – Velocidade de avanço do travessão

## **Siglas**

ASTM – American Society for Testing and Materials

DEM – Departamento de Engenharia Mecânica

FA– Fabricação aditiva

FCTUC – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

PCL – Policaprolactona

SF – Soro fisiológico



---

## INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem-se assistido a um incremento exponencial do processamento de materiais através da fabricação aditiva (FA), muitas vezes genericamente designada por impressão 3D. Considerando o presente paradigma da Indústria 4.0, este tipo de processamento de materiais vai, seguramente, assumir uma importância crescente e preponderante, dada a sua capacidade de satisfazer alguns dos desafios mais significativos da indústria do presente século, nomeadamente: fabrico a partir de bases de dados partilhadas, personalização e complexidade.

Atualmente, de entre todas classes de materiais, são sem dúvidas as peças funcionais de materiais orgânicos produzidas por FA as que se encontram mais amplamente difundidas, apesar de a utilização de materiais inorgânicos, metais e cerâmicos, se encontrar em franca expansão. Para imprimir um determinado componente é necessário definir um certo número de parâmetros de impressão, em que a maioria deles têm a capacidade de influenciar a peça final, tanto a nível de estética como a nível das suas propriedades.

Com o crescimento acentuado da utilização desta tecnologia, cresceu também o número de estudos com ela relacionados. Estes estudos visam, essencialmente, estudar a influência dos parâmetros de impressão, numa certa gama de propriedades em estudo.

Dependendo dos vários parâmetros de impressão, as propriedades dos materiais poliméricos podem variar. Com efeito, as propriedades que caracterizam o polímero e que vêm descritas pelo fabricante aquando da aquisição do material, podem ser completamente alteradas. Por este motivo há necessidade de efetuar estudos que ajudem a clarificar quais as principais alterações nas propriedades mecânicas dos polímeros após processamento por 3D.

Para além da Introdução e das Conclusões, esta dissertação está dividida em três capítulos, em que no primeiro é efetuada uma revisão bibliográfica, onde se começa por fazer uma breve revisão da história da FA, seguida de uma breve resenha dos processos aditivos e dos materiais utilizados, terminando com uma breve abordagem a estudos já efetuados onde foi avaliada a importância dos parâmetros de impressão nas propriedades do material, com especial ênfase nas mecânicas.

O segundo capítulo descreve, essencialmente, as técnicas utilizadas ao longo do procedimento experimental.

No terceiro capítulo são apresentados e discutidos os resultados do trabalho experimental efetuado.

Por fim são apresentadas as principais conclusões da dissertação, bem como as referências bibliográficas utilizadas.

---

# 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A fabricação aditiva (FA) é uma tecnologia de produção que permite produzir objetos com formas complexas diretamente de dados digitais tridimensionais (3D). As geometrias podem ser obtidas utilizando um programa de modelação sólida (por exemplo, CAD-*Computer-Aided Design*) ou pela conversão informática de arquivos obtidos por digitalização. Os desenvolvimentos da fabricação aditiva e sua integração nos processos produtivos, através de sistemas de projeto para o fabrico digital e gestão da produção, entre outros, são essenciais num contexto industrial evolutivo designado, genericamente, por Indústria 4.0 <sup>1</sup>.

## 1.1. Enquadramento histórico da fabricação aditiva

De acordo com ASTM (*American Society for Testing and Materials*), e em conformidade com a sua norma F2792– *Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies* <sup>2</sup>, o termo fabricação aditiva (AM-*Additive Manufacturing*) é “o processo de ligar materiais para fabricar objetos a partir de dados de modelos 3D, usualmente camada sobre camada, em oposição às metodologias de fabrico subtrativo”. A mesma norma define como sinónimos de FA as seguintes designações: processos aditivos, técnicas aditivas, fabrico aditivo por camadas, fabrico por camadas e fabrico de forma livre.

Várias são as tecnologias que são utilizadas em FA e que, atualmente, são genericamente designadas por impressão 3D. O aparecimento e utilização destas tecnologias não foi simultâneo e sim faseado ao longo do tempo. É bastante comum na literatura referir-se que o início da fabricação aditiva ocorreu na década 80 do século passado. No entanto, e conforme pode ser consultado na Tabela 1, as descobertas que permitiram o aparecimento da FA tal como se conhece hoje ocorreram bem antes dessa data <sup>3</sup>. Esta tabela destaca as datas em que: (i) foram feitas descobertas; (ii) foram submetidos pedidos de patentes; (iii) foram criadas companhias; e (iv) expiraram patentes. Estas datas estão gravadas na história do fabrico aditivo como sendo responsáveis pela tecnologia hoje existente, pelo seu sucesso, bem como por terem contribuído para o sucesso da Indústria no século XXI.

Tabela 1 – Marcos históricos da fabricação aditiva (adaptado de <sup>3</sup>).

	Ano	Facto	Ref.
Início	1859	O foto-escultor francês <b>François Willème</b> utilizou 24 câmaras fotográficas para, simultaneamente, fotografar objetos a partir de diferentes ângulos. Esta foi a primeira <b>demonstração da tecnologia de digitalização 3D</b> .	
	1892	O inventor Joseph E. <b>Blather</b> regista uma <b>patente</b> para a criação de mapas topográficos 3D, utilizando um <b>método por camadas</b> que é semelhante ao conceito atualmente utilizado nas impressoras 3D.	
Década de Inventores & Patentes	1980	<b>Hideo Kodama</b> desenvolve uma técnica funcional de <b>prototipagem rápida</b> baseada em fotopolimerização. Foi o primeiro a descrever o conceito de deposição camada a camada.	4
	1984	<b>Charles Hull</b> inventa e regista a <b>patente para SLA (<i>Stereolithography Apparatus</i>)</b> . Utilizou como fotopolímero um material à base de acrílico.	4 5
	1986	<b>Charles Hull</b> é o co-fundador da <b>primeira empresa</b> mundial para a impressão 3D, a <b>3D Systems</b> .	4
	1987	A <b>3D Systems</b> cria o <b>primeiro equipamento de SLA</b> que permitiu fabricar partes complexas, camada a camada, num curto espaço de tempo.	4
	1988	<b>Carl Deckard</b> patenteia a <b>tecnologia SLS (<i>Selective Laser Sintering</i>)</b> . Esta tecnologia de impressão 3D usa o princípio de fusão localizada de pós pela ação de um laser.	4
	1989	<b>Scott Crump</b> , co-fundador da <b>Strasays Inc.</b> regista a <b>patente para FDM (<i>Fused Deposition Modelling</i>)</b> . Esta é a terceira das principais tecnologias de impressão 3D.	4
Década de Equipamentos & Fabricantes	1992	A <b>DTM</b> produz o primeiro <b>equipamento de SLS</b> . A <b>patente de FDM</b> é concedida à <b>Strasays</b> e tem início o desenvolvimento de impressoras para profissionais – a introdução da impressão 3D convencional.	4
	1993	<b>Ferramentas CAD</b> são desenvolvidas especificamente para a <b>impressão 3D</b> e é fundada a <b>Soliscap</b> .	6
	1999	O ano de nascimento do <b>Medical 3D Bioprinting</b> – o primeiro órgão (bexiga) é transplantado, com sucesso, num paciente.	7
Década da Impressão 3D Convencional & Personalizada	2004	<b>Adrien Bowyer</b> funda o projeto <i>open-source</i> <b>RepRap</b> com o objetivo de construir uma impressora 3D que imprime os seus próprios componentes.	8
	2005	A companhia <b>ZCorp</b> lança a primeira impressora 3D a cores de elevada resolução – a <b>Spectrum Z510</b> .	9
	2006	O primeiro equipamento SLS torna-se comercialmente viável. A industrialização de componentes personalizados por impressão 3D começa a fazer sentido. A start-up <b>Objet</b> desenvolve a primeira <b>impressora 3D multi-material</b> .	10

	2008	A impressão 3D ganha ainda mais reconhecimento na <b>comunidade médica</b> aquando da aplicação do <b>primeiro membro protético. Darwin</b> é a primeira impressora 3D lançada pela <b>RepRap</b>	8
	2009	<b>Expira a patente de FDM</b> de Scott Crump. O preço das impressoras cai drasticamente. A <b>MakerBot</b> cria a maior comunidade online de impressão 3D, a <b>Thingiverse</b> , onde é possível submeter e efetuar o download de ficheiros para impressão 3D.	11 12
Década da Industrialização do Fabrico Aditivo	2011	O potencial de expansão da <b>impressão 3D</b> é concretizado quando os primeiros <b>aeronave e protótipo de carro</b> são desenvolvidos	13
	2014	<b>Expira a patente de SLS</b> de Carl Deckard. O baixo custo desta tecnologia de elevada resolução permite, a partir de agora, que as companhias se possam expandir. A <b>NASA</b> leva para o espaço a primeira impressora 3D.	14
	2015	A companhia Sueca <b>Cellink</b> lança a primeira bio-tinta comercial para a <b>impressão de cartilagem</b> .	15
	2016	A <b>impressão 3D abrange muito mais áreas</b> : constroem-se casas para resolver a crise global da habitação; a indústria da moda adota a impressão 3D para a criação de designs complexos; a indústria desportiva recorre à impressão 3D para melhorar o desempenho dos atletas; e a indústria médica continua a evoluir com a impressão de células e órgãos.	

A indústria da FA foi limitada ao longo dos últimos anos por obstáculos que se prenderam essencialmente com as patentes que se encontravam ativas. Após o seu término, ao fim de duas décadas, as companhias agarraram a oportunidade e rapidamente permitiram que o potencial revolucionário da FA fosse desenvolvido. Com efeito, todos os dias surgem tecnologias inovadoras, materiais, produtos e negócios, incrementando sucesso à Indústria. Aparentemente, a tecnologia de FA foi lenta no seu progresso inicial, tal como pode ser constatado a partir dos dados da Figura 1, mas é sem dúvida a tecnologia que permite e permitirá revolucionar a fabricação na 4ª Revolução Industrial.

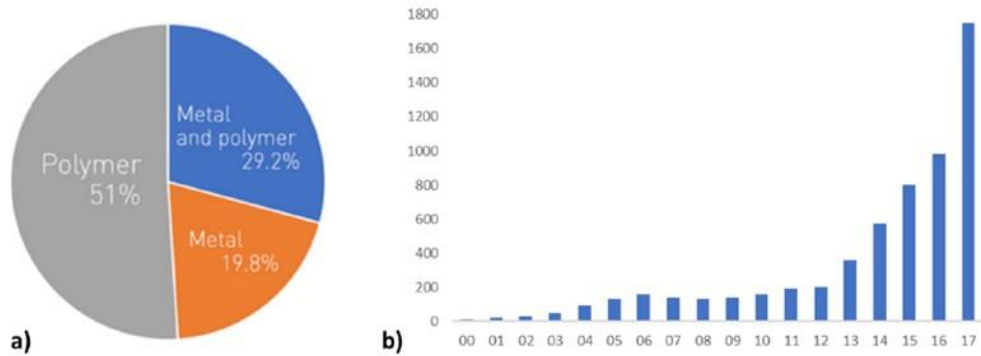


Figura 1 – Dados do relatório Wohlers: a) Materiais utilizados em FA; b) evolução das vendas de equipamento de FA ao longo do tempo (adaptado de <sup>16</sup>).

## 1.2. Tecnologias de impressão 3D

Na atualidade existem diversas tecnologias de impressão 3D disponíveis no mercado. Na figura 2 são apresentadas as mais importantes destas tecnologias e, por não haver uma tradução consensual, optou-se por deixar as respetivas designações em inglês. Apesar de perfeitamente consolidadas, estas tecnologias vão sendo alvo de estudos de modo a permitir a sua evolução, sempre com o objetivo de se tornarem mais eficientes na obtenção de formas complexas e permitirem a utilização de diferentes tipos de materiais.

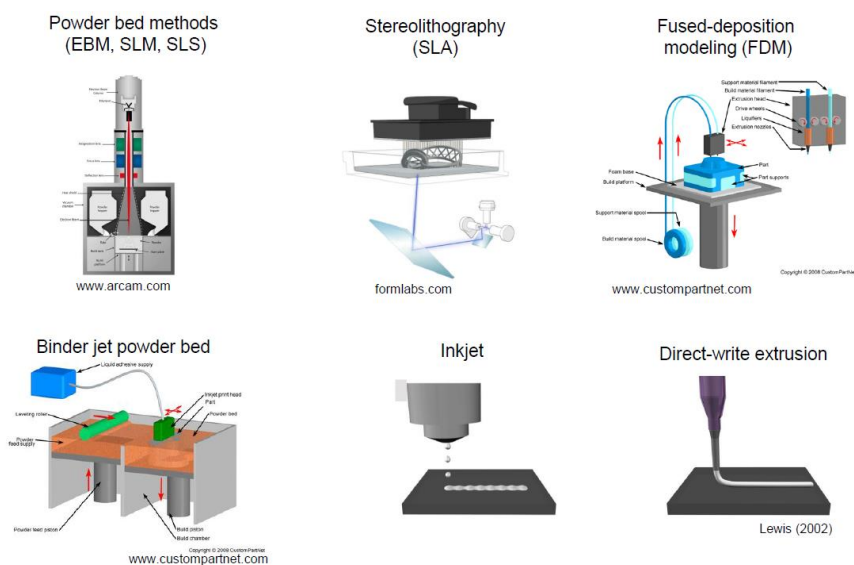


Figura 2 – Tecnologias utilizadas em FA (adaptado de <sup>17</sup>).

---

De entre as tecnologias de impressão 3D designadas por *Power Bed Methods* (e nas quais se inclui a *Binder Jet Power Bed*) as mais conhecidas são EBM (*Electron Beam Melting*), SLM (*Selective Laser Melting*) e SLS (*Selective Laser Sintering*). As principais características comuns destes métodos são: <sup>18 19 20</sup>

- Materiais sob a forma de pó
- Utilização de materiais metálicos, alguns cerâmicos e alguns polímeros
- Partículas de pós entre 15-100 µm de tamanho
- Um *spot size*, de interação com os pós, com valor mínimo de ~100 µm
- Necessitam de pó suficiente para encher o volume total do componente a imprimir
- O método de *Binder Jet* é o mais fácil para efetuar o *scale-up*
- Dificuldade na utilização de multimateriais.

A esterolitografia e o jato de tinta são genericamente designadas por Métodos de Fotopolimerização e apresentam como principais características comuns <sup>19</sup>:

- Utilização de resinas foto-polimerizáveis
- Um *spot size* mínimo de ~50 µm
- Excelente acabamento superficial
- Propriedades mecânicas fracas
- O jato de tinta é adequado à impressão de várias cores e, com algumas condicionantes, de multimateriais.

As tecnologias baseadas em extrusão incluem essencialmente a FDM e a extrusão com impressão direta. Ambas têm em comum as seguintes características <sup>21</sup>:

- O material termoplástico ou viscoelástico é extrudido através de um fino bico montado numa plataforma com mobilidade nos 3 eixos.
- Necessita de um padrão de rastreio do caminho que o bico está a efetuar, de modo a completar as camadas
- Quando da extrusão de materiais compósitos a extrusão alinha as fibras do reforço e o caminho do bico define a orientação das fibras
- Adequado para a deposição de multimateriais

- Permite a impressão 3D de uma gama muito alargada de materiais, essencialmente poliméricos.

Ao longo do trabalho experimental desta dissertação vai ser utilizado o método FDM é apresentada na figura 3 o modo de funcionamento e os constituintes principais deste tipo de impressora 3D.

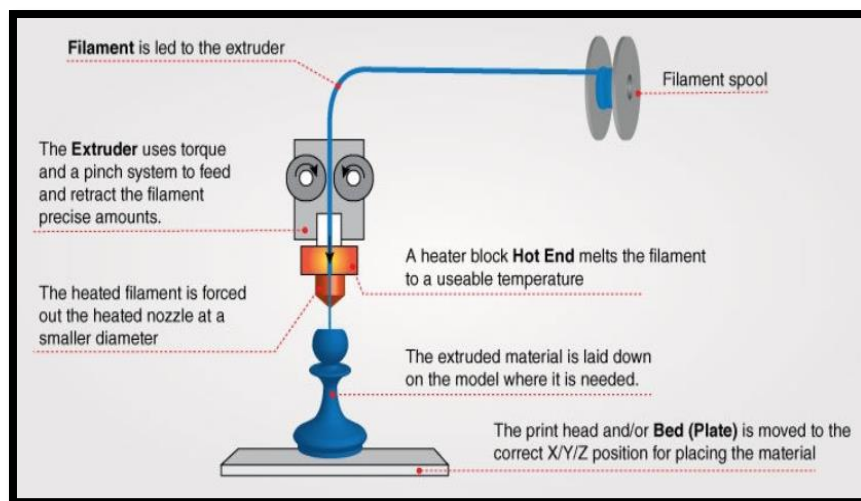


Figura 3: Esquema de impressão FDM (adaptado de <sup>22</sup>)

À medida que o material é extrudido pelo bocal, a extrusora move-se horizontalmente enquanto a cama de extrusão move-se verticalmente completando o componente desejado.

### 1.3. Materiais usados em impressão 3D

Na atualidade existe um leque enorme de materiais que podem ser usados para criação de objetos com formas complexas por impressão 3D. Em seguida é apresentado um breve resumo dos materiais mais utilizados neste tipo de conformação <sup>23</sup>

#### 1.3.1. Metais

A impressão 3D de materiais metálicos é um processo cada vez mais comum, pois devido à constante evolução das tecnologias existentes é atualmente mais rápido e barato do que algumas tecnologias convencionais. Apresenta ainda a enorme vantagem de poderem



---

ser produzidas estruturas com formas complexas, impossíveis de serem obtidas por outras tecnologias <sup>24</sup>.

O Aço inoxidável foi um dos primeiros metais usados no processo de impressão 3D, porque apresenta boas propriedades mecânicas e é resistente a corrosão. É muito usado na indústria aeroespacial para a produção de componentes metálicos com elevada durabilidade e elevada resistência. Usualmente é utilizada a tecnologia SLS com o metal na forma de pó <sup>24</sup>.

A impressão 3D de ligas de alumínio é, também, relativamente comum quando há a necessidade de formas complexas com paredes extremamente finas. Os componentes impressos apresentam boa durabilidade, boa resistência mecânica e possuem outras propriedades adequadas para a fabricação de objetos sujeitos a elevadas pressões. É a tecnologia ideal para a produção de peças com baixo peso. Para a conformação pode ser utilizada a tecnologia SLS com o metal em pó <sup>24</sup>.

A impressão 3D de titânio e as suas ligas é amplamente utilizado em vários ramos, que vão desde a medicina, por ser um material biocompatível, até à indústria aeroespacial, por ser muito resistente e pouco denso, e apresentar muito boa resistência a corrosão. Há semelhança dos materiais anteriores é utilizada uma das tecnologias de *Power Bed Methods* na impressão 3D a partir dos pós metálicos <sup>24</sup>.

### **1.3.2. Cerâmicos**

A impressão 3D de materiais cerâmicos pode utilizar material em pós, através do método SLS ou podem ser utilizados métodos “derivados” do FDM. Com efeito, a Patente US5738817, de 1998, descreve duas técnicas baseadas na tecnologia com o objetivo de fabricar componentes funcionais metálicos FDMet (Fused Deposition of Metals) e cerâmicos FDC (Fused Deposition of Ceramics), a partir de pós dispersos num sistema orgânico designado ligante <sup>25</sup>.

Após a impressão 3D, o componente cerâmico final é obtido através da degradação do ligante (*debinding*) e da consolidação das partículas cerâmicas (*sintering*). O conjunto destes procedimentos é conhecido como o processo SDS (de *Shaping* (conformação), *Debinding* e *Sintering*). A principal diferença do FDM tradicional está precisamente relacionada com os dois passos adicionais após a impressão do componente <sup>26</sup>.

### 1.3.3. Polímeros

A impressão 3D de materiais poliméricos faz uso de várias tecnologias de impressão, sendo a mais utilizada a FDM. Os polímeros mais utilizados são o poli(ácido lático) (PLA), o copolímero Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS) e em menor percentagem o policarbonato (PC) e a policaprolactona (PCL).

O ABS é um termoplástico muito usado na impressão 3D. As propriedades inerentes a este copolímero são a elevada resistência ao impacto, boa resistência à fratura, baixa densidade e temperatura de transição vítrea elevada. Tal significa que consegue manter-se estruturalmente estável a elevadas temperaturas antes de se deformar. Aliado a estas boas propriedades mecânicas, apresenta um baixo custo<sup>27</sup>.

O PLA é um termoplástico muito popular devido ao facto de ser biodegradável, pois é obtido a partir de recursos renováveis e amigo do ambiente, é fácil de imprimir, visto que pode ser impresso a baixas temperaturas, apesar de apresentar menor resistência mecânica do que o ABS.

O PC é um termoplástico muito rígido e resistente, com elevada resistência ao impacto, o que o torna extremamente durável, consegue suportar elevadas deformações plásticas sem apresentar fissuras e é aplicado em componentes que requerem elevada fiabilidade e desempenho<sup>28</sup>.

A PCL vai ser o material polimérico usado para a impressão 3D durante a parte experimental desta dissertação. Este polímero, cuja unidade estrutural se encontra representada na figura 4, é um poliéster biodegradável e biocompatível, quimicamente resistente à água, a óleos, a vários solventes e ao cloro.

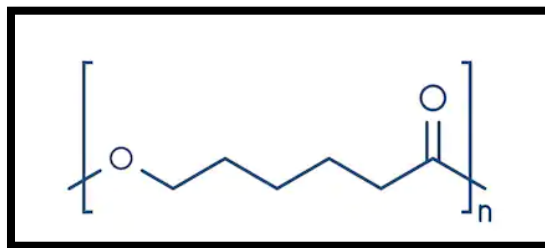


Figura 4: Policaprolactona (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>)<sub>n</sub>

---

Este polímero pode ser aplicado na produção de poliuretanas especiais e utilizado como plasticizante do poli(cloreto de vinilo) (PVC). A PCL é um polímero com uma vasta gama de aplicações, que vai desde as ciências biomédicas até à engenharia aeronáutica passando também pelo ramo automóvel: é usado para modelagem e protótipos e no ramo medicinal é aplicado para dispositivos implantáveis de longo prazo. O material pode ser fornecido em grânulos ou em fio e pode ser fundido facilmente, visto que apresenta uma temperatura de fusão baixa<sup>29</sup>.

#### **1.4. Efeitos dos parâmetros de processamento na impressão 3D**

Na impressão, especificamente em FDM, é possível variar vários parâmetros, e, deste modo, influenciar as propriedades mecânicas do componente final.

Dependendo dos softwares, a quantidade de parâmetros possíveis de alterar é diferente, sendo os mais típicos a densidade de enchimento, a temperatura e a velocidade de extrusão, a espessura da camada e a orientação de enchimento.

Na literatura, e para o caso dos materiais poliméricos, existem diversos estudos nos quais são avaliadas as propriedades mecânicas finais em função da alteração de alguns dos parâmetros mencionados. Em seguida são apresentados dois desses trabalhos que foram selecionados por utilizarem os materiais poliméricos mais comumente referidos, quando se trata da conformação por impressão 3D: o PLA e o ABS.

No caso do poli(ácido láctico) (PLA), um estudo<sup>30</sup> refere que quando se aumenta a densidade de enchimento ocorre uma melhoria das propriedades mecânicas. O aumento da temperatura de extrusão originou melhores valores de tensão máxima, tensão de cedência e o módulo de Young. No entanto, o mesmo estudo demonstrou que para temperaturas de extrusão mais baixas, ocorre um aumento da tenacidade e da extensão à fratura, ou seja, comportamento mais dúctil. Também foi observado que a espessura da camada de impressão influencia nas propriedades mecânicas, dado que a tensão máxima, tensão de cedência e o módulo de Young são favorecidos por uma espessura de camada mais baixa. Em sentido contrário, camadas mais espessas favorecem a tenacidade e a extensão à fratura.

Um outro estudo<sup>31</sup>, sobre impressão 3D de ABS (copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno) por FDM, explica a influência da espessura das camadas na tensão de rotura, dureza e carga máxima de impacto. Com efeito, foi observado que o aumento da espessura da camada, diminui a tensão de rotura, a resistência ao impacto e a dureza.

Estes estudos são apenas exemplos dos poucos trabalhos publicados sobre este assunto. No entanto, em nenhum dos trabalhos consultados foi possível averiguar sobre as propriedades inerentes ao material orgânico utilizado. Com efeito, pesos moleculares médios, presença ou ausência de aditivos e quais, temperaturas de amolecimento ou transição vítrea, ou ainda a percentagem de cristalinidade dos polímeros, são dados completamente omissos destes estudos. Também o facto de os equipamentos utilizados possuírem câmara aberta ou fechada não é referido, sendo este um aspeto importante dado que influencia a velocidade de arrefecimento da camada depositada e pode, deste modo, influenciar na adesão da camada seguinte.

Na bibliografia consultada não foram encontrados estudos em que o fator forma fosse avaliado como um parâmetro capaz de alterar as propriedades mecânicas do polímero impresso.

Na presente dissertação, pretende-se realizar um estudo, cujo o objetivo é avaliar o fator forma, como um parâmetro passível de alterar as propriedades do material após processamento. Como polímero, foi utilizado a poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL), impressa num equipamento que, ao contrário da maioria das impressoras 3D, permite a utilização do material sobre a forma de grânulos, em vez de fio.

---

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1. Materiais**

O polímero utilizado, PCL, foi gentilmente cedido pela empresa Perstorp, e tem nome comercial Capa™ 6800. Este polímero, com bastante utilização na área biomédica é um poliéster biodegradável e biocompatível.

### **2.2. Métodos experimentais**

#### **2.2.1. Impressão 3D**

Os provetes de PCL foram conformados através de impressão 3D e processado por impressão 3D utilizando um equipamento Bioextruder, que possui uma mini-extrusora (cilindro de cerca de 10 cm<sup>3</sup> de capacidade) que permite a fusão do material, que está sob a forma de grânulos, e que em seguida é empurrado para o bico através de um fuso, com velocidade de rotação variável.

Os provetes foram impressos com duas geometrias distintas, na forma de tubo e paralelepípedo. A impressão destas geometrias foi efetuada em comprimento (longitudinal) e em altura (transversal), conforme ilustrado na figura 5. O objetivo é estudar a influência do tipo de impressão nas propriedades mecânicas.

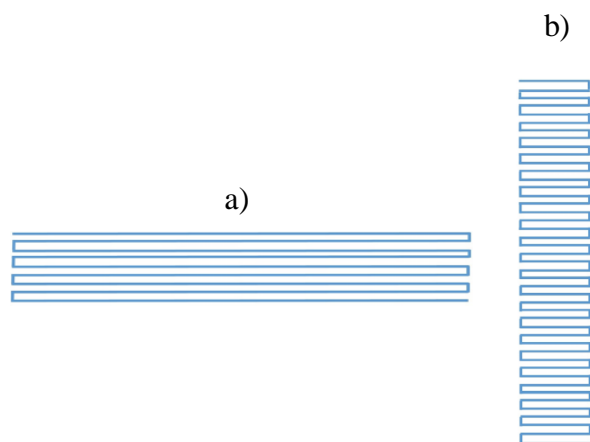


Figura 5: Esquema da impressão dos provetes paralelepípedicos: a) impressão longitudinal, b) impressão em altura ou transversal.

Os provetes na forma de tubo foram impressos em comprimento (longitudinalmente), e possuem um diâmetro externo  $D_e = 10 \text{ mm}$ , diâmetro interno  $D_i = 5 \text{ mm}$  e comprimento  $L_t = 80 \text{ mm}$ . A impressão foi realizada nas seguintes condições, temperatura  $T = 80^\circ\text{C}$ , velocidade de rotação do fuso  $V_{rft} = 22 \text{ rpm}$ , velocidade de impressão  $V_{it} = 50 \text{ mm/m}$  e diâmetro do bico  $D_{bico} = 0,4 \text{ mm}$

Os provetes na forma de paralelepípedo foram impressos longitudinalmente e transversalmente, ambos com uma secção quadrangular com lado  $l = 10 \text{ mm}$ . Na impressão longitudinal os provetes tinham um comprimento  $L_t = 100 \text{ mm}$ , enquanto que os impressos em altura tinham comprimento  $L_t = 80 \text{ mm}$ . Ambos os tipos de provete foram impressos à temperatura  $T = 80^\circ\text{C}$ , com um bico de diâmetro  $D_{bico} = 0.4 \text{ mm}$ . Para os provetes longitudinais, a velocidade de impressão para  $V_{iPl} = 25 \text{ mm/m}$  e a velocidade de rotação do fuso  $V_{rfPl} = 38 \text{ rpm}$ . A velocidade de impressão no modo em altura foi de  $V_{iP} = 25 \text{ mm/m}$  e a velocidade de rotação do fuso  $V_{rfP} = 22 \text{ rpm}$ . Todos estes parâmetros encontram-se sumariados na Tabela 2. Os provetes na forma de paralelepípedo com impressão transversal foram designados por  $P_x$ , os que foram impressos longitudinalmente foi atribuído  $PL_x$ . Os tubos foram apenas impressos longitudinalmente e designados por  $T_x$ . Os provetes foram marcados para facilitar a identificação de cada provete e mesmo para a organização. Todos os dados estão sumariados na Tabela 2. Na figura 6 estão as dimensões dos diferentes provetes, bem como uma macrografia de alguns dos provetes impressos.

Tabela 2: Designação dos provetes e parâmetros de impressão utilizados no respetivo processamento.

	Tubo ( $T_x$ )	P longitudinal ( $PL_x$ )	P transversal ( $P_x$ )
$D_e$ (mm)	10	n.a	n.a
$D_i$ (mm)	5	n.a	n.a
$L$ (mm)	80	100	80
$l$ (mm)	n.a	10	10
$T$ (°C)	80	80	80
$V_{rf}$ (rpm)	22	38	22
$V_i$ (mm/m)	25	25	50
$D_{bico}$ (m)	0,4	0,4	0,4

n.a.=não aplicável

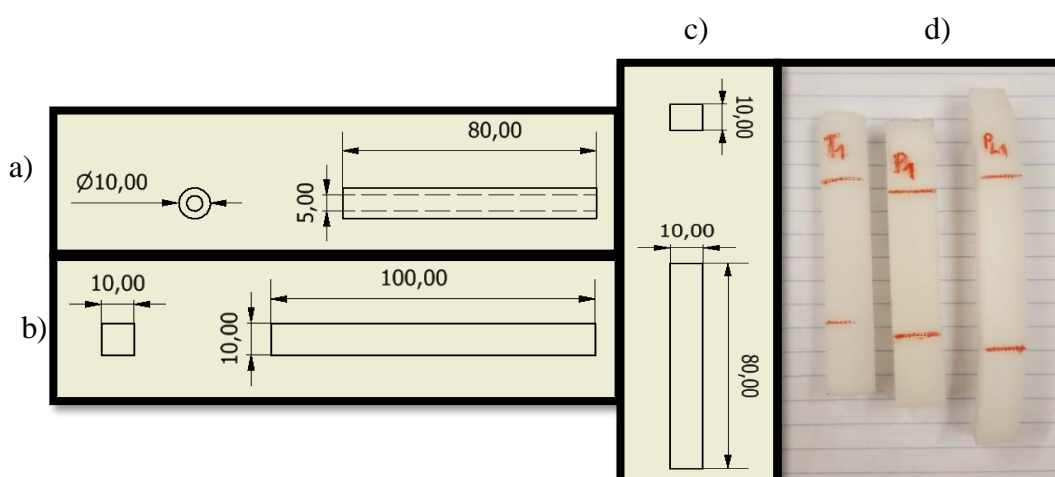


Figura 6: Representação dos provetes: a) tubo, P longitudinal, c) P transversal e d) macrografia de alguns provetes após impressão.

Depois das marcações houve necessidade de proceder à correção da geometria de cada provete. Com efeito, o processo de impressão 3D provocou alterações nas dimensões dos provetes, não sendo possível obter uma secção constante ao longo do comprimento do provete. De modo a ultrapassar este problema houve necessidade de remover o material em excesso. Essa remoção foi realizada com recurso a uma lixa, com granulometria 320, de modo a obter uma secção constante ao longo do comprimento do provete.

### **2.2.2. Envelhecimento dos provetes**

Os provetes foram envelhecidos em soro fisiológico (solução NaCl 0,9% (p/v)) num agitador térmico à temperatura  $T = 37^{\circ}\text{C}$  e a  $100\text{ rpm}$ , durante 5 dias, tempo necessário para a estabilização das interações solução/polímero.

### **2.2.3. Avaliação das propriedades do material impresso**

Foram realizados dois ensaios distintos para avaliação das propriedades mecânicas, a saber o ensaio de tração uniaxial e o ensaio de relaxação de tensões. Uma terceira caracterização teve como objetivo avaliar a capacidade de absorção de soro fisiológico.

#### **2.2.3.1. Capacidade de sorção de soro fisiológico**

A quantidade de soro fisiológico (SF) que foi sorvido pelos provetes após impressão foi calculado através da avaliação da massa inicial do provete após secagem de 1h a  $50^{\circ}\text{C}$  ( $m_i$ ) e da massa após 120h em SF a  $37^{\circ}\text{C}$ , com agitação de  $100\text{ rpm}$  ( $m_f$ ) através da expressão:

$$\text{Sorção de SF (\%)} = [(m_f - m_i)/m_i] \times 100$$

#### **2.2.3.2. Ensaio de tração uniaxial**

O ensaio de tração é um dos mais utilizados na obtenção das propriedades mecânicas dos materiais. O conhecimento dessas propriedades é fulcral na seleção de materiais, projeto mecânico e controlo de qualidade. Este ensaio consiste em submeter um provete, a uma força uniaxial continuamente crescente, normalmente até que ocorra a rotura do material.

Neste estudo foi utilizado um equipamento SHIMADZU, o modelo é Autograph AGS-X, com uma carga máxima de  $100\text{ kN}$ . O software utilizado foi o trapezium X.

As amarras são os componentes de aço do equipamento de ensaios de tração responsáveis por fixar os provetes através da compressão dos mesmos, tal como pode ser visível na figura 7.





Figura 7: Amarras utilizadas nos testes efetuados

No caso dos ensaios efetuados a fixação dos provetes não foi evidente, não só pelo facto dos provetes serem em polímero, como também devido à geometria dos próprios provetes. Na tentativa de resolver o problema e garantir a fixação dos provetes  $PL_x$  e  $P_x$  nas amarras, dado que a compressão das mesmas não conseguia a fixação, foi colocado, em toda a área do provete que tem contacto direto com as amarras, lixa de grão 150. Além do uso da lixa, também se usou meio comprimento do provete na base das amarras, para promover um aperto equilibrado. A figura 8 mostra a montagem de um provete pronto a ensaiar.



Figura 8: Provete pronto a ensaiar

Nos provetes com a forma geométrica de tubo, foi efetuada uma montagem idêntica à da figura 8, com a exceção de que não se utilizou meio provete para as distribuições uniformes de pressão. Houve a necessidade de colocar um varão metálico maciço com o diâmetro interno do tubo, para prevenir que a compressão das amarras não provocasse esmagamento dos tubos de PCL. O material metálico foi inserido apenas na zona do provete que é comprimida pelas amarras.

---

O comprimento útil de extensão no ensaio de tração,  $l_0$ , para os provetes  $P_x$  e  $T_x$  foi  $l_0 = 40mm$ , e para os provetes  $PL_x$ ,  $l_0 = 45mm$ . A figura 9 é uma representação esquemática dos provetes com as respetivas dimensões.

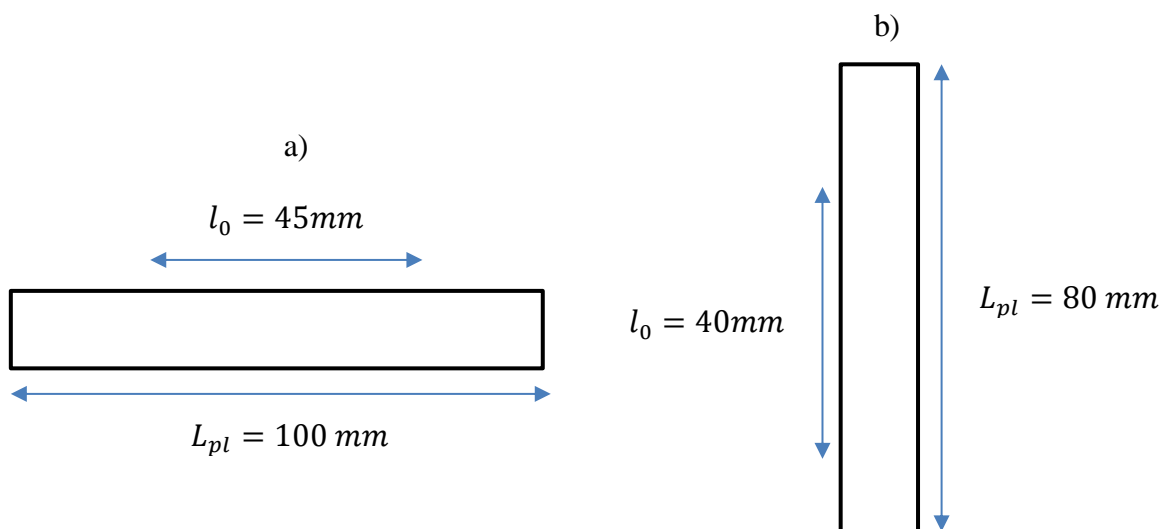


Figura 9: representação esquemática do comprimento útil dos provetes o a) representa  $PL_x$  e o b) representa  $P_x$  e  $T_x$

A diferença entre os valores de  $l_0$  e os comprimentos totais dos provetes é devido a parte que vai estar em contacto com as amarras. Todos os provetes foram ensaiados com uma velocidade de avanço do travessão  $v_1 = 10 \text{ mm}/\text{min}$ .

Os resultados foram registados num gráfico de força ( $N$ ) em função do deslocamento ( $mm$ ).

### 2.2.3.3. Ensaio de relaxação de tensões

Para o ensaio de relaxação de tensões foi utilizado o mesmo equipamento que para o ensaio de tração e com uma montagem igual à do ensaio de tração: aplicação de lixa entre as amarras e o provete, e a colocação de meio provete na base das amarras para promover uma boa distribuição das tensões de amarração. Também o comprimento útil de extensão no ensaio de relaxação de tensões, foi o mesmo que para os ensaios de tração. O  $l_0$  para os provetes  $P_x$  e  $T_x$  foi estabelecido, sendo  $l_0 = 40mm$ , já para os provetes  $PL_x$ , foi estabelecido  $l_0 = 45mm$ .

O ensaio de relaxação de tensões consiste em aplicar uma deformação constante na zona de deformação elástica e, ao longo do tempo, observar a diminuição da tensão aplicada. O ensaio para os provetes  $PL_x$ , foi realizado para um deslocamento  $\Delta l = 2,25 \text{ mm}$  durante 10800 segundos. O ensaio para os provetes  $T_x$ , foi realizado para um deslocamento  $\Delta l = 0,5 \text{ mm}$  durante 10800 segundos.

O valor do tempo da relaxação de tensões ( $\tau$ ) é característico de cada material polimérico, a uma determinada temperatura. O seu cálculo é efetuado através da seguinte expressão (de acordo com o modelo de relaxação de Kohlrausch-Williams-Watts)

$$\sigma = \sigma_0 \exp (-t/\tau)$$

onde  $\sigma_0$  é o valor da tensão inicial aplicada, e  $\sigma$  o valor da tensão ao fim do tempo  $t$ .

---

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O polímero utilizado neste estudo foi a PCL, com o nome comercial Capa™ 6800, fornecido pela empresa Perstorp, conforme referido anteriormente. De acordo com a empresa fornecedora, as principais propriedades/características do polímero encontram-se sumariadas na tabela 3.

Tabela 3 – Principais propriedades/características da PCL utilizada neste estudo.

<b>Propriedade/característica</b>	<b>Valor</b>
“ <i>melt flow index</i> ” ( $g/10\ min$ )	4,03-2,01 <sup>1</sup>
Teor de água (%)	Max. 0,35
Peso molecular médio mássico ( $g/mol$ )	80.000
Temperatura de fusão (°C)	58-60
Temperatura de transição vítrea (°C)	-60
Alongamento à rotura (%)	800
Módulo de Elasticidade (MPa)	400
Resistência à tração	16 MPa

1- Foi testado com uma carga de 5Kg, bico com 2,5 cm diâmetro, a 160 °C

#### 3.1. Absorção de soro fisiológico

Dado que os ensaios para a obtenção das propriedades mecânicas vão ser efetuados nos provetes após impressão e após envelhecimento em soro fisiológico (SF), são apresentados em primeiro lugar, na tabela 4, os resultados da sorção do fluído pelos diferentes tipos de provetes.

Tabela 4 – Valores médios e desvio padrão da sorção de SF pelos provetes.

<b>Provete</b>	<b>Sorção de SF (%)</b>	<b>Sorção de SF normalizada (%/mm<sup>2</sup>)</b>
$T_x$	5,1 ± 0,4	1,3 x 10 <sup>-3</sup>
$PL_x$	0,8 ± 0,1	1,9 x 10 <sup>-4</sup>
$P_x$	3,8 ± 2,1	1,1 x 10 <sup>-3</sup>

A PCL é um polímero hidrófobo, logo não seria expectável obter valores muito elevados de sorção de fluídos de base aquosa, o que está de acordo com os valores calculados. Considerando que o polímero dos três tipos de provete é o mesmo seria expectável que para áreas semelhantes expostas ao fluído, a percentagem de sorção de SF fosse idêntica. Com efeito, os valores da sorção normalizada por unidade de área mostra que os provetes  $T_x$  e  $P_x$  apresentam valores semelhantes. No entanto, os provetes  $PL_x$  têm valores inferiores de sorção do fluído. Uma vez que o polímero é o mesmo, estes valores fazem levantar a suspeita de que a adesão entre camadas sucessivas não seja semelhante nos três tipos de provetes. Apesar de os tubos e os paralelepípedos mais compridos terem sido impressos longitudinalmente, a geometria do provete parece ter influência na adesão intercamadas. Tal vai ter reflexo em maior volume livre entre elas, nos provetes com menor adesão, e, conseqüentemente, maior área disponível para a sorção do fluído.

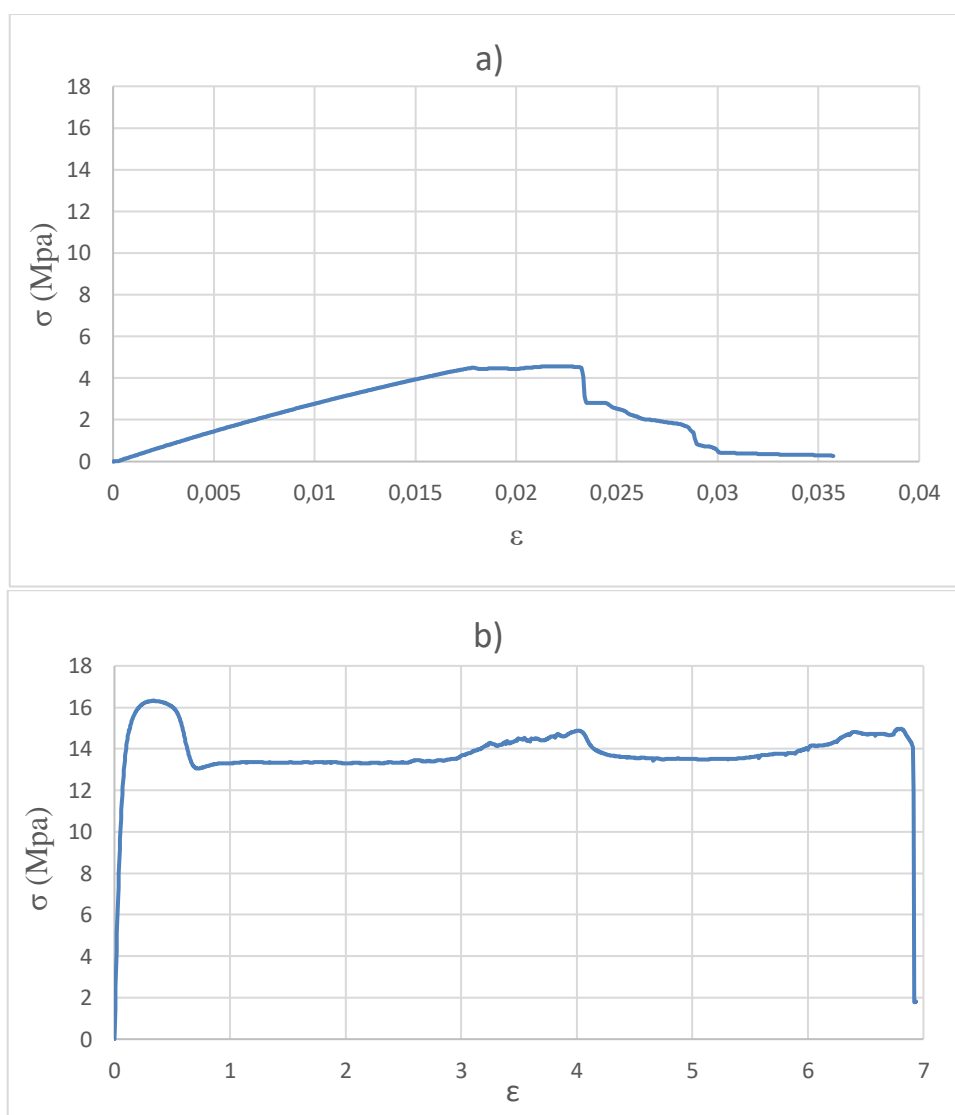
## 3.2. Ensaio de tração

### 3.2.1. Ensaio após impressão

A determinação das propriedades mecânicas através do ensaio de tração foi efetuada, em primeiro lugar, nos provetes após impressão. A partir dos gráficos  $\sigma$  vs  $\epsilon$  (figura 10) e de acordo com a norma ASTM D638 (American Society for Testing and Materials, D638-Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics) foram determinados os seguintes valores: Módulo de Young, para 0,02 de deformação ( $E_{0,02}$ ), tensão limite de elasticidade, também para uma deformação de 0,02 ( $\sigma_{0,02}$ ), tensão à rotura ( $\sigma_{rot}$ ) e deformação à rotura ( $\epsilon_{rot}$ ). Estes dois últimos valores foram assumidos como aqueles imediatamente antes da quebra abrupta dos valores da tensão, pois, devido ao comportamento viscoelástico do

---

termoplástico em estudo, a rotura muita das vezes não foi alcançada. Os valores para os parâmetros analisados encontram-se sumariados na tabela 5. Para melhor comparação do comportamento entre os três tipos de provetes, foi mantido constante o valor máximo no eixo dos yy', independentemente do valor atingido em cada um dos ensaios.



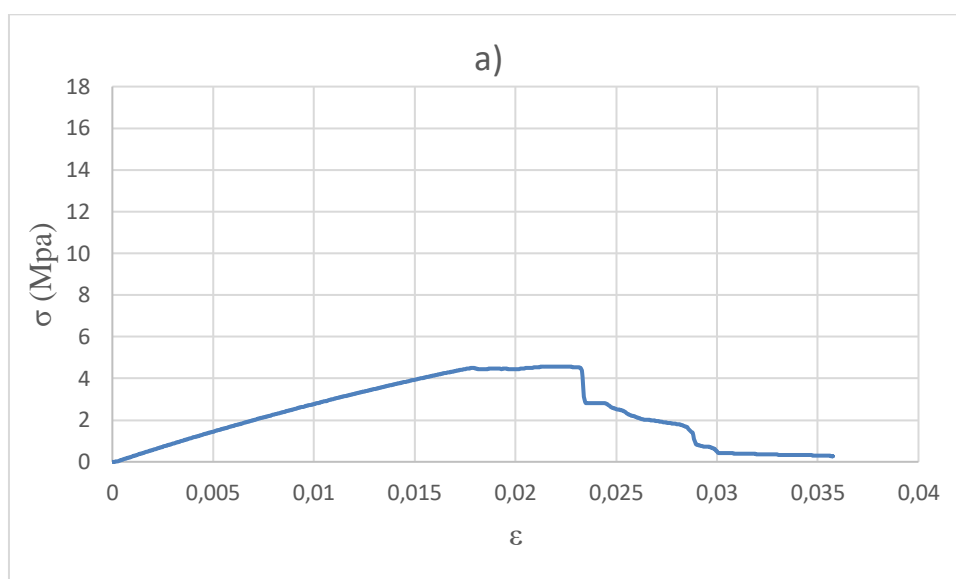


Figura 10 – Curvas tensão-deformação dos provetes em PCL: a) tubo, b) P longitudinal, e c) P transversal.

Tabela 5 – Valores das propriedades mecânicas dos três tipos de provetes, calculados a partir das respectivas curvas tensão-deformação.

	$T_x$	$PL_x$	$P_x$
$E_{0,02}$ (MPa)	105	735	310
$\sigma_{0,02}$ (MPa)	2,1	14,7	6,2
$\sigma_{rot}$ (MPa)	0,5	14,1	0,5
$\epsilon_{rot}$	0,03	6,9	0,05

Quer pelas curvas, quer pelos valores calculados é evidente que as melhores propriedades mecânicas foram obtidas para os provetes paralelepípedicos impressos longitudinalmente. Considerando a mesma geometria, mas com impressão em altura (transversal), todos os valores decrescem. Este comportamento seria expectável se os testes se referissem a materiais compósitos de matriz polimérica. No entanto, dado que se trata de um polímero, uma possível explicação será a possível menor adesão entre as camadas impressas, tal como referido anteriormente.



---

Considerando que a velocidade de impressão para  $P_x$  foi o dobro da utilizada para  $PL_x$  (para garantir a estabilidade da forma ao longo da impressão), tal deveria, em princípio, proporcionar uma melhor adesão entre camadas. Com efeito, dado que a área de cada camada a imprimir para  $P_x$  é menor e a velocidade é maior, tal deveria assegurar que a camada inferior ainda não estivesse completamente solidificada e, conseqüentemente, a adesão entre camadas seria superior. Tal não parece ser o caso, não só pelos resultados do ensaio de tração como pelos resultados de sorção de SF.

Em relação aos provetes em forma de tubo, estes foram impressos com parâmetros semelhantes aos de  $PL_x$  e os valores das propriedades mecânicas, são as mais baixas de todos os tipos de provetes testados. Este facto pode ser explicado pela forma como a impressão foi feita. De modo a que a impressão pudesse ser efetuada longitudinalmente, houve camadas (as que constituíam a parede mais exterior do cilindro externo) que foram depositadas sem o suporte inferior de uma camada completa, tal como se tenta exemplificar no esquema da figura 11.



Figura 11 – Esquema representativo da secção transversal da impressão 3D dos provetes  $T_x$ .

Também os resultados da sorção de SF, cujos valores são os mais elevados dos três tipos de provetes, dão indicações sobre a menor adesão entre camadas do provete em tubo. Tendo em consideração os resultados, a variação da adesão entre camadas sucessivas parece estar na origem da variação das propriedades mecânicas obtidas após os ensaios de tração.

### 3.2.2. Ensaio após envelhecimento

O primeiro ensaio efetuado aos provetes após o envelhecimento em SF, foi o de confirmar se a velocidade de avanço do travessão a utilizar podia ser a mesma da usada nos

ensaios dos provetes após impressão. Este ensaio foi efetuado considerando que o SF poderia atuar como plasticizante das macromoléculas e as velocidades terem que ser substancialmente diferentes. Na figura 12 estão representadas as curvas tensão-deformação, para um provete  $PL_x$ , efetuadas com três velocidades distintas de avanço do travessão.

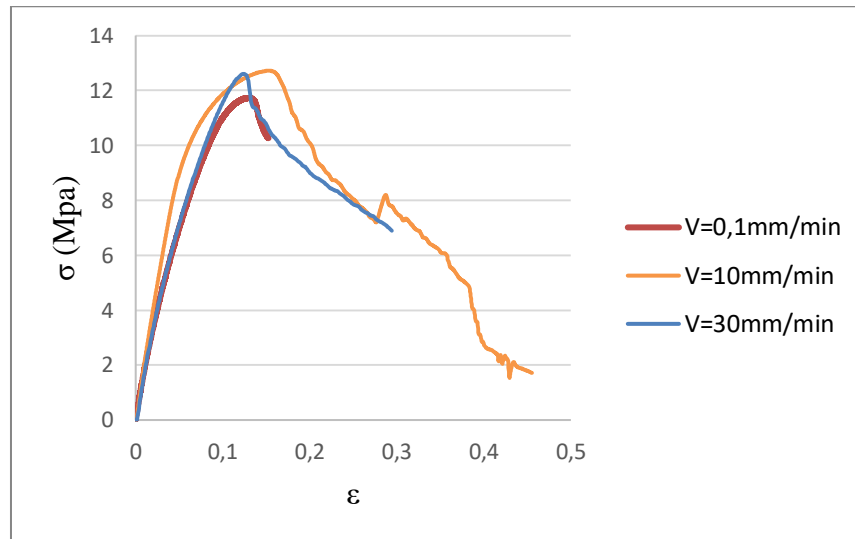


Figura 12 – Curvas tensão-deformação para um provete  $PL_x$  obtidas com três velocidades distintas de avanço do travessão.

A partir das curvas dos ensaios de tração foi decidido manter a velocidade de 10 mm/min para a avaliação das propriedades mecânicas dos provetes após envelhecimento e cujas respectivas curvas se encontram na figura 13.

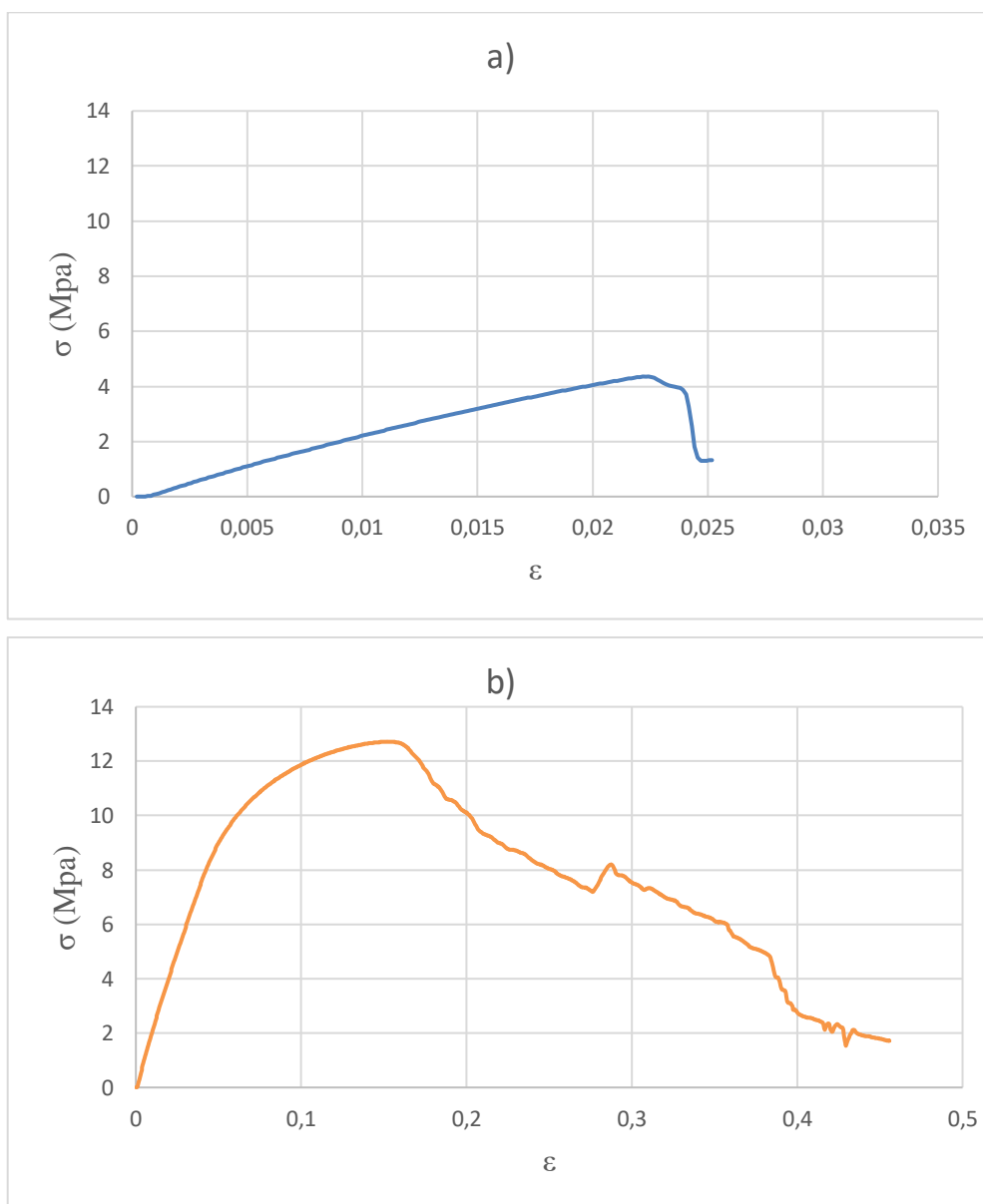


Figura 13-Curvas tensão-deformação dos provetes de PCL após envelhecimento em SF: a) tubo, b) P longitudinal.

Não foi possível obter a curva tensão-deformação para os provetes  $P_x$ , pois imediatamente após o início do ensaio, o provete começava a perder a sua forma, com uma clara separação entre as camadas e a obtenção de um fio contínuo. Os valores das propriedades mecânicas dos provetes testados encontram-se sumariados na tabela 6.

Tabela 6 – Valores das propriedades mecânicas de dois tipos de provetes, após envelhecimento em SF, calculados a partir das respectivas curvas tensão-deformação.

	$T_x$	$PL_x$
$E_{0,02}$ (MPa)	70	630
$\sigma_{0,02}$ (MPa)	1,4	12,6
$\sigma_{rot}$ (MPa)	1,3	1,7
$\epsilon_{rot}$	0,025	0,46

Estes resultados, quando comparados com os valores calculados para os mesmos provetes após impressão, mostram uma diminuição significativa, sobretudo para os provetes  $T_x$ . Esta variação era expectável considerando que a água vai atuar como aditivo plasticizante, aumentando o volume livre entre cadeias poliméricas. Deste modo o número de ligações secundárias intermoléculas diminui e o polímero apresenta um comportamento mais dúctil. Dado que a percentagem de sorção de SF é superior nos provetes  $T_x$ , também o efeito plasticizante da solução é mais evidente para este tipo de provete.

### 3.3. Ensaio de relaxação de tensões

#### 3.3.1. Ensaios após impressão

O fenómeno de relaxação de tensões nos materiais poliméricos ocorre devido ao seu comportamento viscoelástico. Com efeito, quando um polímero sofre deformação, por aplicação de uma carga no domínio elástico, aquando da remoção da força o polímero recupera apenas parcialmente, sendo que há sempre uma percentagem de deformação permanente. Este fenómeno é perfeitamente visível na figura 14, onde se efetuou um teste cíclico, de apenas 1 ciclo, num provete  $PL_x$ .

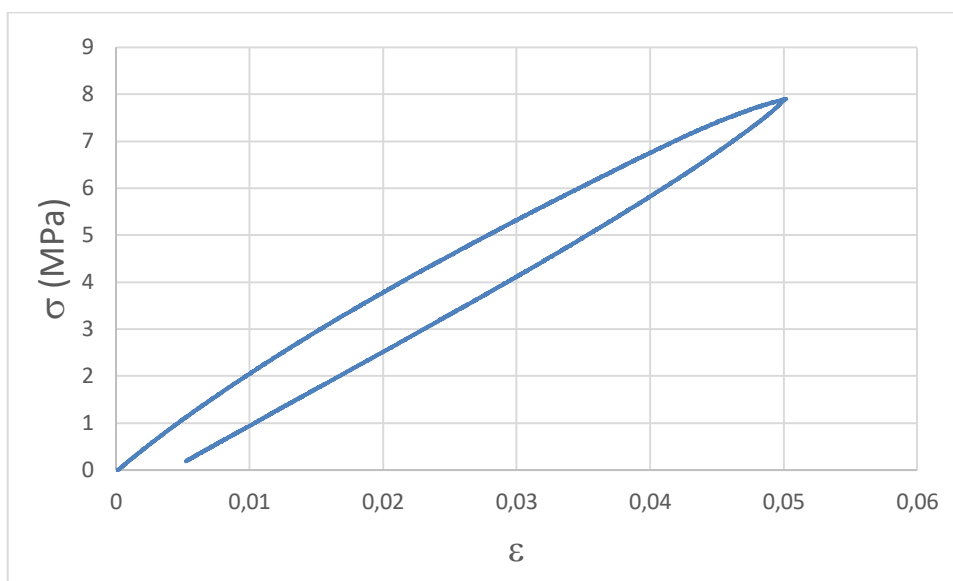


Figura 14 – Curva tensão-deformação de um provete  $PL_x$  para o 1º ciclo de um ensaio cíclico.

A partir do resultado da curva tensão-deformação é visível que apenas para um ciclo o polímero sofre uma deformação permanente de cerca de 0,005. Tal facto implica que quando um componente de material polimérico se encontra sujeito a uma deformação, vai sofrer relaxação de tensões, ou seja vai aliviar a tensão a que está sujeito deformando-se. As consequências em componentes estruturais são muito importantes, pois, no mínimo, as variações dimensionais serão consideráveis.

Por este motivo, os provetes  $T_x$  e  $PL_x$  foram sujeitos a ensaios de relaxação de tensões (figura 15). Optou-se por não efetuar o ensaio nos provetes  $P_x$ , pois estes, tal como observado anteriormente, não podem ser ensaiados após envelhecimento e não permitiriam a comparação com os resultados após impressão.

Com base nas curvas de tensão em função do tempo foram calculados os valores de relaxação de tensões, bem como o módulo de relaxação, ambos para 1 hora de ensaio. Os resultados estão sumariados na tabela 7.

Tabela 7 – Valores do tempo de relaxação e módulo de relaxação de dois tipos de provetes, determinados após a respetiva impressão.

	$T_x$	$PL_x$
$E_{(1)}$ (MPa)	200	126
$\tau$ (h)	13,0	6,8
$\Delta\sigma$ (%)	9,5	17,3

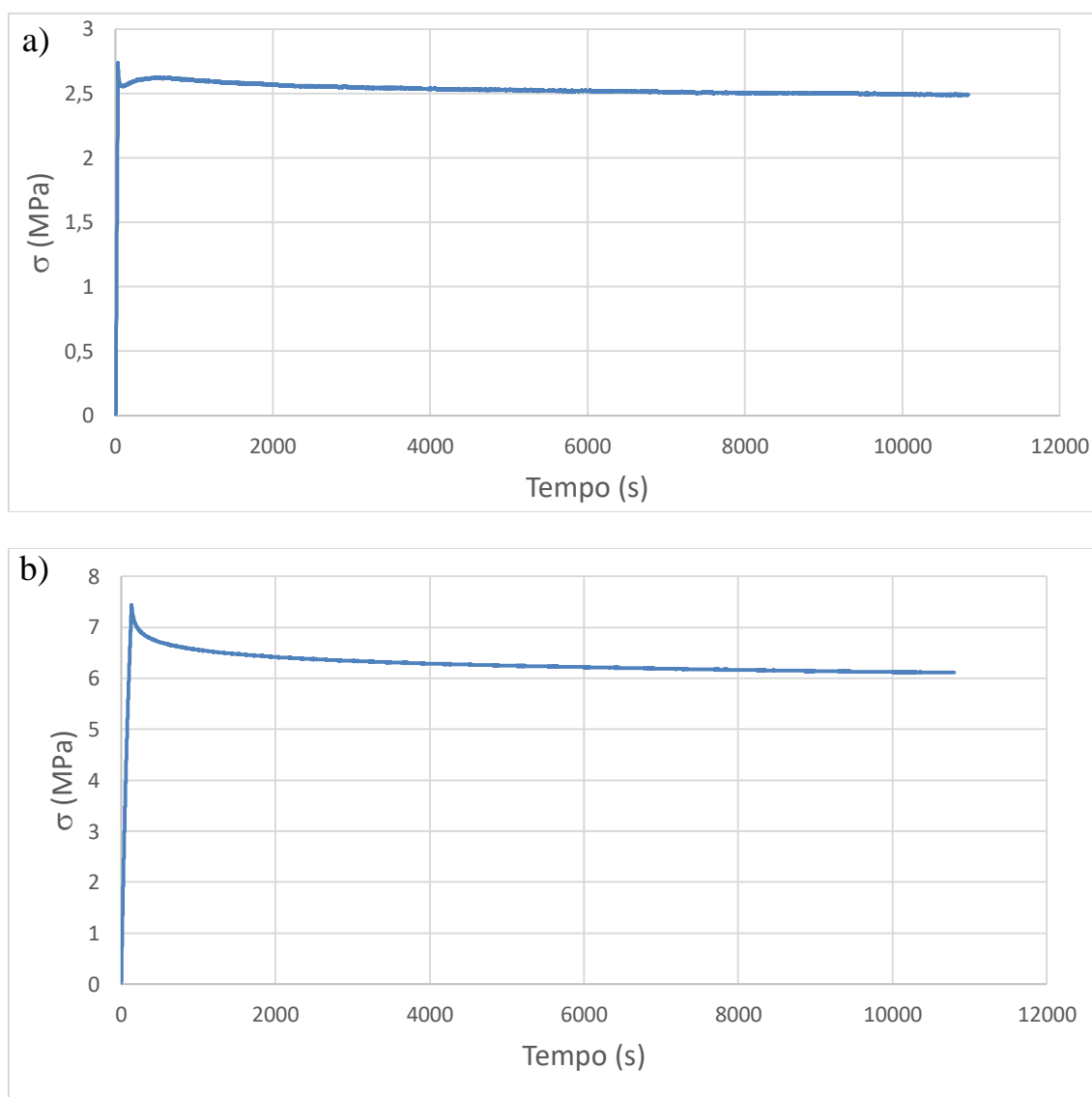


Figura 15 – Perfil das curvas dos ensaios de relaxação de tensões para provetes de PCL: a) tubo, b) P longitudinal.

---

Os resultados deste ensaio permitem desde logo chamar a atenção para o facto de ser geralmente afirmado que o tempo de relaxação é característico, e, portanto, apresenta um valor constante, para o mesmo polímero desde que testado à mesma temperatura. Estes resultados mostram que este tipo de afirmação não pode ser efetuado de forma tão generalista. Com efeito, o mesmo polímero testado à mesma temperatura e cujos provetes foram processados pelo mesmo método (impressão 3D no mesmo equipamento) apresentam valores de relaxação de tensões distintos.

Uma vez que ambos os provetes foram impressos longitudinalmente, o único fator que aparentemente varia consideravelmente é a densidade do polímero na sua secção transversal. Ou seja, enquanto que nos provetes  $PL_x$  a densidade de enchimento da secção transversal é 100%, no caso dos tubos, apenas 50% da área total da secção tem polímero. No entanto, como este fator é tido em consideração no cálculo da tensão, seria expectável valores de relaxação de tensões mais semelhantes.

No entanto, há a questão da deformação inicial imposta aos dois tipos de provetes ter sido diferente: 0,05 e 0,0125 para  $PL_x$  e  $T_x$ , respetivamente. Apesar desta diferença ser uma consequência do comportamento dos dois tipos de provetes nos ensaios de tração efetuados anteriormente, esta diferença na deformação inicial imposta parece estar na origem dos comportamentos distintos entre os dois tipos de provetes.

### **3.3.2. Ensaios após envelhecimento**

À semelhança dos ensaios efetuados para os provetes após impressão, os provetes  $T_x$  e  $PL_x$  foram testados em ensaios de relaxação de tensões após envelhecimento em SF (figura 16) e os valores do tempo e módulo de relaxações para 1 hora, foram calculados e os resultados estão sumariados na tabela 8.

Tabela 8 – Valores do tempo de relaxação e módulo de relaxação de dois tipos de provetes, determinados após envelhecimento em SF.

	$T_x$	$PL_x$
$E_{(1)}$ (MPa)	192	130
$\tau$ (h)	6,5	4,8
$\Delta\sigma$ (%)	12,5	19,4

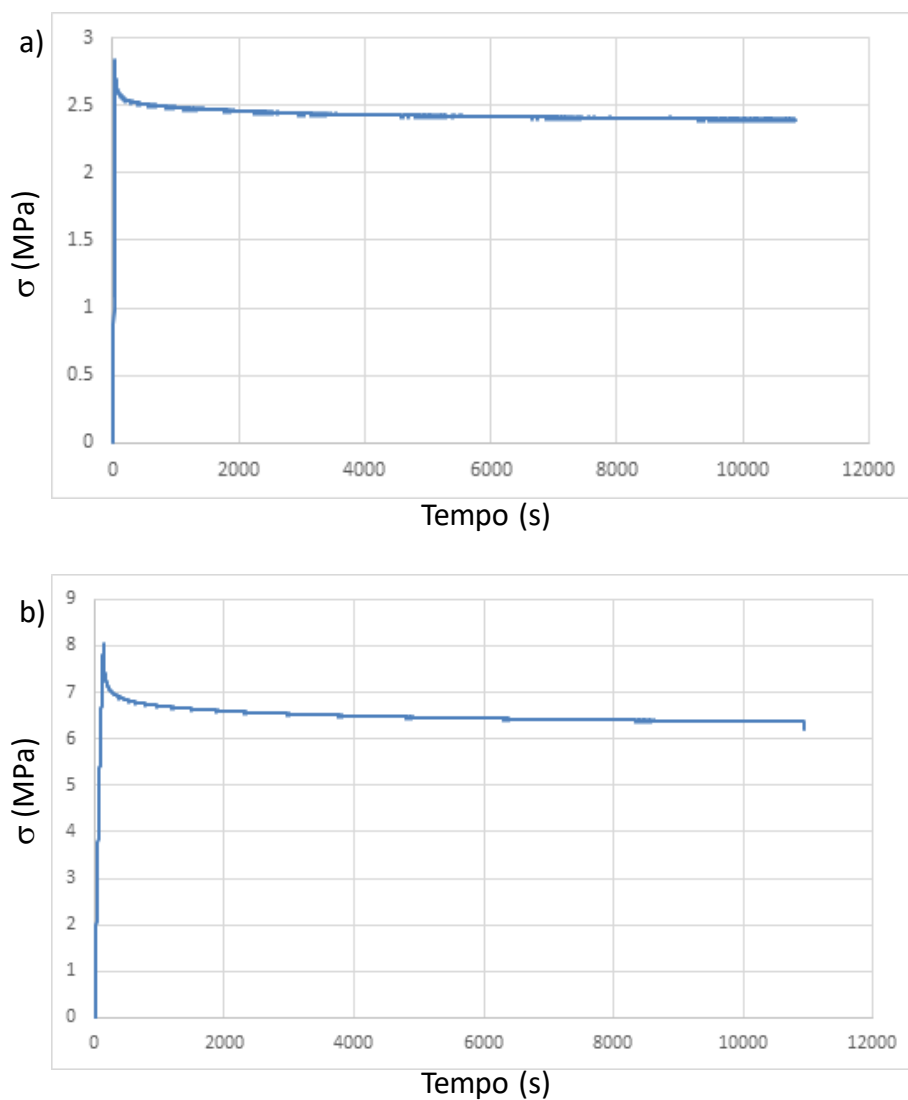


Figura 16 – Perfil das curvas dos ensaios de relaxação de tensões para provetes de PCL, após envelhecimento em SF: a) tubo, b) P longitudinal.



---

Os resultados mostram que, apesar do módulo de relaxação praticamente não ter sofrido alteração, quando comparado com o obtido para os provetes testados após impressão, o tempo de relaxação diminui drasticamente em ambos os tipos de provetes, com especial ênfase para os provetes em tubo, onde o valor é metade do calculado anteriormente.

Este resultado é esperado ao considerar que durante a relaxação de tensões, o polímero vai deformar com o intuito de anular as tensões a que está sujeito. Se ao polímero for adicionado um plasticizante, neste caso a solução aquosa (SF), a interação entre macromoléculas adjacentes fica mais fraca devido à redução do seu número. Consequentemente, a deformação do polímero (“escorregamento” das macromoléculas umas em relação às outras) é facilitado e fica termodinamicamente mais favorável quanto maior a percentagem de moléculas com efeito plasticizante. Efetivamente a quantidade de SF sorvida pela PCL quando conformada sob a forma de tubo é superior à observada para os provetes  $PL_x$ .



---

## CONCLUSÕES

O trabalho efetuado ao longo da presente dissertação permitiu retirar algumas conclusões, que se encontram sumariadas de seguida:

- Na revisão bibliográfica efetuada, de acordo com o foi possível observar que não existem estudos que relacionem a geometria e a configuração, isto é a forma, de componentes poliméricos processados por impressão 3D, com as propriedades mecânicas;

- Os estudos reportados, por outros autores, no que concerne a variação das propriedades mecânicas com os parâmetros de impressão 3D de materiais poliméricos não especificam as propriedades/características dos materiais; tal torna difícil a comparação de resultados;

- Devido ao tipo de equipamento utilizado para a impressão 3D da PCL, por vezes não foi apenas o fator forma que variou na conjugação dos parâmetros de impressão;

- Considerando as propriedades mecânicas avaliadas após impressão e no caso de uma geometria de paralelepípedo, a impressão longitudinal permite a obtenção de melhores propriedades;

- Para um modo de impressão longitudinal, e após impressão, a geometria em tubo dá origem a piores propriedades mecânicas;

- O envelhecimento em SF induz, qualquer que seja a geometria e o modo de impressão, uma perda das propriedades mecânicas, devido ao efeito plasticizante do fluído;

- Os ensaios de relaxação de tensões mostraram que a geometria em tubo apresenta melhores resultados do que a geometria  $PL_x$ ; no entanto, será necessário considerar que a deformação inicial imposta em ambos os tipos de provetes não foi igual;

- À semelhança dos ensaios para avaliação das propriedades mecânicas, também no estudo dos parâmetros da relaxação de tensões, o envelhecimento em SF origina diminuição dos valores de tempo e módulo de relaxação.

Como referência para trabalhos futuros é sugerida a impressão com melhor qualidade dos provetes, nomeadamente por diminuição do diâmetro do fio extrudido. Deste modo poderá ser minimizado o problema de falta de adesão de camadas sobrepostas. Deve ser ainda considerado uma maior percentagem de sobreposição de camadas.



---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A manufatura aditiva (impressão 3D) e o caminho para a Indústria 4.0. <https://medium.com/histórias-weme/a-manufatura-aditiva-impressão-3d-e-o-caminho-para-a-indústria-4-0-c13f22d29e1f>.
2. ASTM F2792 - 12a Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies, (Withdrawn 2015). <https://www.astm.org/Standards/F2792.htm>.
3. The brief but building history of 3D printing \_ Digital Trends. <https://www.digitaltrends.com/cool-tech/history-of-3d-printing-milestones/>.
4. Capucine Lonjon. Discover the history of 3D printer. 2017. <https://www.sculpteo.com/blog/2017/03/01/whos-behind-the-three-main-3d-printing-technologies>.
5. Palermo E. What is Stereolithography? | 3D Printing. *Live Sci*. 2013:2-3. <http://www.livescience.com/38190-stereolithography.html>.
6. What is 3D printing? | ExtremeTech. <http://www.extremetech.com/extreme/115503-what-is-3d-printing>.
7. Jovem vive com bexiga impressa em 3D - Mundo - Correio da Manhã. <https://www.cmjornal.pt/mundo/detalhe/jovem-vive-com-bexiga-impressa-em-3d%0Ahttps://www.autodesk.com/solutions/3d-printing%0A>.
8. ALL3DP. The Official History of the RepRap Project. 2016:1-14. <https://all3dp.com/history-of-the-reprap-project/>.
9. 3D System. Z Corporation Ships Spectrum Z510 3D Printing Systems | 3D Systems. 2019. <https://www.3dsystems.com/press-releases/z-corporation-ships-spectrum-z510-3d-printing-systems>.
10. History of 3D Printing: It's Older Than You Think [Updated]. *Redshift*. <https://www.autodesk.com/redshift/history-of-3d-printing/>.
11. Schoffer F. How expiring patents are ushering in the next generation of 3D printing | TechCrunch. *Tech Crunch*. 2016. <https://techcrunch.com/2016/05/15/how-expiring->

- patents-are-ushering-in-the-next-generation-of-3d-printing/.
12. MakerBot - Wikipedia. <https://en.wikipedia.org/wiki/MakerBot>.
  13. The Year of 2010 in 3D Printing: An Overview | 3D Printing Blog | i.materialise. <https://i.materialise.com/blog/2010-the-year-in-3d-printing>.
  14. International Space Station's 3-D Printer \_ NASA. <https://www.nasa.gov/content/international-space-station-s-3-d-printer>.
  15. CELLINK 3D Prints Miniature Ears & Unveils First Universal Bioink for Printing Living Tissue - 3DPrint. <https://3dprint.com/69870/cellink-bioink-3d-bioprinting/>.
  16. Wohlers Report 2018 Shows Rise in Metal Additive Manufacturing. <https://www.additivemanufacturing.media/news/wohlers-report-2018-shows-rise-in-metal-additive-manufacturing>.
  17. Brett G. <https://mabe.utk.edu/people/brett-g-compton/>.
  18. Anonim. Selective Heat Sintering Service. <http://www.3dprinterpro.com/selective-heat-sintering-service/>.
  19. Palermo E. What is Selective Laser Sintering? *LiveScience* . 2015. <https://www.livescience.com/38862-selective-laser-sintering.html>.
  20. DMLS – Sinterização Direta de Metal a Laser \_ 3Dilla. <http://pt.3dilla.com/impressora-3d/dmls/>.
  21. FFF vs FDM. <https://3dprinterpower.com/fff-vs-fdm/>.
  22. Filter S. A Guide to 3D Printing □. 2017:1-14. <https://megadepot.com/resource/a-guide-to-3d-printing>.
  23. Material de Impressão 3D - Plástico, Metal e muitos outros \_ 3Dilla. <http://pt.3dilla.com/materiais/>.
  24. Impressora 3D para metal \_ 3Dilla. <http://pt.3dilla.com/materiais/metal/>.
  25. US5738817A - Solid freeform fabrication methods - Google Patents. <https://patents.google.com/patent/US5738817A/en>.
  26. Agarwala MK, Van Weeren R, Bandyopadhyay A. Fused deposition of ceramics and metals: an overview. *Proc Solid Free Fabr Symp*. 1996:385-392. <http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:https://sffsymposium.engr.utexas.edu/Manuscripts/1996/1996-47-Agarwala.pdf>.
  27. Expert Tips for 3D Printing with Polycarbonate - Materials Guide. <https://www.simplify3d.com/support/materials-guide/polycarbonate/>.

- 
28. Thermoplastics \_\_ PlasticsEurope.
  29. Polycaprolactone (PCL) - A polymer with a very low melting point | Material Sample Shop. <https://www.materialsampleshop.com/products/polycaprolactone>.
  30. Fernandes JFM. Estudo da Influência de Parâmetros de Impressão 3D nas Propriedades Mecânicas do PLA Engenharia Mecânica Júri Outubro de 2016 Agradecimentos. 2016:97.
  31. Shubham P, Sikidar A, Chand T. The Influence of Layer Thickness on Mechanical Properties of the 3D Printed ABS Polymer by Fused Deposition Modeling. *Key Eng Mater.* 2016;706(August):63-67. doi:10.4028/www.scientific.net/kem.706.63