Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Carolina Gomes de Oliveira

Filamentos de bio-polímeros com cargas naturais para impressão 3D por fabrico por filamento fundido

Outubro de 2024

Filamentos de bio-polímeros com cargas naturais para impressão 3D por fabrico por filamento fundido

Carolina Gomes de Oliveira

UMinho | 2024



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Carolina Gomes de Oliveira

Filamentos de bio-polímeros com cargas naturais para impressão 3D por fabrico por filamento fundido

Relatório de Trabalho de Dissertação de Mestrado
Mestrado em Engenharia de Polímeros

Trabalho efetuado sob a orientação do/da/de
Professor Doutor Fernando Moura Duarte

Outubro de 2024

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.
Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.
Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho



Atribuição-NãoComercial
CC BY-NC
https://creativecommons

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial aos meus pais e à minha irmã, por me apoiarem sempre nas minhas decisões e desafios, e por me transmitirem a confiança necessária para chegar até aqui e concluir esta etapa.

Ao meu namorado, por estar sempre ao meu lado, apoiar e acreditar sempre em mim.

Aos meus amigos. Ao grupo dos fixes, pelos momentos partilhados, conversas e troca de experiências. Em especial, às quatro amigas que me acompanharam de perto durante estes cinco anos, pela amizade, conselhos e presença constante. Agradeço também aos amigos de sempre, que, mesmo não estando diretamente ligados ao curso, foram parte deste percurso.

Ao meu orientador, Professor Doutor Fernando Moura Duarte, pela disponibilidade, orientação e pela partilha de conhecimentos que foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ainda às colegas que trabalharam comigo neste projeto pela ajuda em tudo o que precisei.

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio, nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

RESUMO

Filamentos de bio-polímeros com cargas naturais para impressão 3D por fabrico por filamento fundido

A indústria do café gera alguns resíduos, como borras e película prateada que envolve os grãos, que apresentam uma oportunidade de negócio para desenvolver novos materiais. Este trabalho explora a possibilidade de incorporar a película prateada de café na fabricação de filamentos para impressão através de Fused Filament Fabrication (FFF). O principal objetivo foi desenvolver um filamento com base num biopolímero de PLA, incorporando diferentes percentagens de película prateada, com a finalidade de criar uma alternativa sustentável na produção de peças impressas. Os filamentos foram produzidos por extrusão com diferentes concentrações de película prateada de café, que variaram de 5% a 15%, e posteriormente utilizados para fabricar provetes impressos. Os materiais foram caracterizados a nível térmico e reológico permitindo avaliar o impacto da incorporação de carga nas propriedades. Os provetes foram avaliados a nível mecânico, de modo a analisar o desempenho do material durante o processamento e a impressão. As composições foram comparadas com o biopolímero puro, de forma a validar a viabilidade dos filamentos produzidos. Foram ainda produzidos provetes, com os mesmos materiais, através de moldação por injeção com o objetivo de comparar propriedades mecânicas dos diferentes métodos de processamento. Os resultados da caracterização dos materiais mostraram que a adição de película prateada reduziu a resistência à tração, mas aumentou ligeiramente a rigidez, e observou-se um aumento da fluidez do material. Quando comparados os provetes impressos com os provetes obtidos por moldação por injeção, os últimos resultaram em melhor uniformidade e resistência em comparação com os impressos. Conclui-se que a adição de película prateada é uma alternativa promissora para aplicações futuras, mas recomenda-se limitar a percentagens de carga mais baixas.

Palavras-chave: Biodegradabilidade, Propriedades mecânicas, Adesão, Fabrico de filamento fundido FFF, Película prateada de café

ABSTRACT

Bio-polymer filaments with natural fillers for 3D printing by fused filament fabrication

The coffee industry generates some waste, such as grounds and the silver film that surrounds the beans, which present a business opportunity for developing new materials. This work explores the possibility of incorporating the silvery film of coffee into the manufacture of filaments for printing through Fused Filament Fabrication (FFF). The main objective was to develop a filament based on a PLA biopolymer, incorporating different percentages of silver film, with the aim of creating a sustainable alternative in the production of printed parts. The filaments were produced by extrusion with different concentrations of coffee silver film, ranging from 5% to 15%, and then used to manufacture printed specimens. The materials were thermally and rheologically characterized to assess the impact of incorporating filler on their properties. The specimens were evaluated mechanically in order to analyze the material's performance during processing and printing. The compositions were compared with the pure biopolymer to validate the viability of the filaments produced. The specimens were evaluated mechanically to analyze the material's performance during processing and printing. The compositions were compared with the pure biopolymer in order to validate the viability of the filaments produced. Specimens were also produced with the same materials by injection molding to compare the mechanical properties of the different processing methods. The results of the characterization of the materials showed that the addition of the silver film reduced the tensile strength, but slightly increased the stiffness, and an increase in the fluidity of the material was observed. When comparing the printed specimens with the specimens obtained by injection molding, the latter resulted in better uniformity and resistance compared to the printed ones. It is concluded that the addition of silver film is a promising alternative for future applications, but it is recommended to limit it to lower loading percentages.

Keywords: Biodegradability, Mechanical properties, Bonding, Fused filament fabrication FFF, Coffee silver skin

ÍNDICE

Direitos de Autor e Condições de Utilização do Trabalho por Terceiros ii
Agradecimentos iii
Declaração de Integridade iv
Resumo v
Abstract vi
Lista de Abreviaturas e Siglas ix
Lista de Figuras x
Lista de Tabelas xii
1. Introdução 13
1.1 Motivação e enquadramento 13
1.2 Objetivos 13
1.3 Estrutura da dissertação 14
2. Estado da arte 16
2.1 Fused Filament Fabrication 16
2.1.1 Parâmetros do processo 17
2.1.2 Adesão 21
2.2 Filamentos de biopolímero com cargas naturais em FFF 22
2.2.1 Cargas naturais para filamentos compósitos utilizados em FFF 23
2.2.2 Película prateada de café 24
3. Materiais e métodos 26
3.1 Materiais 26
3.2 Metodologia 27
3.2.1 Preparação e caracterização das cargas 27
3.2.2 Preparação das composições 28
3.2.3 Produção dos filamentos 29

3.2.4 Impressão dos provetes 32
3.2.5 Injeção de provetes 34
3.2.6 Caracterização dos materiais 34
3.2.6.1 Caracterização térmica 35
3.2.6.2 Caracterização reológica 35
3.2.6.3 Caracterização mecânica 36
3.2.7 Microscopia 37
4. Resultados e discussão 38
4.1 Caracterização térmica 38
4.2 Caracterização reológica 44
4.3 Caracterização mecânica 48
4.4 Microscopia 59
5. Conclusão e trabalhos futuros 64
Referências 66
Anexo I – Ficha técnica do material utilizado 68
Anexo II – Curvas tensão/ deformação dos ensaios mecânicos 71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PLA *Polylactic acid,* Ácido Poliláctico

CSS *Coffee Silver Skin*

FFF *Fused Filament Fabrication*

AM Manufatura Aditiva

rpm Rotações por minuto

Tf Temperatura de fusão

Tg Temperatura de transição vítrea

DSC *Differential Scanning Calorimetry*

TGA *Thermogravimetric analysis*

MFI *Melt Flow Index*

MPa Mega pascal

CAD *Computer-Aided Design*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo da dissertação..... 15
Figura 2 - Esquema do processo de FFF, adaptado de [3]..... 17
Figura 3 - Representação das orientações de impressão, adaptado de [5]..... 18
Figura 4 - Variáveis do ângulo de deposição, adaptado de [1]..... 18
Figura 5 - Representação da altura da camada, adaptado de [1]..... 19
Figura 6 - Variação do grau de preenchimento [1]..... 20
Figura 7 - Padrão de preenchimento, adaptado de [1]..... 20
Figura 8 - Película prateada de café (CSS) [18]..... 25
Figura 9 - Pelicula prateada de café a) pellets de película de café b) cascas de película de café..... 27
Figura 10 - Película de café moída a 150 micrómetros..... 27
Figura 11 - Equipamentos utilizados na produção das composições a) extrusora b) alimentador gravimétrico..... 28
Figura 12 - Composições após granulação a) composição com 15% de carga b) mistura dos dois graus de F38..... 29
Figura 13 - Filamento de F38 com 10% de carga..... 30
Figura 14 - Variações no diâmetro do filamento..... 31
Figura 15 - Provetes para impressão 3D por FFF..... 32
Figura 16 - Provetes impressos com o filamento de F38 de extrusão..... 33
Figura 17 - Provetes impressos com o filamento com 5% de CSS..... 34
Figura 18 - Ensaio DSC F38 de extrusão, injeção e mistura de ambos..... 38
Figura 19 - DSC do F38 de extrusão e das composições com 5% e 15% de carga..... 39
Figura 20 - TGA ao F38 de extrusão..... 40
Figura 21 - TGA ao F38 de injeção..... 40
Figura 22 - TGA da película prateada de café..... 41
Figura 23 - TGA ao F38 de extrusão com 5% de CSS..... 42
Figura 24 - TGA ao F38 de extrusão com 10% de CSS..... 42
Figura 25 - TGA ao F38 de extrusão com 15% de CSS..... 43
Figura 26 - MFI do F38 de extrusão seco e não seco..... 44
Figura 27 - MFI do F38 de injeção seco e não seco..... 45

Figura 28 - MFI dos graus de injeção, extrusão e mistura de ambos 46
Figura 29 - MFI do F38 de extrusão e das composições com CSS 47
Figura 30 - Curva de tensão-deformação do F38 de extrusão injetado 49
Figura 31 - Curva de tensão-deformação do F38 de extrusão impresso a 180°C 49
Figura 32 - Tensão média máxima dos provetes impressos e injetados 50
Figura 33 - Módulo de Young médio dos provetes impressos e injetados 51
Figura 34 - Tensão máxima média dos provetes produzidos por impressão 3D 52
Figura 35- Módulo de Young médio dos provetes produzidos por impressão 3D 53
Figura 36 - Tensão máxima dos provetes com 5% de CSS 55
Figura 37 - Tensão máxima dos provetes com 10% de CSS 55
Figura 38 - Tensão máxima dos provetes com 15% de CSS 56
Figura 39 - Tensão máxima com o aumento da percentagem de carga 57
Figura 40 - Módulo de Young com o aumento da percentagem de carga 58
Figura 41 - Área de observação na lupa 59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características do biopolímero F38 26
Tabela 2 - Parâmetros de Extrusão dos filamentos 30
Tabela 3 - Diâmetro médio dos filamentos 31
Tabela 4 - Parâmetros de impressão dos provetes 33
Tabela 5 – Observação à lupa dos provetes de F38 de extrusão 60
Tabela 6 - Observação à lupa dos provetes de F38 de extrusão com 5% de carga 61
Tabela 7 - Observação à lupa dos provetes de F38 de extrusão com 10% de carga 62
Tabela 8 - Observação à lupa dos provetes de F38 de extrusão com 15% de carga 63

1. INTRODUÇÃO

1.1 Motivação e enquadramento

Atualmente observa-se uma mudança nos padrões de consumo, com uma crescente procura por produtos customizados que atendam a necessidades específicas. Esta procura por produtos personalizados tem provocado uma revolução nos processos industriais, nomeadamente na indústria de plásticos caracterizada por um modelo de produção em massa. De modo a manter a competitividade e relevância no mercado, é essencial conseguir alcançar customização em massa. Perante este cenário, este trabalho surge no âmbito do projeto INOV.AM - Innovation in Additive Manufacturing, que procura a hibridização de tecnologias de fabrico como uma resposta promissora, permitindo a combinação dos pontos fortes de diferentes processos de fabrico. Assim, pretende-se obter peças personalizadas, produzindo insertos por impressão 3D, nomeadamente por fabrico por filamento fundido (Fused Filament Fabrication, FFF) e sobre moldar por moldação por injeção.

Integrando este tema na produção de café, uma vez que um dos parceiros do projeto é a Delta Q, surge uma oportunidade inovadora no âmbito da produção de filamentos para impressão 3D. Nesta indústria, subprodutos como a película prateada que envolve o grão de café e a borra de café são descartados como resíduos. No entanto representam uma oportunidade para inovação e sustentabilidade. A integração destes resíduos na produção de filamentos não apenas minimiza o desperdício, mas permite obter filamentos com cargas naturais inovadores. Os bio-polímeros surgem como uma opção sustentável para a produção de filamentos por permitirem mais facilmente a decomposição no seu fim de vida. Apesar destes fatores, estes materiais possuem propriedades mecânicas inferiores e maior custo que os polímeros sintéticos. A mistura de bio-polímeros com cargas naturais permite manter a biodegradabilidade do filamento, melhorando as suas propriedades e custo de produção.

1.2 Objetivos

O principal objetivo desta dissertação é o desenvolvimento de um filamento em biopolímero com desperdícios de café, com o intuito de produzir insertos por impressão 3D. Este projeto, motivado pela procura de soluções de qualidade, sustentabilidade e customização nas peças impressas, propõe-se a incorporar película prateada de café (CSS), e combinar os benefícios dos biocompósitos poliméricos com

cargas naturais na tecnologia de FFF. Para tal, será utilizada uma mistura comercial de PLA com amido termoplástico e serão realizadas misturas com diferentes percentagens de carga até 15%. Durante o projeto pretende-se alcançar os seguintes objetivos:

- Obtenção de filamentos compósitos com diferentes percentagens de carga;
- Estudo das propriedades dos compósitos;
- Definição de parâmetros de impressão;
- Estudo da viabilidade dos filamentos produzidos como alternativa sustentável na impressão 3D;
- Obtenção de um filamento viável para produção de peças 3D impressas.

1.3 Estrutura da dissertação

Esta dissertação está estruturada em cinco capítulos distintos. O primeiro capítulo, Introdução, estabelece o contexto da dissertação, delineando as motivações do estudo, os seus principais objetivos e a estruturação dos conteúdos que serão apresentados. O segundo capítulo, Estado da Arte, compreende uma revisão bibliográfica que fundamenta e orienta o desenvolvimento do trabalho, fornecendo uma visão geral das pesquisas realizadas anteriormente no campo do desenvolvimento de filamentos com bio-polímeros e cargas naturais. Além disso, este capítulo procura aprofundar o conhecimento sobre impressão 3D por FFF e variáveis relevantes do processo. O terceiro capítulo, Materiais e Métodos, detalha os materiais utilizados no estudo, bem como os procedimentos utilizados para preparação das cargas e caracterização dos compósitos. Aqui serão descritas as etapas experimentais e os testes conduzidos. No quarto capítulo, Resultados e Discussão, serão apresentados os resultados obtidos a partir das metodologias descritas no capítulo anterior, nomeadamente sobre desempenho mecânico e adesão das amostras produzidas por FFF. Este capítulo também engloba a discussão dos resultados obtidos. Por fim, o capítulo Conclusões e Trabalhos Futuros destaca as conclusões alcançadas ao longo do estudo e propõe sugestões para trabalhos futuros que possam expandir e aprofundar os temas abordados nesta dissertação.

A figura 1 representa um fluxograma, de forma a visualizar esquematicamente o processo desenvolvido ao longo do projeto. O esquema ilustra as diferentes etapas, começando pela preparação das cargas, seguida da extrusão das composições e posterior caracterização térmica e reológica dos materiais obtidos. O processo continua com a produção de filamentos a partir das composições e materiais virgens. Em seguida, foram impressos provetes com os filamentos obtidos e para efeitos de comparação, foram também injetados provetes com os mesmos materiais, permitindo uma análise entre os métodos de

impressão 3D e moldação por injeção. Por fim, ocorre a caracterização mecânica dos provetes para avaliar a viabilidade dos materiais para diferentes aplicações.

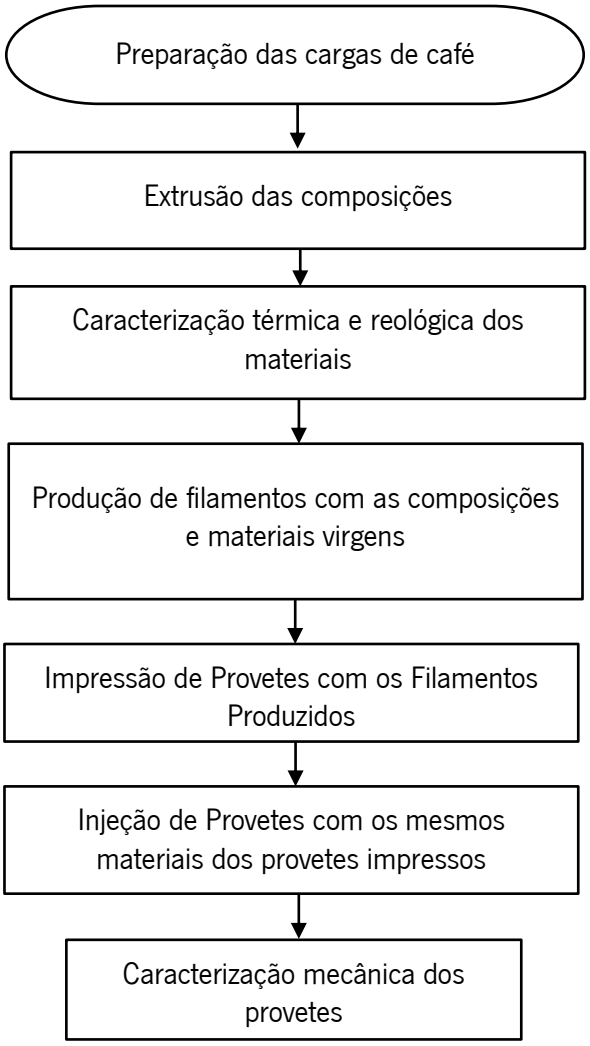


Figura 1 - Processo da dissertação

2. ESTADO DA ARTE

Neste capítulo, serão abordados conceitos relacionados à Fabricação de Filamento Fundido, explorando os principais parâmetros de impressão e características relevantes, assim como conhecimentos na área do desenvolvimento de filamentos com bio-polímeros e cargas naturais

2.1 Fused Filament Fabrication

O processo de *Fused Filament Fabrication* (FFF), figura 2, é um dos métodos de AM (manufatura aditiva) mais comuns para a produção de peças com materiais poliméricos ou compósitos. Este processo utiliza um filamento contínuo de material termoplástico como matéria-prima para a produção de uma peça geométrica tridimensional, através de um modelo digital 3D (CAD). O modelo CAD é convertido para um formato legível pela máquina responsável pela sua produção, frequentemente um modelo STL (*Standard Triangle Language*), para que possa ser interpretado pela impressora. Este arquivo contém os parâmetros de fabricação e as indicações necessárias para criar o objeto em secções horizontais finas. Portanto, a cada secção é atribuído um curso que guiará o bico incorporado ao extrusor para criar cada uma das camadas. A trajetória consiste num perímetro e num preenchimento. O perímetro ou contorno da camada é geralmente o primeiro passo e, em seguida, o interior é preenchido seguindo um padrão definido. O caminho e os parâmetros de deposição para cada camada são escolhidos com base no material utilizado, nas condições de fabricação, nas aplicações da peça projetada e nas preferências do designer [1].

Durante a impressão, a matéria-prima fundida é extrudida por um bico de extrusão, e de seguida depositada camada por camada sobre a plataforma de construção resultando na formação da peça projetada. Na maioria das máquinas ou impressoras FFF, o extrusor move-se num plano horizontal durante a impressão de acordo com o caminho programado. Uma vez que uma camada é depositada, a plataforma de construção move-se, na direção z, e o processo é repetido até à formação da peça pretendida [2].

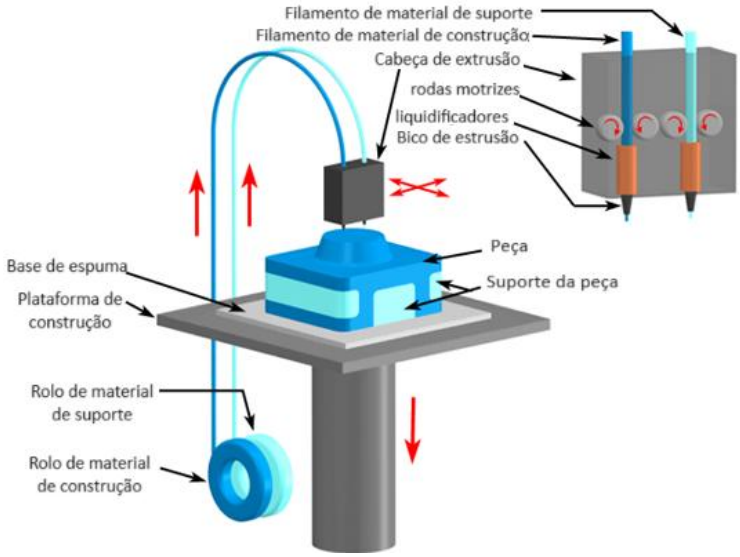


Figura 2 - Esquema do processo de FFF, adaptado de [3]

Os parâmetros do processo FFF tem um impacto significativo nas propriedades da peça, como a rugosidade superficial, a precisão dimensional e as propriedades mecânicas, o que exige uma seleção adequada desses parâmetros. A resistência da peça final irá depender de fatores como a adesão entre duas camadas consecutivas. É necessária energia térmica suficiente para ativar a superfície da camada depositada e provocar aderência entre a superfície ativada e a camada recém-depositada.

2.1.1 Parâmetros do processo

As propriedades da impressora e os parâmetros para a impressão da peça são controlados pelo utilizador. Estes parâmetros são diversos e podem impactar as características finais do objeto, incluindo o comportamento mecânico, o acabamento superficial e o custo. Neste ponto serão abordados os principais parâmetros de impressão que influenciam o desempenho final da peça, destacando a importância de ajustar e compreender estes parâmetros para obter os resultados desejados. As propriedades mecânicas das peças impressas dependem da sua microestrutura e, consequentemente, dos parâmetros de impressão utilizados. Portanto, identificar um conjunto de parâmetros otimizados é essencial para produzir componentes FFF resistentes.

Orientação

A orientação de construção, representada na figura 3, destaca-se como um parâmetro de pré-processamento flexível e impactante para otimizar as propriedades de superfície. O sistema de coordenação da máquina pode ser ajustado diretamente no modelo CAD, utilizando ângulos de orientação ou de deposição, para atingir os objetivos desejados. Esta seleção define como a peça será

impressa na plataforma de construção em termos das direções X, Y e Z. Peças impressas nas direções X e Y não necessitam de suporte adicional, no entanto peças fabricadas na direção Z requerem uma estrutura de suporte [4].

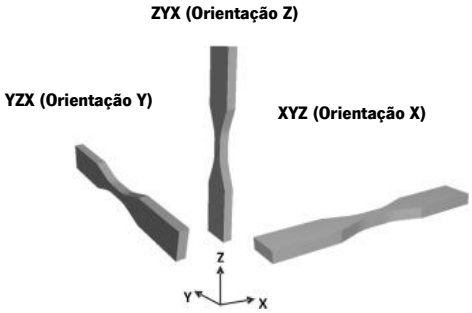


Figura 3 - Representação das orientações de impressão, adaptado de [5]

Ângulo de deposição

A direção de cada camada durante o processo de impressão denomina-se de ângulo de deposição e pode ser ajustado para obter a forma desejada, como representado na figura 4. Os ângulos de deposição frequentemente utilizados variam de 0° a 90°, sendo os mais comuns (0°/90°) e (45°/−45°). É viável ajustar esta variável para cada camada, uma vez que afeta o comportamento mecânico da superfície final e controla a qualidade do material em cada camada do produto [6].

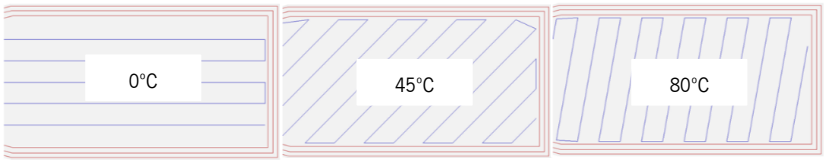


Figura 4 - Variáveis do ângulo de deposição, adaptado de [1]

O ângulo de deposição das peças impressas é um fator importante para o desempenho mecânico, uma vez que influencia diretamente propriedades como a resistência à tração e o módulo de Young. No que diz respeito à resistência à tração, a orientação plana (0°) geralmente apresenta os valores mais elevados, uma vez que a carga é aplicada paralelamente à direção das camadas depositadas e permite uma distribuição mais eficiente da carga ao longo dos filamentos. À medida que o ângulo de deposição aumenta de 0° para 90°, observa-se uma redução na resistência à tração [7]. Relativamente à rigidez das peças, dado que esta propriedade está relacionada com a forma como a carga é distribuída entre as camadas e os filamentos impressos, em ângulos de orientação mais elevados verifica-se um aumento do módulo de Young. Esta variação no ângulo de deposição pode traduzir-se num aumento de até 40% na rigidez [8]. Tendo estes aspetos em consideração, a combinação de diferentes ângulos de deposição é uma abordagem que permite a obter peças com melhor resistência em várias direções.

Altura da camada de impressão

A altura da camada, representada na figura 5, refere-se à altura do material depositado pelo extrusor e representa também a espessura da camada. Esta característica tem impacto nas propriedades de tração, compressão e flexão da estrutura impressa. Para além disso, a altura da camada desempenha um papel importante na velocidade e qualidade da impressão. À medida que a altura da camada é aumentada, a velocidade de impressão também aumenta permitindo um tempo de processamento menor. No entanto, é importante notar que o aumento na espessura da camada impacta a qualidade da estrutura impressa [6]. Camadas mais finas, normalmente, resultam em impressões de maior qualidade. A diminuição da espessura resulta na redução da presença de espaços vazios entre as camadas, proporcionando uma maior quantidade de pontos de contacto e, consequentemente, uma área de superfície maior para a ligação entre camadas. Além disso, o calor do filamento recém-depositado contribui de forma mais eficiente, uma vez que o impacto na fusão da camada será maior. Apesar dos benefícios apresentados, uma menor altura de camada resulta num tempo de impressão superior, dado que são necessárias mais camadas para alcançar a mesma dimensão final da peça (Moradi et al., 2023). Para atingir uma impressão rápida e com boa qualidade, é fundamental ajustar a altura da camada depositada.

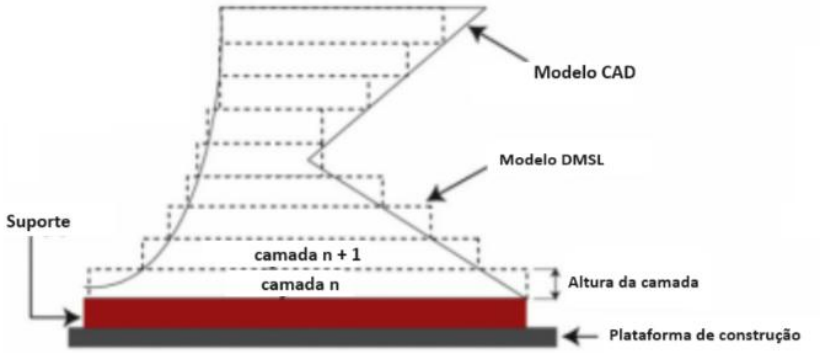


Figura 5 - Representação da altura da camada, adaptado de [1]

Preenchimento

O grau de preenchimento refere-se à percentagem do volume total da peça que corresponde ao material necessário para a sua produção. Um maior o grau de preenchimento contribui para uma maior resistência, no entanto implica um aumento no tempo total de impressão. Quando são utilizados graus de preenchimento mais baixos, a influência dos padrões de preenchimento torna-se muito maior, uma vez que cria a estrutura interna, responsável pela integridade das peças [9]. A figura 6 representa diferentes graus de preenchimento.

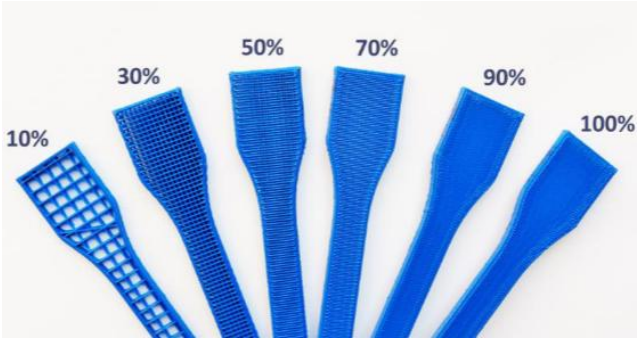


Figura 6 - Variação do grau de preenchimento [1]

Padrão de preenchimento

O padrão de preenchimento, figura 7, refere-se à estrutura interna impressa dentro de um modelo, existem diferentes padrões de preenchimento utilizados em FFF. O padrão de grade é geralmente utilizado, mas existem outras opções, como linhas, triângulos, colmeia, tetraédrico, quadrado e zig-zag. Cada padrão de preenchimento possui características individuais que contribuem para melhorar propriedades específicas, como a resistência e o acabamento superficial da estrutura. Para alcançar maior resistência, é preferível um padrão em forma de linhas, enquanto o padrão de colmeia é preferido para impressões em alta velocidade. Em situações que envolvem geometrias intrínsecas e complexas, apenas alguns padrões de preenchimento específicos são adequados, uma vez que alcançar simultaneamente alta velocidade e resistência não é possível [6].

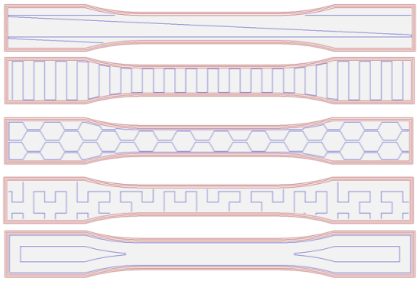


Figura 7 - Padrão de preenchimento, adaptado de [1]

Shell

A *shell* ou camada externa de uma peça impressa serve para fornecer suporte, reforço e estabilidade à estrutura. Representa a quantidade de camadas de material que serão depositadas ao redor do contorno da peça durante o processo de impressão. Quanto mais *shells* forem adicionadas, maior será o reforço da estrutura contra cargas externas, mas também aumentará o tempo necessário para fabricar a peça [1].

Velocidade de impressão

No processo de FFF, pode controlar-se a velocidade de impressão que é dada pela quantidade de material depositado num determinado intervalo de tempo. É um fator crucial na impressão 3D, uma vez que variações na velocidade têm um impacto direto na temperatura dos filamentos previamente depositados aquando da deposição do novo filamento. Consequentemente, a microestrutura, resistência, precisão dimensional e presença de cavidades são diretamente afetadas por esta variável. Assim, encontrar um valor ideal para a velocidade de impressão torna-se importante. Para obter resultados de impressão satisfatórios, a literatura recomenda manter a velocidade de impressão na faixa mais baixa, situando-se entre 40 m/s e 90 m/s. Deste modo, apresentará maior resistência, melhor aderência e maior precisão dimensional, com menos ocorrência de espaços vazios [6].

Temperatura

A temperatura desempenha um papel crucial na impressão 3D por FFF uma vez que influencia fatores como a precisão dimensional e a adesão, importantes para a qualidade final da peça. Relativamente à adesão, o aumento da temperatura do bico de extrusão torna o material menos viscoso, permitindo uma fusão mais eficiente entre camadas sucessivas e, consequentemente, uma melhor adesão e resistência da peça final. Além disso, a temperatura da base de impressão é também importante para garantir a adesão da primeira camada [10]. Por outro lado, a precisão dimensional é também afetada pela temperatura. Durante o processo de impressão, o material passa por um ciclo de aquecimento e arrefecimento, e a contração térmica que ocorre à medida que o material arrefece desde a temperatura de extrusão até a temperatura ambiente pode levar a uma variação nas dimensões finais da peça [11]. O resultado desta contração depende diretamente das temperaturas do bico de impressão e da base. Temperaturas mais elevadas tendem a resultar numa contração mais acentuada, o que pode comprometer a precisão dimensional da peça final. Dado que a temperatura afeta tanto a adesão quanto a precisão dimensional, o desafio reside em encontrar um equilíbrio entre ambos.

2.1.2 Adesão

A adesão é o processo pelo qual as camadas adjacentes se unem. Esta é impulsionada pela difusão das cadeias poliméricas na interface e está diretamente relacionada à viscosidade do polímero, tensão superficial e temperatura de transição vítrea. No contexto de FFF, a adesão desempenha um papel crucial, pois influencia a resistência das peças impressas. Idealmente, a adesão resultaria na formação de uma estrutura contínua. No entanto, na prática, ocorre a formação de vazios entre as camadas

depositadas, resultantes do processo de deposição. Estes vazios são considerados uma das razões pelas quais as peças impressas em enchimento completo apresentam um desempenho mecânico inferior em comparação a processos como a moldação por injeção [9].

A viscosidade do polímero, influenciada pela temperatura, é um fator importante para a adesão. À medida que a temperatura aumenta, a viscosidade do polímero diminui, tornando-o mais fluido e facilitando a forma como este se distribui nas camadas já depositadas. Além disso, influencia a facilidade com que as cadeias de polímero se podem mover e difundir. A teoria da difusão explica de que forma as cadeias poliméricas de camadas adjacentes se movimentam e entrelaçam, promovendo a adesão entre camadas. À medida que a temperatura aumenta ocorre um aumento da mobilidade molecular, ou seja, com maior energia térmica as cadeias poliméricas movem-se de forma mais livre promovendo um maior entrelaçamento e uma melhor fusão entre camadas [12].

A difusão molecular entre camadas adjacentes ocorre a temperaturas superiores à temperatura de fusão, Tm, para materiais semicristalinos, ou à temperatura de transição vítrea, Tg, para materiais amorfos. Durante o processo de impressão por FFF, a primeira camada extrudida é inicialmente depositada com uma temperatura uniforme, mantida acima da temperatura de fusão (Tm) ou de transição vítrea (Tg), dependendo do tipo de polímero. Em seguida, a sua temperatura diminui à medida que ocorre a transferência de calor por condução com a plataforma de construção e por convecção e radiação com o ambiente circundante. Quando camadas adicionais são depositadas, novos contatos físicos entre as camadas são estabelecidos, e o calor é transferido por condução entre as camadas adjacentes. Esta evolução na distribuição térmica é crucial para a qualidade da ligação entre as diferentes camadas do objeto impresso [13]. A adesão é um parâmetro importante na impressão FFF uma vez que irá afetar as propriedades mecânicas, o acabamento superficial e a velocidade de impressão do produto final. É importante escolher as condições ideais para uma boa adesão, de modo a obter as propriedades desejadas da peça impressa.

2.2 Filamentos de biopolímero com cargas naturais em FFF

O processo de FFF destaca-se pela extensa gama de materiais disponíveis para utilização. A seleção do material do filamento para este processo geralmente é baseada na aplicação ou outros requisitos da peça construída. Os materiais de filamento mais conhecidos e utilizados para o processo FFF são o acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) e o ácido polilático (PLA).

Os filamentos termoplásticos puros permitem alcançar diferentes propriedades, como resistência química, biocompatibilidade, resistência ao calor, flexibilidade e resistência, dependendo da aplicação de interesse. No entanto, têm limitações, como baixa resistência e rigidez. Os termoplásticos não mantêm a sua forma original a altas temperaturas e em muitos casos, um produto produzido a partir de filamentos termoplásticos pode não satisfazer um conjunto de requisitos funcionais específicos. Com base nos campos de aplicação, há uma procura contínua por materiais de filamentos FFF que sejam leves, tenham alta resistência e boa qualidade de superfície. Os materiais compósitos são vistos como uma opção viável para satisfazer estes requisitos.

Materiais compósitos, nomeadamente compósitos de matriz polimérica, podem ser uma opção viável para preparação de filamentos. Têm sido realizadas pesquisas para desenvolver novos materiais compósitos para filamentos, misturando diferentes reforços com termoplásticos, como partículas, nanopartículas e fibras. Estes materiais estão a chamar a atenção dos investigadores para filamentos FFF devido às suas propriedades únicas [2].

O desenvolvimento de filamentos deve atender a vários requisitos específicos como temperatura de transição vítrea, ductilidade, pontos de fusão, viscosidade, cristalinidade ou propriedades de tração. Além disso, a adesão entre polímero e reforço é outro fator crucial para as propriedades do compósito. A seleção de combinações de matriz e reforço é essencial no desenvolvimento de filamentos compósitos. As propriedades da peça final irão depender da ligação entre a matriz e o reforço e do teor de vazios nos compósitos. O impacto ambiental das peças construídas também deve ser um ponto a considerar no desenvolvimento de novos materiais de filamento compósito. Tanto a matriz polimérica quanto os reforços podem ser sintéticos ou naturais, é possível obter filamentos compósitos ecológicos através de reforços naturais com materiais de matriz polimérica biodegradáveis [2].

Os biocompósitos são materiais que incorporam componentes de origem natural, desempenhando um papel importante na mitigação dos impactos ambientais associados ao consumo intensivo de materiais sintéticos derivados de fontes fósseis. Além disso, contribuem para a redução da acumulação de resíduos naturais. A escolha de fibras naturais é preferível devido ao seu custo acessível, ampla disponibilidade, boa relação resistência-peso, módulo de resistência e elasticidade. Os filamentos de biocompósitos derivados dessas fibras surgem como alternativas promissoras às fibras sintéticas. [14].

2.2.1 Cargas naturais para filamentos compósitos utilizados em FFF

Neste capítulo, foi realizada uma revisão bibliográfica com o objetivo de compreender o comportamento das cargas naturais aplicadas em filamentos compósitos para impressão 3D por FFF. Ao estudar a

influência de diferentes tipos de cargas naturais nos compósitos, procura-se entender como estas podem afetar as propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas dos polímeros utilizados em impressão 3D.

O impacto das cargas naturais nas propriedades mecânicas dos compósitos depende de fatores como a percentagem de carga e o tipo de matriz polimérica utilizada. Um exemplo relevante é um estudo com fibras de madeira moída e PLA, com percentagens de carga entre os 0% a 50%, verificou-se que a adição de até 10% de madeira melhorou a resistência à tração dos filamentos. No entanto, com teores mais elevados, a porosidade aumentou, o que contribuiu para a perda de propriedades mecânicas, nomeadamente a resistência à tração [15]. Da mesma forma, num estudo que combinou serradura de madeira com PLA, a carga variou entre 10% a 20% e o seu aumento resultou numa diminuição da resistência à tração e observou-se uma melhoria no módulo de Young, equivalente à rigidez, com 15% de carga [16]. Estes e outros estudos mostraram um comportamento semelhante, nos quais a resistência à tração tende a diminuir com o aumento de carga e o oposto ocorre para o módulo de Young, até um certo ponto.

Com base num estudo sobre biocompósitos de PLA com borra de café (SCG) e amido termoplástico (TPS), observou-se que a adição de SCG melhora a cristalinidade e as propriedades térmicas do PLA, uma vez que a carga promoveu o aumento de regiões cristalinas. No entanto, a adição do pó de SCG prejudicou as propriedades mecânicas, como a resistência à tração e o alongamento, especialmente em concentrações superiores a 5%. Os melhores resultados a nível de propriedades mecânicas foram obtidos com 5% de SCG, além de melhorias na estabilidade térmica. Em concentrações mais altas (10% e 15%), as propriedades físicas e mecânicas deterioraram-se o que mostra que a adição de carga não foi ideal para melhorar a resistência mecânica, no entanto mostrou ser um aditivo promissor para aumentar a cristalinidade e a estabilidade térmica [17].

A revisão bibliográfica evidenciou que a adição de cargas naturais em filamentos compósitos para impressão 3D por FFF pode ter impactos diferentes nas propriedades dos polímeros e os resultados demonstraram essencialmente que a seleção da percentagem de carga é um fator importante para otimizar o equilíbrio entre resistência mecânica e estabilidade térmica.

2.2.2 Película prateada de café

O café é uma das culturas agrícolas mais consumidas no mundo, o que resulta em grandes quantidades de subprodutos que muitas vezes são descartados, como a película prateada de café. A película prateada é uma camada fina que envolve as sementes de café e é removida durante o processo de torrefação.



Figura 8 - Película prateada de café (CSS) [18]

Este material, representado na figura 8, é muito frágil e pode quebrar com o seu manuseio, transformando-se em pó. Este subproduto, representa aproximadamente 4,2% do peso total da semente, desprende-se das sementes à medida que os grãos são torrados [19]. Embora muitas vezes seja descartado como desperdício, este subproduto tem vindo a ser explorado com o objetivo de reduzir o desperdício, transformando um resíduo numa matéria-prima valiosa, com benefícios tanto ambientais quanto económicos. A película de café contém bio-polímeros como a celulose, que representa cerca de 52,9% da sua composição, e a lignina, que compõe cerca de 24,3%.

Estudos recentes têm explorado a incorporação da película prateada de café (CSS) em matrizes poliméricas, demonstrando o potencial deste subproduto para a produção de materiais compósitos. Num primeiro estudo, a CSS foi adicionada até 30% em peso a PLA e a uma mistura de PLA com succinato de polibutileno (PBS) para a produção de materiais de embalagem degradáveis. Observou-se que a adição de CSS aumentou o módulo elástico do material, o que sugere uma melhoria na rigidez. No entanto, houve uma redução na resistência à tração, refletindo uma diminuição na capacidade do material de suportar forças tensivas antes da rutura. Além disso, verificou-se que a CSS promoveu o desenvolvimento de uma fase cristalina na matriz polimérica, sem alterações significativas na estabilidade [20]. A película prateada de café mostrou-se um subproduto promissor para compósitos poliméricos sustentáveis, melhorando a rigidez e promovendo a cristalinidade da matriz sem comprometer a estabilidade térmica. Embora reduza a resistência à tração, a CSS oferece uma oportunidade para desenvolver materiais biodegradáveis, contribuindo para uma economia circular e sustentabilidade na indústria de compósitos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Para este projeto, optou-se por selecionar como material uma mistura comercial de PLA com amido termoplástico, TPS, produzido pela Nurel, nomeadamente o material "INZEA® F38". Este material é um biopolímero e está disponível comercialmente em dois graus distintos: um apropriado para extrusão e outro para injeção. A incorporação de cargas pode aumentar a viscosidade do material, dificultando o processamento. Por isso, considera-se a opção de misturar os dois graus, para controlar a viscosidade, garantir a fluidez adequada do material durante a extrusão e a obtenção das melhores propriedades possíveis. A tabela 1 representa algumas das propriedades relevantes do material e a ficha técnica detalhada encontra-se disponível no anexo I.

Tabela 1 - Características do biopolímero F38

Características principais	Biodegradável Compostável
Conteúdo de base biológica (%)	>70
Temperatura de fusão	155 - 170 °C
Temperatura de secagem	60 °C
Módulo de Young	2300 MPa
Deformação à rotura	20%

O filamento irá incorporar cargas de película prateada de café, fornecidas pela Delta Q. Estes resíduos serão previamente tratados antes de serem adicionados ao PLA. Com base na revisão da literatura e para otimizar os testes realizados, as cargas serão adicionadas em diferentes percentagens, nomeadamente 5%, 10% e 15%. O objetivo é obter um filamento que ofereça a resistência e a estabilidade necessárias para as aplicações pretendidas, garantindo um bom desempenho no processo de impressão 3D.

3.2 Metodologia

3.2.1 Preparação e caracterização das cargas

A película prateada de café utilizada foi fornecida pela Delta Q, tanto no formato de *pellets*, resultantes do processo interno da empresa onde o pó da película é comprimido após ser removido dos grãos, como em cascas de café, conforme demonstrado na figura 9. Para a preparação de ambos os formatos de carga, esta foi triturada e posteriormente peneirada para eliminar qualquer grão de maior dimensão, resultando num pó fino derivado da película de café.



Figura 9 - Película prateada de café a) pellets de película de café b) cascas de película de café

Em seguida, para obter melhores resultados, utilizou-se uma peneira granulométrica para separar as cargas e obter tamanhos de partículas uniformes. O dispositivo permitiu peneirar as partículas de película de café até um tamanho de 150 micrómetros, sendo este o tamanho final das partículas a serem incorporadas no filamento. Na figura 10 é possível observar o pó resultante da granulometria, para incorporação nas composições.



Figura 10 - Película de café moída a 150 micrómetros

3.2.2 Preparação das composições

Para cada composição produzida, foram preparados 3 kg de uma mistura de material F38 de extrusão com película de café previamente tratada. A incorporação da película de café começou com 5% e foi aumentada para 10% e 15%, com o objetivo de analisar o impacto da adição deste componente no comportamento do filamento. Além disso, foi preparada uma composição com 50% de cada grau de F38 virgem, para testar se a combinação das propriedades de ambos os graus poderia trazer benefícios às características do filamento. Para alcançar as composições desejadas, utilizou-se uma extrusora de duplo fuso com movimento co rotativo Leistritz AG (modelo LSM 34 6) que possibilita obter uma mistura homogénea. Uma vez que este equipamento não tem um doseador incorporado na tremonha, utilizou-se um alimentador gravimétrico, responsável por depositar as proporções desejadas de carga. A figura 11 ilustra a extrusora e o alimentador gravimétrico utilizados para realizar as misturas. Antes de iniciar a produção, ambos os equipamentos passaram por um processo de calibração. Esta etapa envolveu a medição da massa que caía durante um minuto, ajustando a velocidade de rotação dos parafusos para garantir que o débito de material correspondia à massa desejada por minuto.

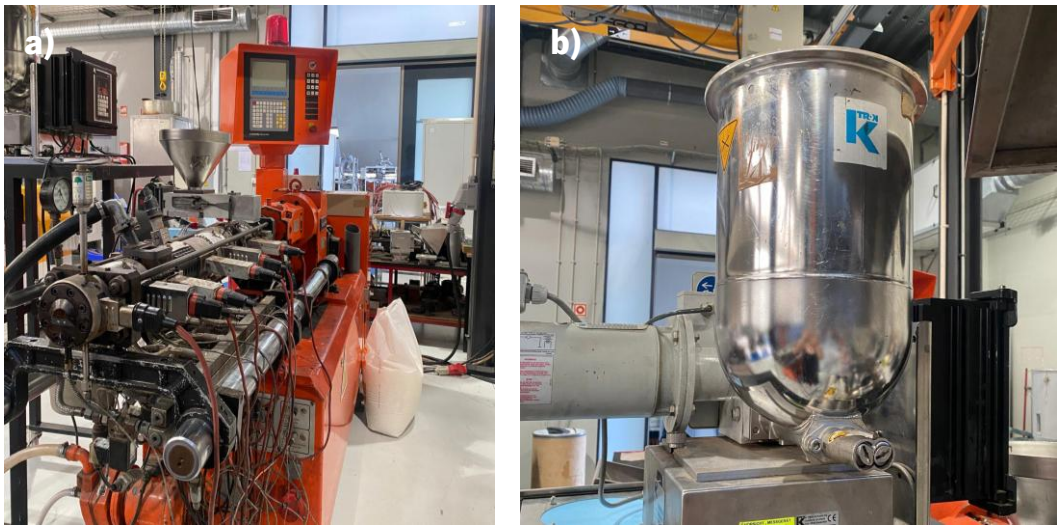


Figura 11 - Equipamentos utilizados na produção das composições a) extrusora b) alimentador gravimétrico

Antes de realizar as composições ambos os materiais, o polímero F38 e a pelicula de café, foram submetidos a um processo de secagem em estufa a 60°C, conforme especificado na ficha técnica do material. Devido à pequena dimensão das cargas e à necessidade de obter percentagens baixas, como a de 5%, optou-se por produzir um *masterbatch*. Este concentrado foi composto por 15% de película de café e 85% de polímero F38 de extrusão, permitindo assim alcançar de imediato a composição com a percentagem mais alta de carga pretendida. Para obter uma composição final com 5% e 10% de carga, a partir do masterbatch, foi realizado um processo de diluição. Para a produção de 3 kg das novas

composições, foram necessários alguns cálculos para determinar as proporções corretas de masterbatch e polímero puro a serem misturados. Com as quantidades de materiais determinadas, dá-se início ao processo de produção. As temperaturas utilizadas para a extrusão dos materiais foram entre 140°C e 160°C. O filamento obtido foi recolhido e cortado manualmente, deixado arrefecer à temperatura ambiente e por fim granulado no moinho *GRIND*. Este procedimento permitiu a redução da granulometria do material para a posterior caracterização e produção dos filamentos pretendidos. A figura 12 ilustra a composição de F38 de extrusão com 15% de película de café e a composição que mistura os graus de F38 de extrusão e injeção, obtidas após a granulação.

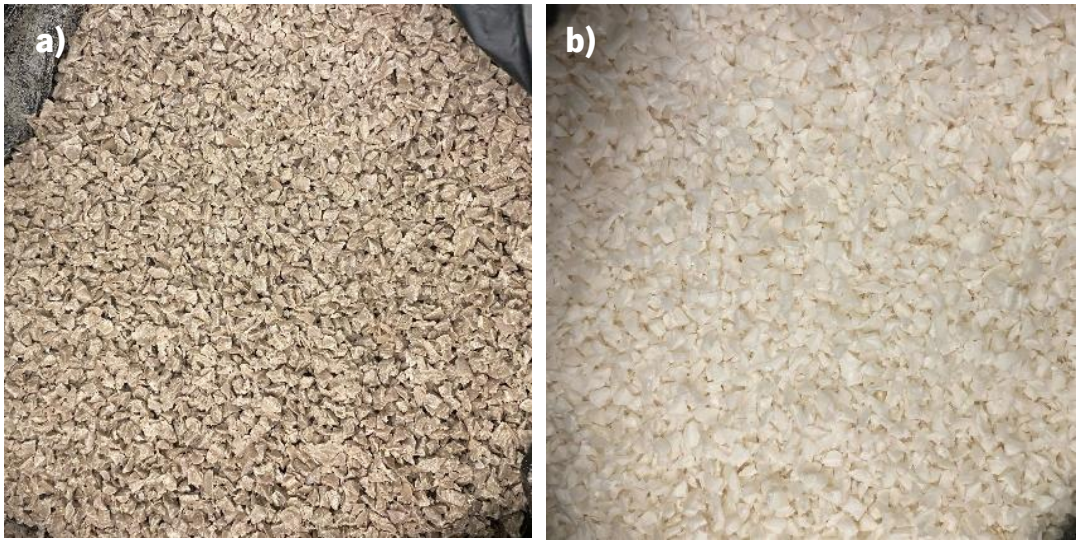


Figura 12 - Composições após granulação a) composição com 15% de carga b) mistura dos dois graus de F38

3.2.3 Produção dos filamentos

Após obter os grânulos das diferentes composições produzidas, seguiu-se a produção dos filamentos. Para isso, utilizou-se uma extrusora *3Devo* que permite produzir filamentos para impressão 3D. Para todos os filamentos produzidos definiu-se na extrusora um diâmetro de 1,75 mm. De modo a poder caracterizar o material de referência, F38, foram produzidos filamentos utilizando apenas os diferentes graus do material, assim como um filamento composto pela mistura de 50% de cada grau do material. A tabela 2 mostra os parâmetros da extrusora utilizados para os filamentos extrudidos e na figura 13 é possível observar uma bobine com o filamento de F38 com incorporação de 10% de carga de película de café, obtido através do equipamento.

Tabela 2 - Parâmetros de Extrusão dos filamentos

Composição	**Velocidade de rotação do parafuso da extrusora (rpm)**	**Gama de temperaturas (°C)**
F38 Extrusão	4,7	170°C - 185°C - 190°C - 170°C
F38 Injeção	2,5	170°C - 190°C - 185°C - 167°C
50% F38 Extrusão 50% F38 Injeção	2,5	170°C - 190°C - 185°C - 167°C
95% F38 5% Carga	2,8	174°C - 190°C – 182°C – 164°C
90% F38 10% Carga	2,0	180°C – 190°C – 170°C – 160°C
85% F38 15% Carga	2,8	174°C – 190°C – 182°C – 164°C

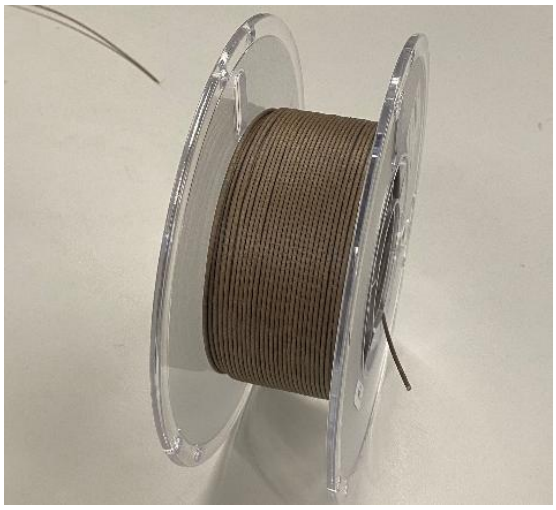


Figura 13 - Filamento de F38 com 10% de carga

Durante o processamento, a obtenção dos diferentes filamentos foi dificultada devido às variações do diâmetro, sendo este muito inconstante e difícil de estabilizar. À medida que a extrusora enrolava o material na bobine o perímetro que o filamento tem a percorrer aumentava, sendo a velocidade de extrusão constante, o diâmetro do filamento tende a sofrer variações. Dado isto, optou-se por enrolar o filamento na bobine apenas após a extrusão de todo o seu comprimento. Apesar de esta solução ter melhorado significativamente as diferenças de diâmetro, dada a instabilidade do material estas

permaneceram em certas partes, como representado na figura 14, no filamento de F38 com 5% de carga de película de café.



Figura 14 - Variações no diâmetro do filamento

De modo a garantir que o diâmetro dos filamentos está dentro da gama de valores pretendida, foram realizadas medições ao longo do filamento, espaçadas a cada 50 cm, num total de 60 medições para cada filamento, e obteve-se a média do diâmetro para cada filamento, apresentada na tabela 3.

Tabela 3 - Diâmetro médio dos filamentos

Composição	**Diâmetro médio do filamento (mm)**	**Desvio padrão**
100% F38 Extrusão 0% Carga	1,67	0,10
100% F38 Injeção 0% Carga	1,70	0,07
50% F38 Injeção 50% F38 Extrusão	1,69	0,18
95% F38 5% Carga	1,69	0,07
80% F38 10% Carga	1,71	0,07
85% F38 15% Carga	1,72	0,07

3.2.4 Impressão dos provetes

Com o objetivo de avaliar as propriedades mecânicas dos materiais e verificar a viabilidade dos filamentos para impressão, foram impressos provetes através de *Fused Filament Fabrication*. Antes do processo de impressão, foi necessário desenhar os provetes utilizando o software *SolidWorks,* através de modelos 3D que foram posteriormente transferidos para o software *ideaMaker*. Para otimizar o desempenho, os provetes foram impressos em quatro orientações (0°, 90°, 45° e -45°), com três camadas sucessivas em cada direção, com uma espessura de 0,2 mm por camada. Além disso, foram utilizadas 3 linhas de *shell* como estrutura de base, para assegurar a estabilidade da impressão durante o processo. A figura 15 ilustra os provetes projetados para impressão e as suas principais dimensões.

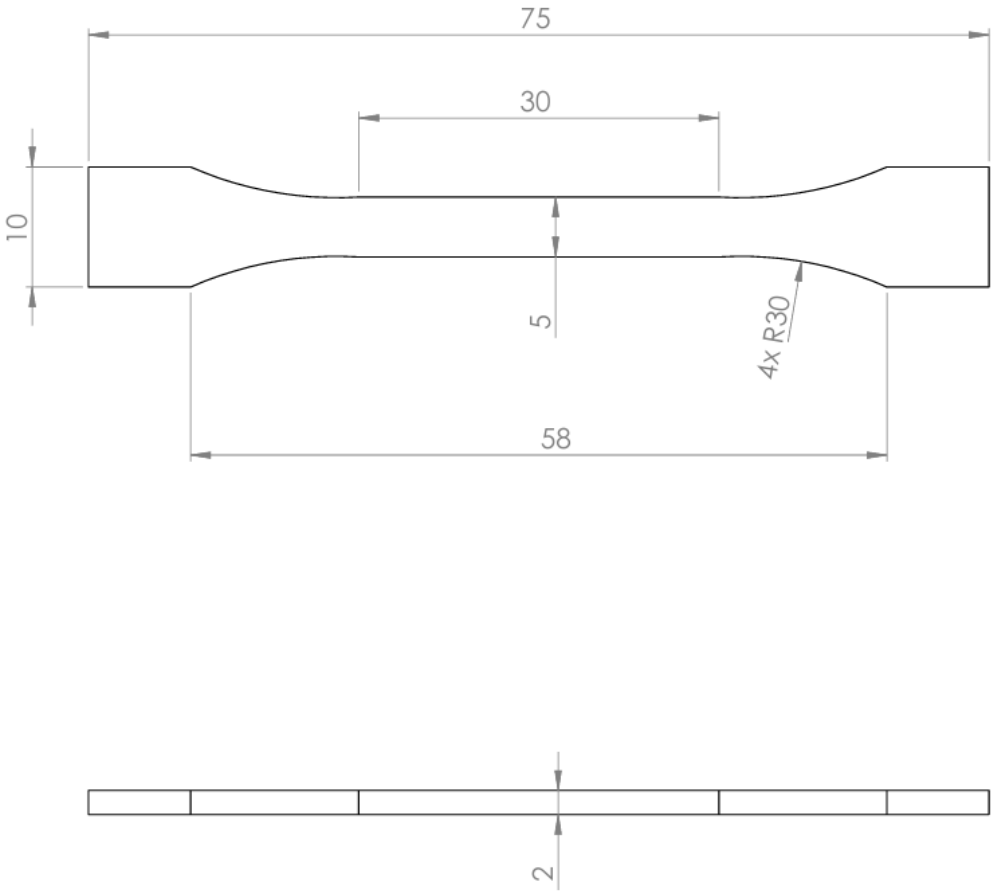


Figura 15 - Provetes para impressão 3D por FFF

No software *ideaMaker*, foram definidos os parâmetros de impressão, incluindo o posicionamento das peças, espessura das camadas, densidade de preenchimento, temperatura de extrusão, velocidade de impressão, entre outros. O arquivo STL projetado foi então transferido do *ideaMaker* para a impressora,

e após a calibração da máquina, iniciou-se o processo de impressão. Utilizou-se uma impressora 3D *Raise Pro2*, com um bico de latão de 0,4 mm de diâmetro.

Os parâmetros utilizados foram alterados até conseguir obter provetes com condições adequadas. Para avaliar o efeito da temperatura no desempenho dos provetes, definiram-se os restantes parâmetros e foram impressos provetes para as temperaturas de 180°C, 200°C e 220°C. Na tabela 4 estão representados os restantes parâmetros utilizados para a impressão dos provetes.

Tabela 4 - Parâmetros de impressão dos provetes

Percentagem de infill (%)	100
Velocidade de infill (m/s)	60
Temperatura da base de impressão (°C)	60
Espessura da camada (mm)	0,2
Largura da *shell* (mm)	1,2

Para cada uma das diferentes composições, foram produzidos 10 provetes a cada temperatura. Na figura 16 está representado um provetes obtido através do processo de impressão.



Figura 16 - Provetes impressos com o filamento de F38 de extrusão

3.2.5 Injeção de provetes

Foram injetados provetes com as mesmas dimensões dos provetes impressos, de forma a permitir a comparação entre os dois processos de fabricação. Os provetes injetados foram produzidos com os mesmos materiais usados na impressão, com os polímeros de referência, F38 de extrusão e injeção, e com as composições com 5%, 10% e 15% de carga. Na figura 17 estão ilustrados alguns dos provetes obtidos através deste método de processamento. As temperaturas utilizadas no processo de injeção foram de 150°C, 160°C, 170°C, 180°C e 190°C.

É de notar que, no processo de impressão 3D por FFF, os provetes terão uma área de preenchimento menor, com vazios internos, comparativamente com os provetes produzidos por moldação por injeção reduzindo assim a área de secção transversal resistente aos esforços mecânicos. No entanto, como não é possível determinar com precisão a área efetiva dos provetes impressos, será considerada a mesma área para todos os provetes ao avaliar a tensão, que é dada pela força dividida pela área. Desta forma, será possível comparar os valores de tensão dos provetes injetados e impressos e avaliar a influência do método de processamento nas propriedades mecânicas das peças finais.



Figura 17 - Provetes impressos com o filamento com 5% de CSS

3.2.6 Caracterização dos materiais

Os materiais foram submetidos a uma série de testes para determinar as suas propriedades, onde o polímero F38 virgem servirá como referência para avaliar os resultados obtidos nos ensaios realizados às composições produzidas. Foram realizados ensaios de caracterização térmica, reológica e mecânica.

3.2.6.1 Caracterização térmica

DSC (Calorimetria Diferencial de Varrimento)

Foram conduzidos ensaios de DSC para determinar a temperatura de fusão (Tf) do polímero. Este ensaio será importante na definição da temperatura mínima de impressão do filamento, já que se esta temperatura estiver muito abaixo da temperatura de fusão, o material pode não fundir e fluir de forma adequada através do bico de impressão.

Os ensaios foram realizados no material F38 para ambos os graus e na sua mistura. Foram também realizados nas composições com 5% e 15% de carga, a menor e maior percentagem de carga utilizadas, respetivamente, com o objetivo de observar a influência das cargas nos comportamentos térmicos do material e a sua influência na temperatura de fusão. Para tal, foram utilizados grânulos, e colocados no cadinho para análise, após terem sido previamente extrudidos e granulados. Realizou-se um varrimento em temperatura entre os 20°C e os 180°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Seguiu-se a norma ASTM E1356, e utilizou-se o equipamento *Netzsch DSC 200 F3 Maia*.

TGA (Testes termogravimétricos)

A análise termogravimétrica permite medir a perda de peso em função da temperatura, fornecendo as temperaturas de degradação, essenciais para definir intervalos de temperatura seguros durante o processamento. Foram realizados ensaios para determinar a temperatura de degradação das cargas e avaliar se estas podem ser processadas sem risco de degradação, assim como aos compósitos para identificar as temperaturas máximas de impressão, assegurando que o material não se degrada durante o processo. Foi utilizado o equipamento TGA500 em condições controladas de atmosfera de nitrogênio. Os testes foram conduzidos dentro de uma faixa de temperatura entre 40°C e 600°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, seguida de um arrefecimento da amostra até aos 20°C. Estes ensaios foram conduzidos com o objetivo de identificar as temperaturas de degradação dos materiais, estabelecer limites térmicos para sua aplicação e entender de que forma a percentagem de carga afeta a degradação do material.

3.2.6.2 Caracterização reológica

Ensaios de MFI (Melt Flow Index)

Foram realizados testes de índice de fluidez utilizando o equipamento *Davantest* em ambos os graus de F38, tanto de injeção quanto de extrusão, sob condições de temperatura ambiente e após secagem em estufa a 60°C, para avaliar o efeito da humidade. Considerando que a temperatura de fusão do material

F38 varia entre 140°C e 155°C, os ensaios foram iniciados a 180°C (acima da temperatura de fusão). Também foram realizados testes com as diferentes composições produzidas, incluindo a mistura de 50% de cada grau de F38 e as composições com 5%, 10% e 15% de película de café. Todos estes ensaios decorreram após a secagem do material na estufa a 60°C durante 4 horas. Para estes ensaios, utilizaram-se temperaturas de 180°C a 220°C de modo a compreender as temperaturas de processamento no processo de impressão.

Todos os testes foram conduzidos utilizando um peso de 2,16 kg e realizados em intervalos de 10 graus, permitindo observar o efeito da temperatura na viscosidade do polímero. Quando o pistão atingiu a primeira marca de referência do equipamento, foi contabilizado o tempo entre cada recolha de amostras até atingir a segunda marca de referência. Posteriormente, estas amostras foram pesadas numa balança analítica Mettler Toledo X603S. No caso do grau de injeção, devido à elevada fluidez do material, não foi possível recolher amostras em intervalos de tempo específicos. Assim, o tempo necessário para o material deslocar-se entre duas marcas de referência foi registado, permitindo a recolha e pesagem do material correspondente. Cada ensaio foi repetido três vezes a cada temperatura, permitindo calcular a média da massa das amostras. Assim, foi possível determinar o valor do MFI para cada temperatura.

O objetivo destes ensaios é avaliar a viscosidade do material através dos valores de MFI. Através da comparação dos materiais de referência e sua mistura, é possível observar como a combinação dos dois graus (injeção e extrusão) pode afetar as propriedades reológicas do material e permite perceber se, no futuro, a adição de uma fração de material de injeção ao de extrusão poderá revelar-se uma solução promissora. No caso dos ensaios realizados com as composições produzidas, estes possibilitam uma análise do impacto das partículas de pelicula de café no comportamento reológico do material.

3.2.6.3 Caracterização mecânica

Foram realizados ensaios de tração tanto nos provetes injetados como nos provetes impressos por FFF, com o objetivo de comparar as propriedades mecânicas de ambos os processos e deste modo avaliar as diferenças de resistência entre os provetes injetados e impressos. Para além disso, visa-se também analisar a resistência à tração e a adesão entre as diferentes camadas nos provetes impressos, um fator crucial na fabricação de peças impressas. Os ensaios de tração foram realizados no equipamento *Instron* 5969, à temperatura ambiente, com uma velocidade de 10 mm/min. Foram também ensaiados provetes a 1 mm/min para verificar se a velocidade do ensaio interferia com os resultados, mas para efeitos de comparação, será considerada a velocidade de 10 mm/min dado que foi utilizada para todos os conjuntos de condições dos provetes. Realizaram-se ensaios tanto nos provetes impressos com o

material F38 de extrusão, como nos provetes com 5%, 10% e 15% de partículas de pelicula de café. Desta forma, foi possível comparar o efeito da temperatura de impressão nas propriedades mecânicas, a influência da percentagem de carga de café, e a resistência dos provetes impressos em comparação aos provetes produzidos por injeção.

3.2.7 Microscopia

Como último passo da parte experimental, foi realizada uma observação dos provetes impressos e injetados com a lupa Leica, com o objetivo de obter imagens ampliadas de zonas de interesse. Devido ao grande número de amostras, foram selecionados apenas um provete não tracionado e um tracionado por cada composição e temperatura, testada nos ensaios mecânicos, que melhor permitissem observar a secção transversal. Foram obtidas várias imagens ampliadas das superfícies de fratura e dos cortes transversais, permitindo avaliar o impacto estrutural dos ensaios, particularmente em relação à ligação, entrelaçamento e adesão das camadas de filamento. A ampliação foi realizada com vista de cima utilizando a objetiva x2 e em secção transversal com ampliação x3.2, possibilitando uma análise dos mecanismos de falha.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização térmica

DSC (Calorimetria Diferencial de Varrimento)

Foram realizados ensaios de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) para os diferentes graus de F38 e para as composições previamente produzidas. Na Figura 18, observa-se os resultados dos ensaios de para os dois graus do F38, de extrusão e injeção, bem como para a mistura com 50% de cada. As curvas ilustram a variação do fluxo de calor em relação à temperatura enquanto o material é submetido a um ciclo térmico controlado, permitindo identificar as temperaturas de transição vítrea (Tg) e de fusão (Tf) do material.

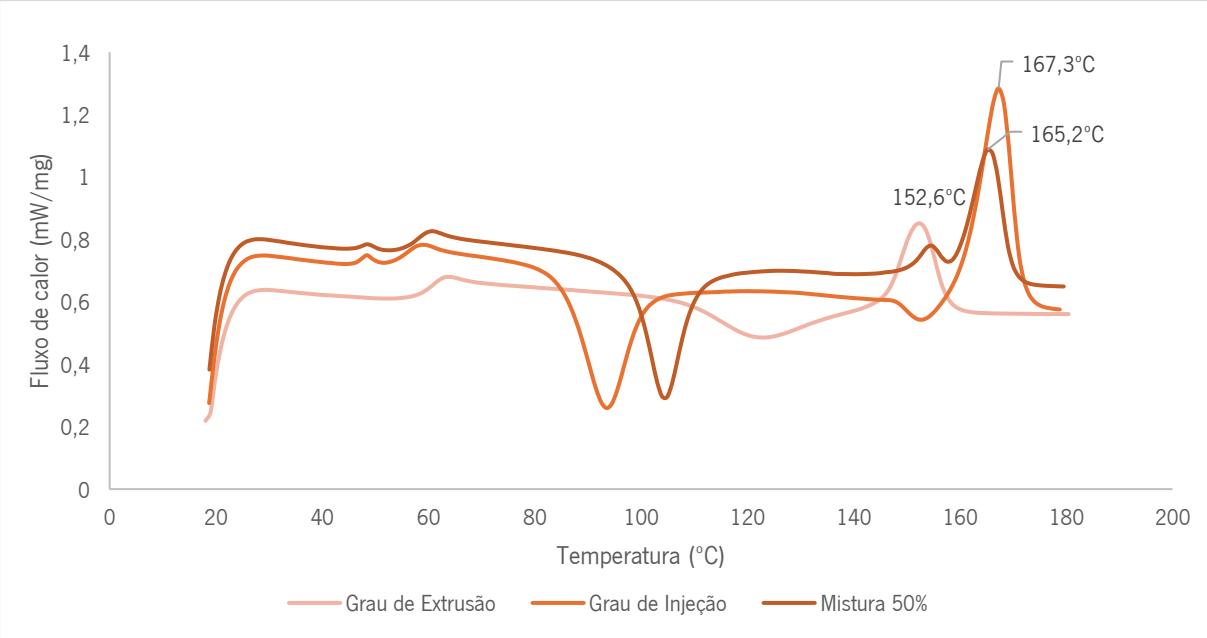


Figura 18 - Ensaio DSC F38 de extrusão, injeção e mistura de ambos

A temperatura de fusão para o grau de extrusão é mais baixa, registando-se um pico a 152,6°C, enquanto para o grau de injeção apresenta uma temperatura de fusão mais elevada, com um pico a 167,3°C. A mistura com 50% de cada grau tem uma temperatura de fusão intermédia, situada a 165,2°C. A mistura dos dois graus resulta na combinação das características de ambos, o que poderá ser vantajoso caso, no futuro, exista a necessidade de integrar uma determinada percentagem do grau de injeção nas composições para ajustar as suas propriedades.

Na Figura 19, apresentam-se os resultados dos ensaios de DSC para o material F38 de extrusão, assim como as composições com 5% e 15% de carga.

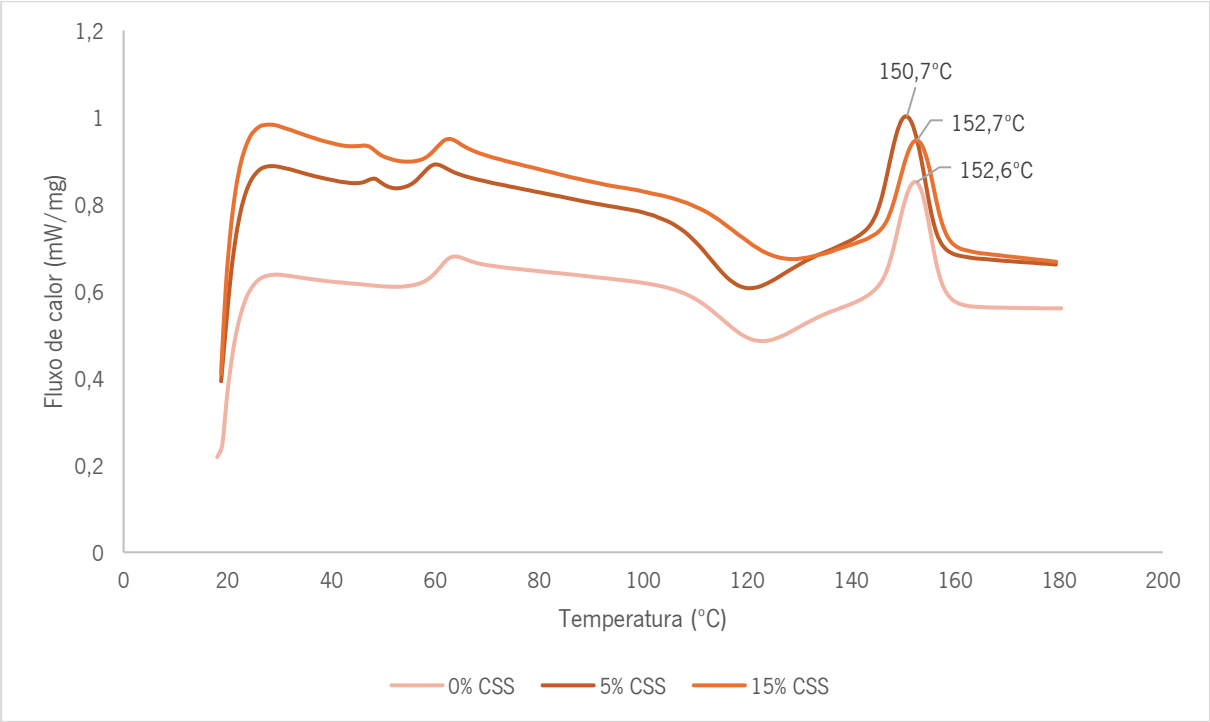


Figura 19 - DSC do F38 de extrusão e das composições com 5% e 15% de carga

A adição de carga ao PLA pode influenciar a temperatura de fusão, uma vez que as partículas de carga podem interagir com a matriz polimérica, interferindo assim na mobilidade das cadeias poliméricas. No entanto, os resultados mostraram que, tanto para 5% como para 15% de carga de casca de café, não houve um impacto significativo nas temperaturas de fusão, mantendo-se a temperaturas semelhantes à temperatura de fusão do polímero virgem. Supõe-se assim que o comportamento térmico das composições com carga durante o processamento será semelhante ao do PLA sem adição de partículas de café. A área do pico de fusão também não apresentou grandes variações com o aumento da percentagem de carga, o que indica que a quantidade de energia necessária para fundir o material permaneceu estável. Observam-se pequenas variações nas curvas antes do pico de fusão, possivelmente relacionadas à transição vítrea (Tg) do material. A similaridade entre os picos de fusão nas amostras indica que a adição de carga não teve um impacto significativo no processo de fusão do polímero.

TGA (Testes termogravimétricos)

Os ensaios de TGA foram conduzidos com o objetivo de determinar a estabilidade térmica dos materiais durante o processamento, permitindo obter as suas temperaturas de degradação. Foram analisados o material F38, tanto para extrusão como para injeção, bem como a película de café individualmente e as composições produzidas com a incorporação de carga.

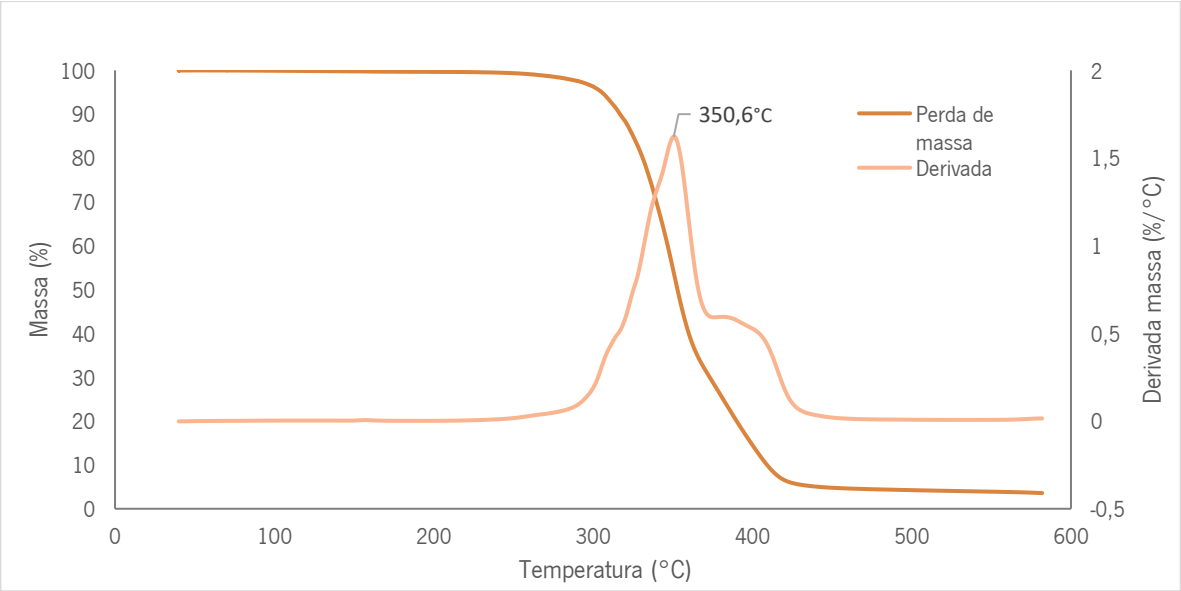


Figura 20 - TGA ao F38 de extrusão

A Figura 20 ilustra as curvas de perda de massa e da sua derivada em função da temperatura, no ensaio realizado ao polímero F38 de extrusão. Ao analisar o gráfico, é possível identificar dois picos de degradação, sendo o primeiro mais evidente aos 350,6°C.

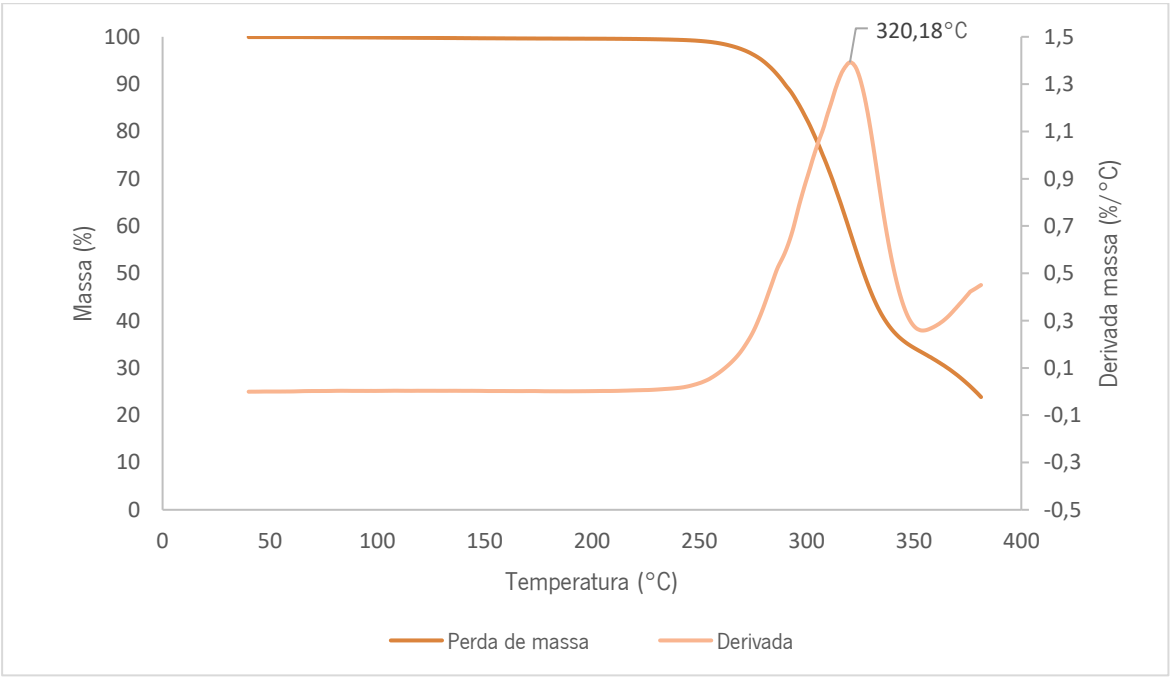


Figura 21 - TGA ao F38 de injeção

Para o grau de injeção, cujo gráfico está ilustrado na figura 21, observa-se um pico de degradação aos 320,18°C, é de notar que há um lapso neste ensaio que foi realizado apenas até aos 400°C enquanto os outros ensaios foram conduzidos até aos 600°C. A perda de massa significativa iniciou-se por volta dos 300°C em ambos os materiais. A faixa de temperaturas utilizadas na impressão dos materiais é

segura para ambos os graus, já que estão bastante abaixo dos picos de degradação. Apesar de o grau de extrusão poder ser mais estável a altas temperaturas, com uma degradação que ocorre a 350,6°C, a diferença não é muito significativa.

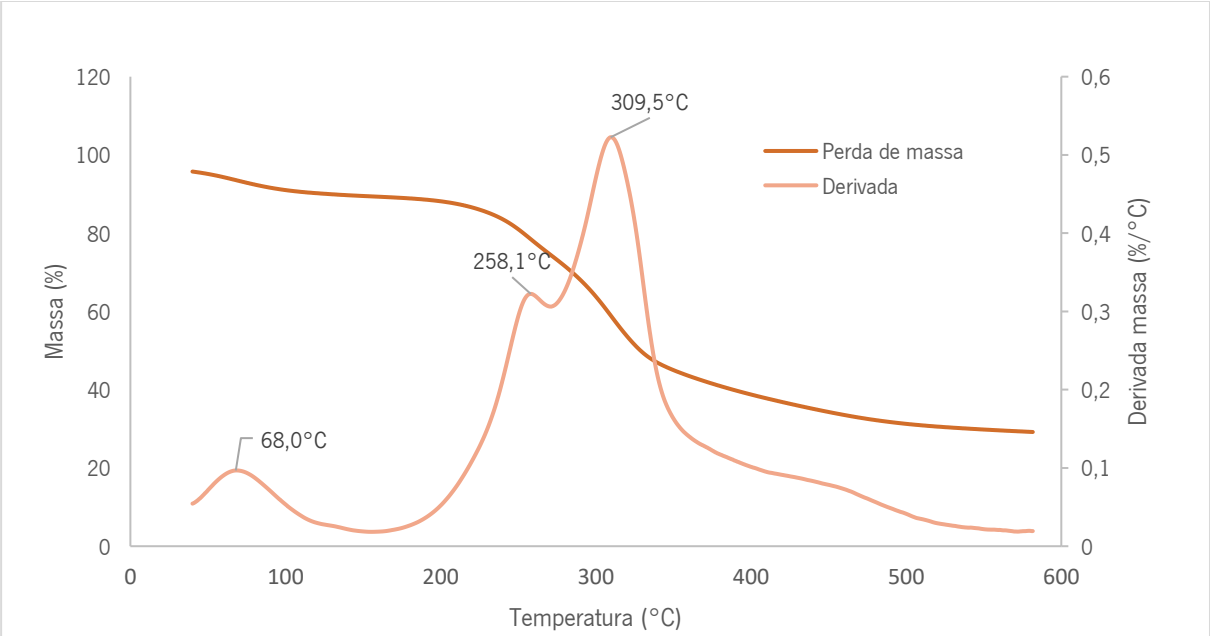


Figura 22 - TGA da película prateada de café

O ensaio de TGA da película prateada de café, apresentado no gráfico da figura 22, mostra a perda de massa e a sua derivada em função da temperatura, onde é possível identificar três principais picos de degradação térmica. O primeiro pico ocorre por volta dos 68°C e o segundo pico a 258,1°C, que representam o início da degradação da carga. O terceiro pico, a 309,5°C, marca uma maior perda de massa. Os resultados mostram que a carga possui uma estrutura com componentes de diferentes estabilidades térmicas. A análise dos três picos de degradação está de acordo com a literatura sobre a película prateada de café. O primeiro pico é característico da perda de componentes de baixo peso molecular. O segundo e terceiro pico correspondem à decomposição dos componentes orgânicos principais do material.

Em seguida, foram realizados ensaios às composições com incorporação de película prateada de café, representados nas figuras 23, 24 e 25.

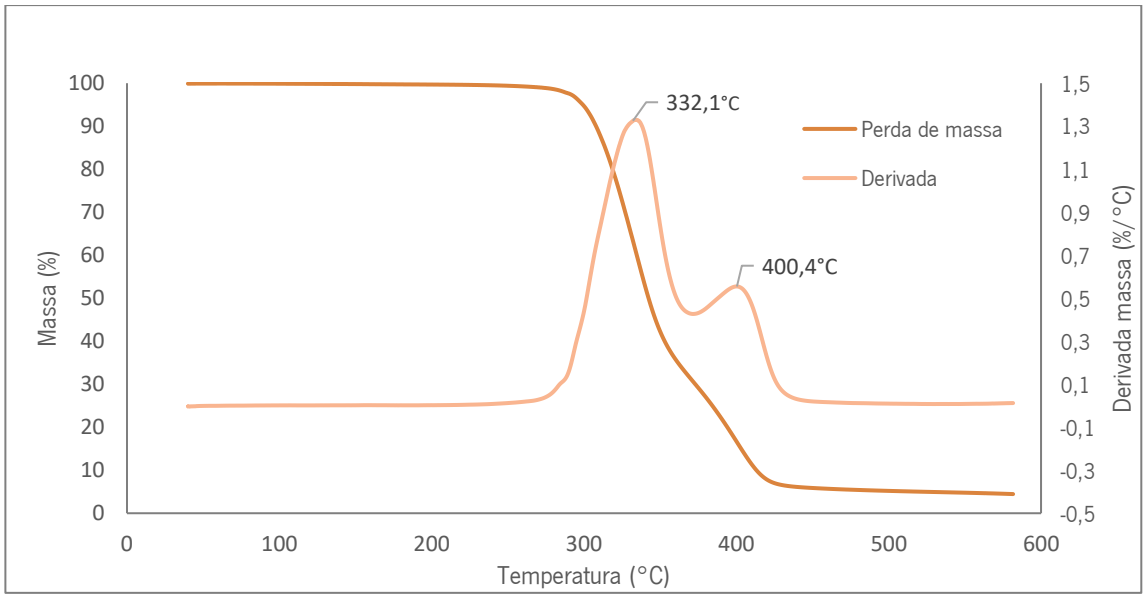


Figura 23 - TGA ao F38 de extrusão com 5% de CSS

Nos ensaios ao material com 5% de carga, o primeiro pico de degradação ocorreu a 332,1°C e o segundo a 400,4°C, mostrando uma leve redução na temperatura inicial de degradação, em comparação ao material sem qualquer adição de carga.

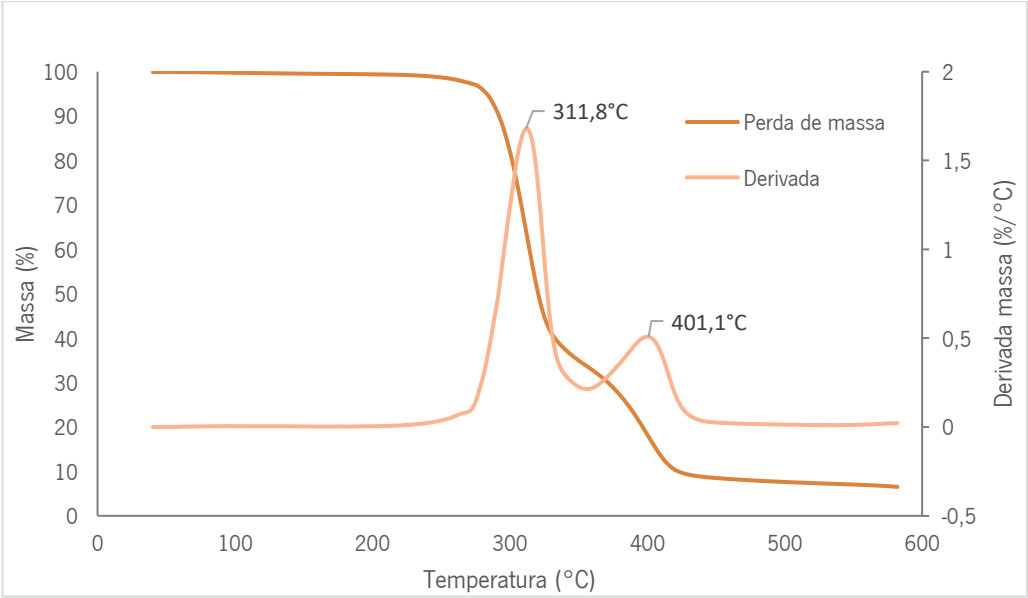


Figura 24 - TGA ao F38 de extrusão com 10% de CSS

Com 10% de carga, o primeiro pico foi registado a 311,8°C e o segundo a 401,1°C, evidenciando novamente a diminuição na temperatura de degradação.

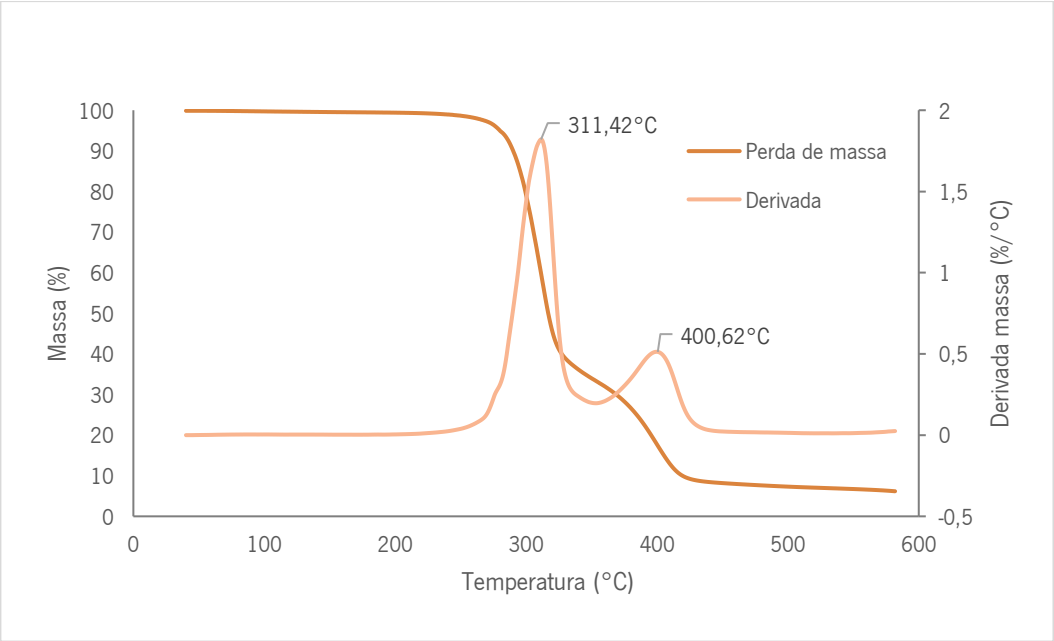


Figura 25 - TGA ao F38 de extrusão com 15% de CSS

Com 15% de carga, os picos de degradação ocorreram a 311,4°C e 400,62°C, mostrando um comportamento térmico muito semelhante ao observado com 10% de carga.

Os resultados destes ensaios indicam que a temperatura de processamento durante a impressão pode ser aumentada até próximo dos limites de degradação sem comprometer a integridade do material. Com o aumento da percentagem de carga nas composições, foi observada uma tendência de redução na temperatura de degradação. Isto deve-se ao facto de a película de café ter uma menor estabilidade térmica em comparação com o PLA, iniciando a sua degradação a temperaturas mais baixas. Assim, à medida que a percentagem de carga aumenta, a temperatura de degradação do material diminui. Observam-se ainda múltiplos picos de degradação, refletindo a degradação de componentes distintos da casca de café, como celulose e lignina, numa primeira fase, e da matriz polimérica numa segunda fase [21].

4.2 Caracterização reológica

Ensaios de MFI (*Melt Flow Index*)

Os ensaios de *Melt Flow Index* (MFI) foram realizados ao polímero F38, tanto ao grau de injeção como ao de extrusão de modo a permitir analisar a influência da humidade no material, para ambos os graus. Para tal, foram realizados testes com o material seco em estufa a 60°C durante 4 horas e com o material não seco. Este último foi exposto à temperatura ambiente, numa atmosfera não controlada, o que significa que o polímero pode ter absorvido a humidade presente no ar no momento em que foi exposto. O material que não foi seco deve apresentar um MFI mais elevado do que o material seco, devido à presença de humidade que irá atuar como plastificante. A água presente no polímero aumenta a mobilidade das cadeias poliméricas e promove a separação das partículas de PLA, resultando em cadeias mais pequenas e menos viscosas. Com a redução da viscosidade, o fluxo do material torna-se mais fácil, o que se reflete no aumento do MFI [22].

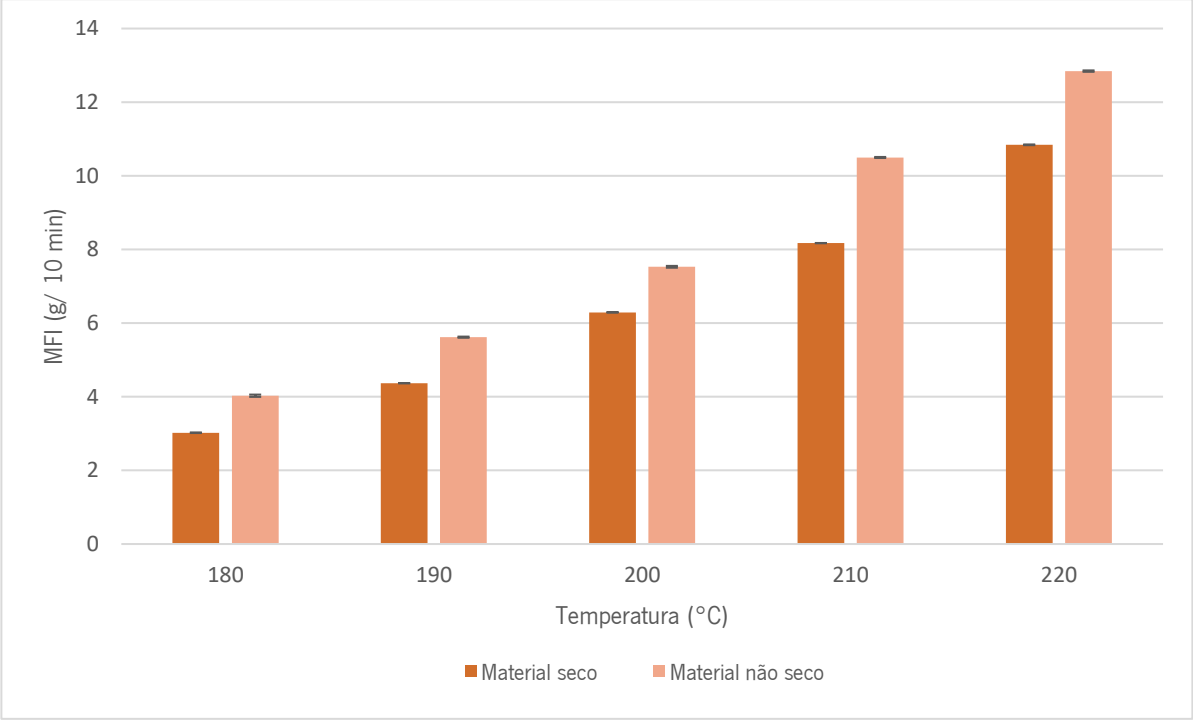


Figura 26 - MFI do F38 de extrusão seco e não seco

Nos ensaios realizados para o grau de extrusão, o material seco apresentou um MFI inferior ao do material não seco, confirmando o efeito plastificante da humidade. Os resultados, representados na figura 26, mostram também um aumento progressivo do MFI com o aumento da temperatura visto que o aumento da temperatura reduz a viscosidade do material, facilitando o seu fluxo.

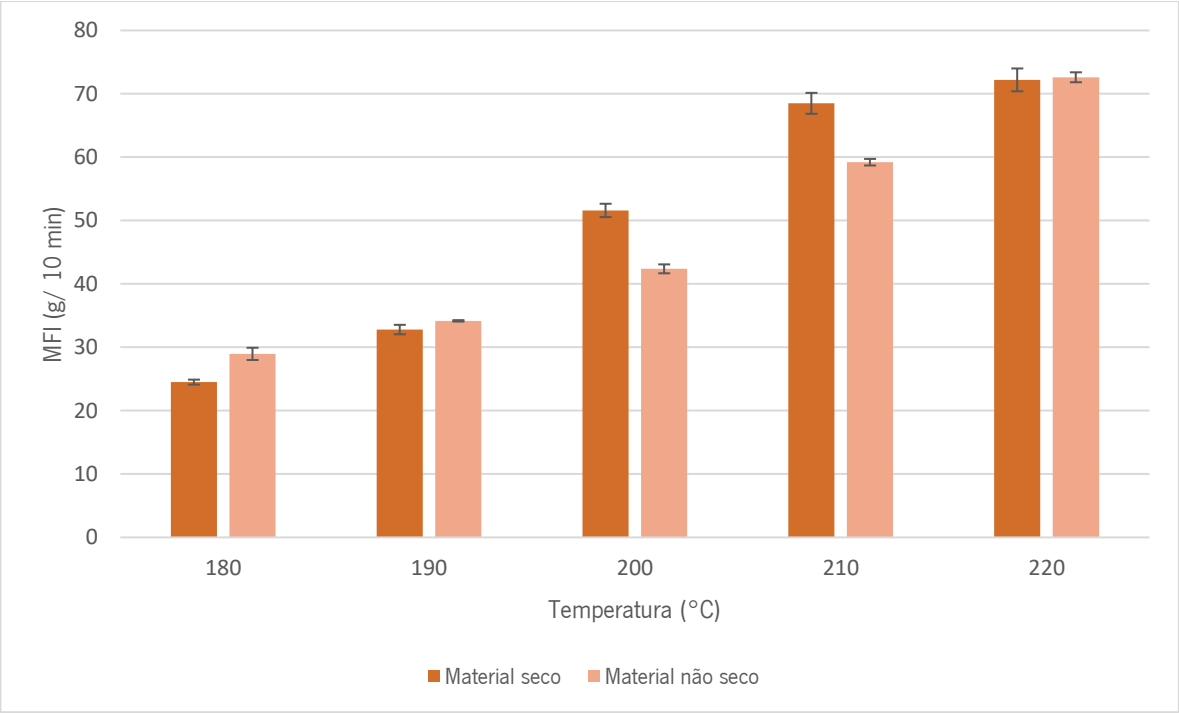


Figura 27 - MFI do F38 de injeção seco e não seco

Relativamente ao grau de injeção, tanto o material seco quanto o húmido apresentaram um aumento do MFI à medida que a temperatura aumentava. No entanto, como se observa na figura 27, foi registado um comportamento inesperado em determinadas temperaturas, onde o MFI do material seco superou o do material húmido, contradizendo as tendências observadas nos outros ensaios. Este comportamento foi identificado nas últimas três temperaturas testadas, com valores de MFI elevados. Como estamos a lidar com valores altos de MFI, há uma certa dificuldade na precisão das medições, e pequenos erros durante os ensaios podem introduzir variações nos resultados, o que pode provocar discrepâncias como as observadas.

Os resultados obtidos nos ensaios realizados ao material seco na estufa permitiram comparar os diferentes graus de F38, injeção e extrusão, entre 170°C e 220°C. O grau de extrusão apresentou valores de MFI entre 3 e 10,2 g/10min, enquanto o grau de injeção exibiu valores significativamente mais elevados, entre 24,5 e 72,2 g/10min, refletindo a menor viscosidade característica dos materiais para injeção. Foi também testada a mistura composta por 50% de cada grau de F38. Os resultados dessa mistura situaram-se entre 11 e 31,3 g/10min, refletindo um comportamento intermediário entre os seus componentes ilustrado na Figura 28. A escolha de misturar os dois graus tem como objetivo explorar uma possível solução futura, onde a adição de material de injeção ao de extrusão pode permitir otimizar algumas propriedades, como a difusão molecular, mantendo ao mesmo tempo boas características de processamento para extrusão. Uma proporção controlada pode resultar num material com um equilíbrio

adequado entre viscosidade e fluidez, facilitando a produção sem comprometer as propriedades mecânicas.

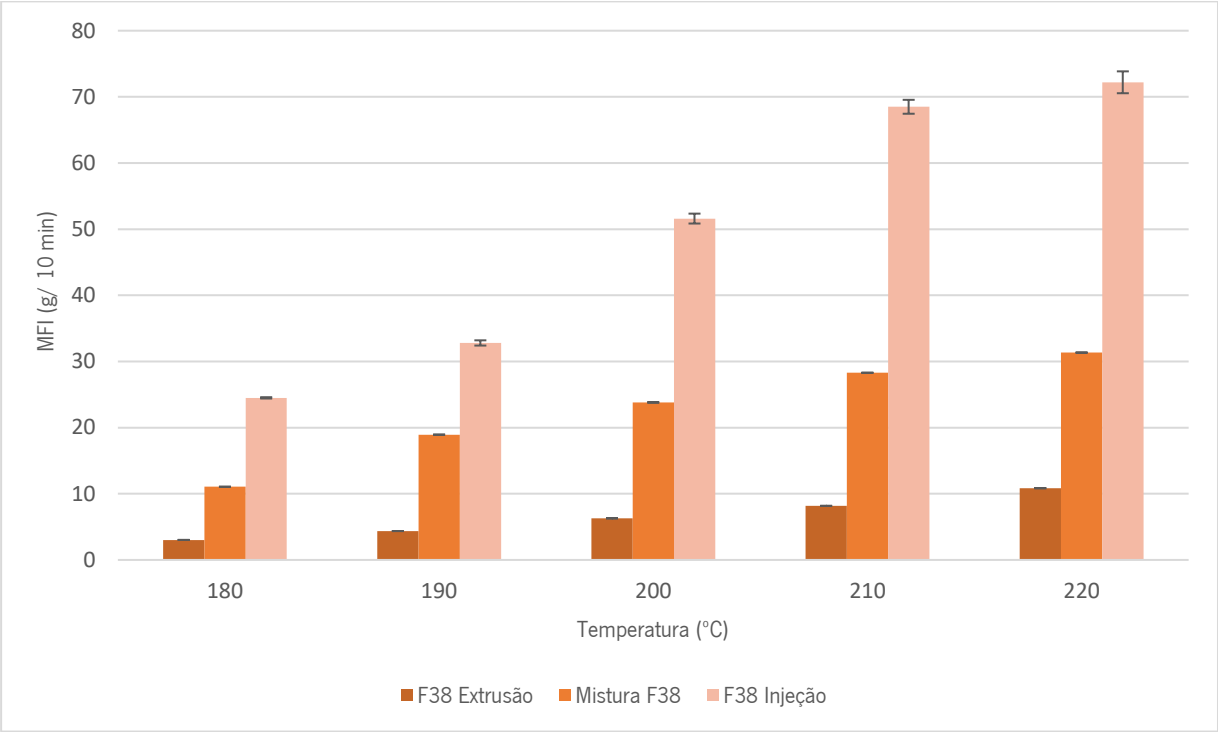


Figura 28 - MFI dos graus de injeção, extrusão e mistura de ambos

Relativamente ao MFI das composições com 5%, 10% e 15% de carga, o gráfico da Figura 29 ilustra os resultados obtidos. Para todos os ensaios, as temperaturas utilizadas variaram entre 180°C e 220°C, sendo estes realizados em intervalos de 10°C. Verificou-se que, para 5% de película de café, os valores de MFI variaram entre 4,3 e 24,4 g/10min; para 10% de carga, o MFI foi entre 4,9 e 25,3 g/10min; e para a composição com 15% de carga, os valores situaram-se entre 5,8 e 26,3 g/10min. Para todos os ensaios, os valores de MFI aumentaram com a temperatura. No entanto, esperava-se observar uma diminuição progressiva do MFI com o aumento da percentagem de carga. A adição de película de café, tende a aumentar a viscosidade do polímero, dado que as partículas interagem com as cadeias poliméricas e restringem o seu movimento. Este efeito, em teoria, intensifica-se com o aumento da carga, resultando numa maior viscosidade e, consequentemente, numa diminuição do MFI.

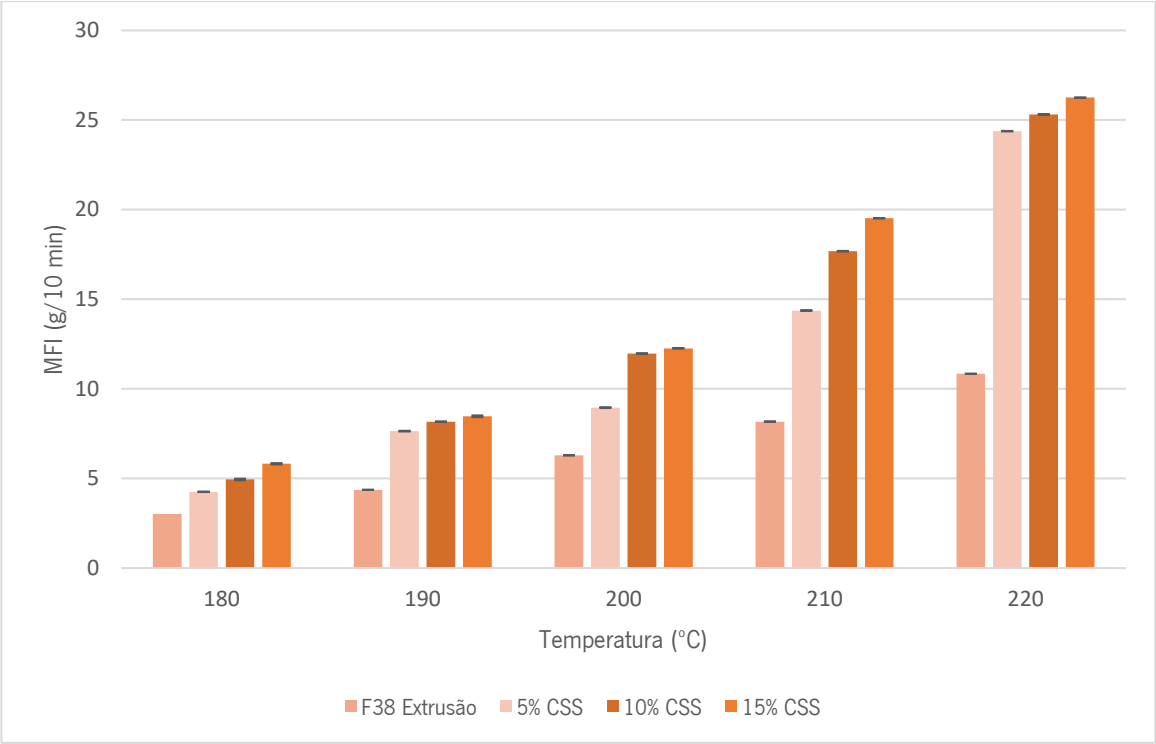


Figura 29 - MFI do F38 de extrusão e das composições com CSS

Os resultados obtidos mostraram um comportamento oposto ao esperado, com o aumento do MFI à medida que a percentagem de carga aumentava. Este comportamento inesperado pode ser explicado por alguns fatores relacionados com componentes presentes na casca de café, que podem estar a atuar como plastificantes, aumentando a mobilidade das cadeias poliméricas e, consequentemente, o MFI [23]. Para além disso, a presença de óleos naturais do café pode funcionar como lubrificantes internos, facilitando o fluxo do material e diminuindo a viscosidade. Outro possível fator é a cisão molecular, onde a adição de partículas pode estar a reduzir o tamanho das cadeias poliméricas, tornando o material menos viscoso do que o esperado. Sendo assim, as características da película de café podem estar a desempenhar um papel crucial no comportamento do polímero, levando a um resultado diferente do previsto.

4.3 Caracterização mecânica

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios de tração realizados nos provetes fabricados por moldação por injeção e impressão 3D. Será realizada uma análise comparativa do desempenho mecânico dos provetes produzidos por impressão 3D, que apresentam uma menor área preenchida e possível presença de vazios, e os provetes produzidos por moldação por injeção, mais homogéneos e densos.

Os ensaios de tração foram realizados para as composições com 5%, 10% e 15% de carga, além do material F38 nos grau de extrusão. Para cada material e temperatura de impressão, foram obtidas as curvas de tensão em função da deformação, presentes no anexo II através de uma representação gráfica. Estas curvas exibem um comportamento dúctil, com uma fase inicial que evidencia o comportamento elástico até ao ponto de tensão máxima. Após este ponto, segue-se a fase plástica, que reflete a resistência à tração até alcançar a rutura e a deformação máxima. A partir das curvas foram obtidos dois parâmetros principais: a tensão máxima e o módulo de Young. A tensão máxima representa o valor mais alto de tensão suportado pelo material antes da rutura, enquanto o módulo de Young, que quantifica a rigidez do material, é determinado a partir do declive da região linear da curva tensão-deformação. A variação do módulo com o aumento da percentagem de carga adicionada permite avaliar o impacto das partículas de película prateada de café na rigidez do material.

De modo a garantir uma maior precisão nos resultados, foram rejeitadas as curvas de tensão-deformação que se afastavam da tendência geral das restantes. Através da figura 30 e 31, é possível comparar as curvas de tração dos provetes produzidos por moldação por injeção com os provetes impressos do mesmo material, F38 de extrusão, ensaiados a 10 mm/min.

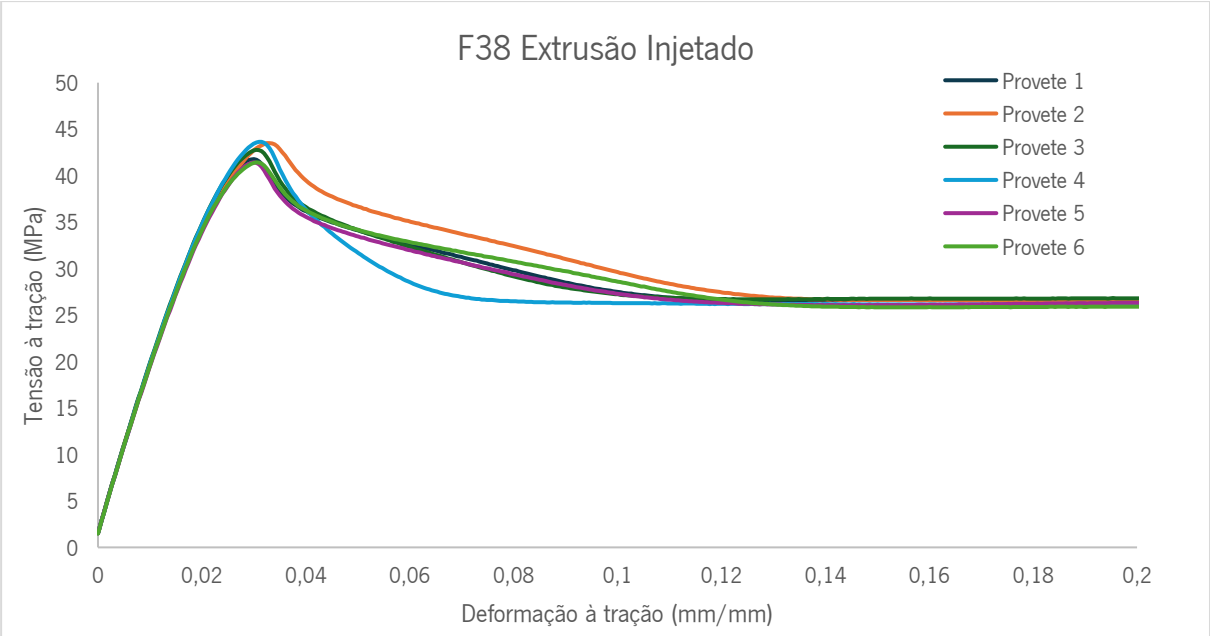


Figura 30 - Curva de tensão-deformação do F38 de extrusão injetado

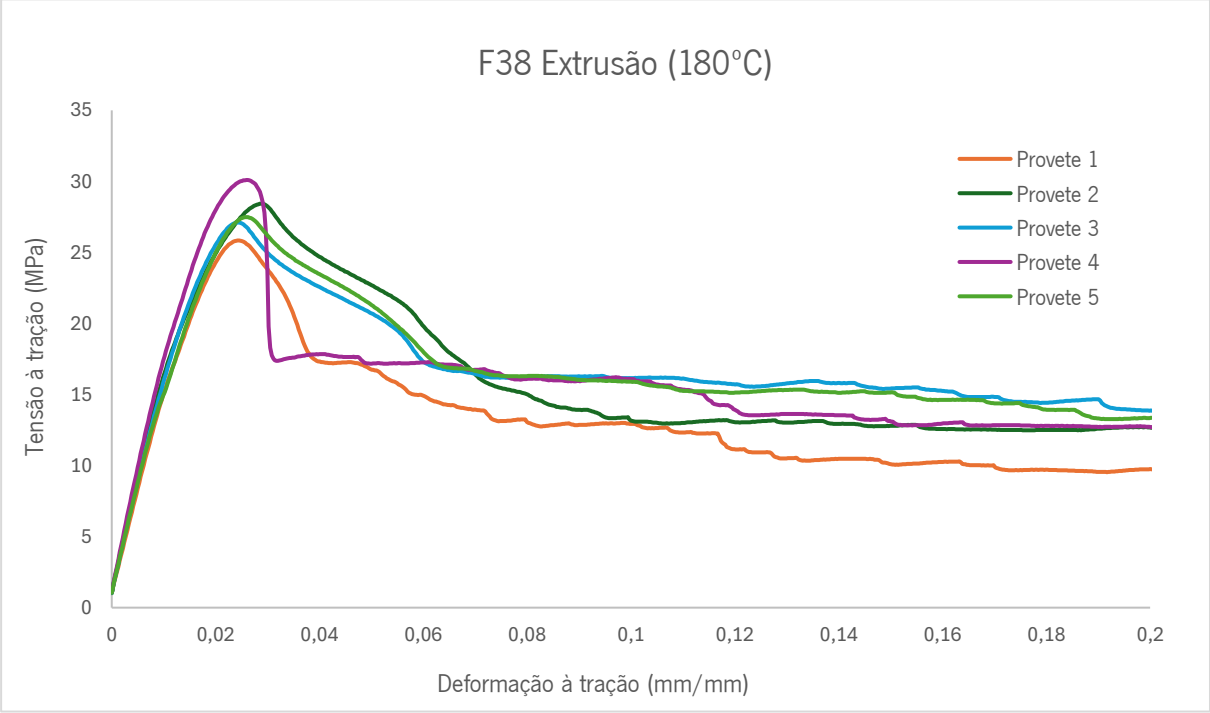


Figura 31 - Curva de tensão-deformação do F38 de extrusão impresso a 180°C

Esta comparação evidencia uma maior discrepância entre as curvas obtidas para o material impresso em relação ao material injetado, o que comprova a maior instabilidade do processo de impressão. Este comportamento foi também observado para os restantes materiais testados, cujas curvas estão presentes no anexo II. As curvas dos provetes impressos seguem uma tendência geral semelhante, mas apresentam uma maior variabilidade, o que indica que o processo de impressão é mais instável. Com

base nos valores de tensão máxima e módulo de Young, foi avaliado o impacto dos métodos de processamento no desempenho mecânico, assumindo uma área teórica igual para todos os provetes.

Na Figura 32, são apresentados os resultados obtidos para a tensão máxima nos ensaios de tração dos provetes injetados para os diferentes materiais e composições, permitindo uma comparação direta com os valores obtidos nos provetes impressos.

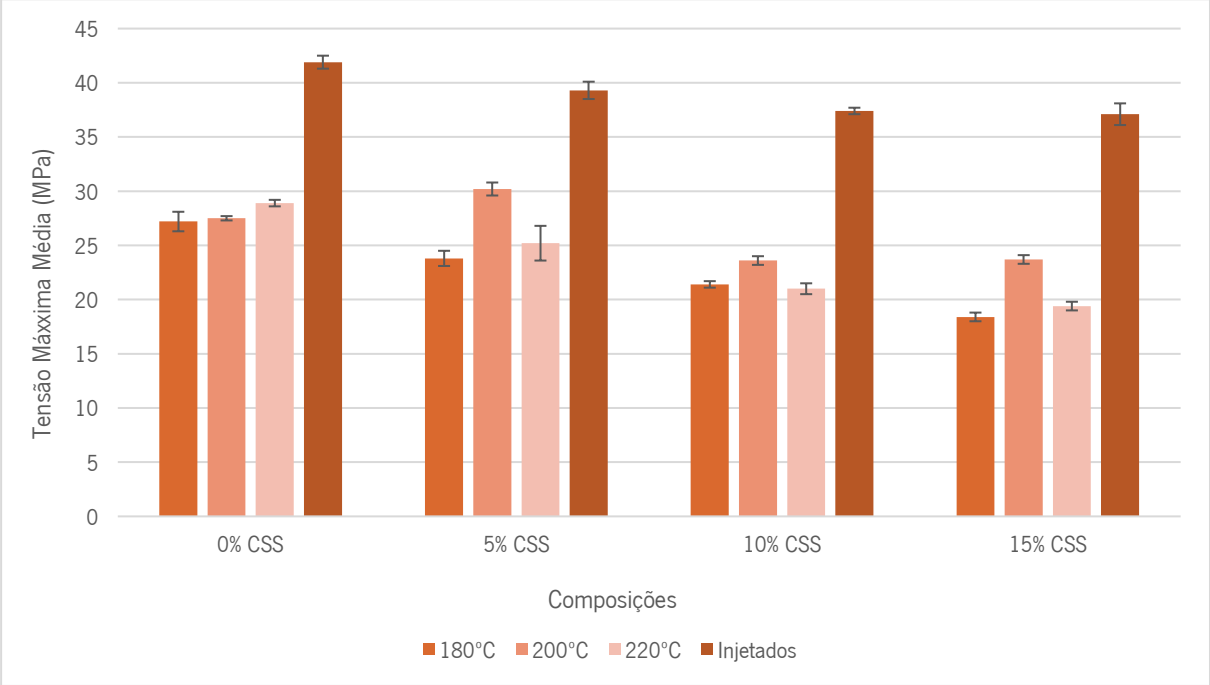


Figura 32 - Tensão média máxima dos provetes impressos e injetados

A análise de resultados evidencia que os valores de tensão máxima foram superiores para os provetes injetados em todas as composições testadas, em comparação com os provetes impressos. Nos provetes de F38 de extrusão, o valor de tensão máxima médio foi de 41,9 MPa, enquanto nos provetes impressos os valores variaram entre 27 e 29 MPa, com um aumento gradual até aos 220°C. Para a composição com 5% de carga, os provetes injetados também demonstraram uma tensão máxima superior, aproximadamente de 40 MPa, enquanto o valor mais alto registado para os provetes impressos foi de 30,2 MPa. Na composição com 10% e 15% de CSS, também existiu uma diferença entre os valores de tensão máxima do provetes injetados e impressos, os provetes injetados atingiram 37,4 MPa e 37,1 MPa, respetivamente. Assim, em todas as composições, os provetes injetados apresentaram uma resistência à tração superior em comparação aos provetes impressos, independentemente da temperatura de processamento e do teor de carga. Esta diferença reflete a maior homogeneidade interna em relação aos provetes impressos.

Na Figura 33, observam-se os resultados obtidos para o módulo de Young nos ensaios de tração dos provetes injetados e impressos, permitindo a sua comparação.

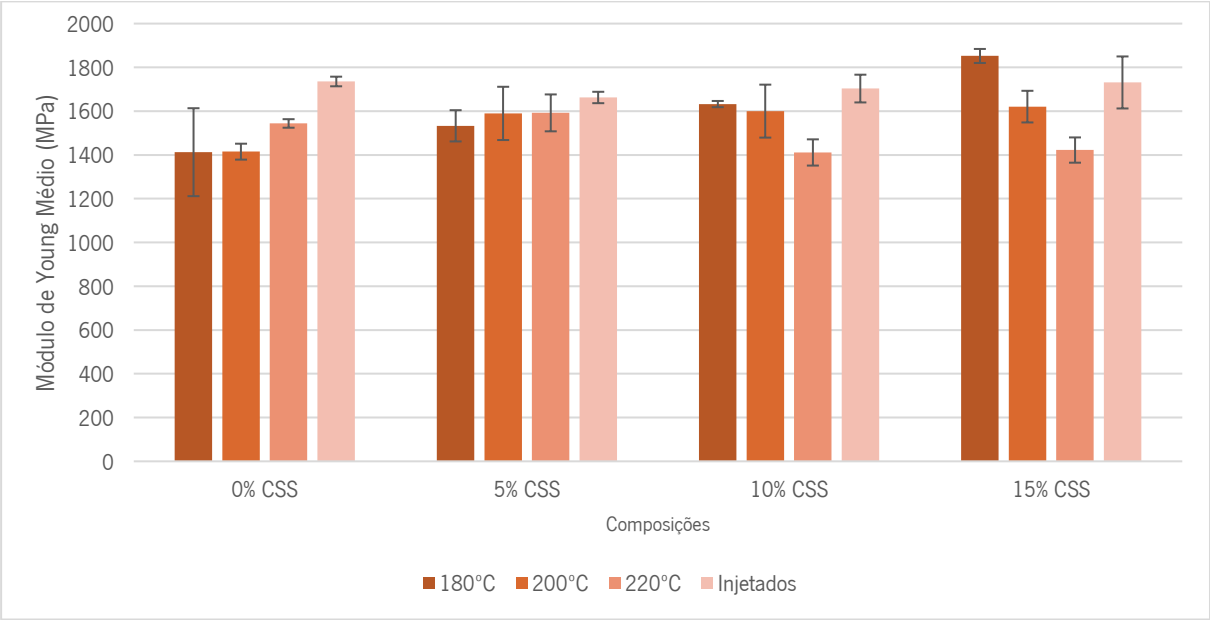


Figura 33 - Módulo de Young médio dos provetes impressos e injetados

Assim como para a tensão máxima, os valores de módulo de Young foram superiores nos provetes injetados em comparação com os provetes impressos, com exceção dos provetes com 15% de CSS. No F38 de extrusão, o módulo de Young dos provetes injetados foi de 1735,4 MPa, enquanto os provetes impressos apresentaram valores entre 1400 e 1550 MPa. Para a composição com 5% de carga, os provetes injetados mantiveram um módulo de Young superior, com um valor de 1662,3 MPa, enquanto o valor mais elevado para os provetes impressos foi de 1592 MPa a 220°C. Nas composições com 10% de CSS, os valores de módulo de Young nos provetes injetados foi de 1703,1 MPa, superior aos impressos. Para os provetes injetados com 15% de CSS, o módulo de Young foi de 1731 MPa, mas o valor mais alto do módulo de Young foi registado para os provetes impressos a 180°C. Estes resultados verificam a vantagem estrutural dos provetes injetados a nível de propriedades mecânicas.

Com foco nos ensaios de tração realizados a 10 mm/min aos provetes impressos, e de modo a verificar o impacto da temperatura de impressão, foram analisados os resultados para as composições de 5%, 10% e 15% de carga, assim como para o material F38 de extrusão. Estes ensaios foram realizados para os provetes obtidos com as três temperaturas de impressão: 180°C, 200°C e 220°C.

Na figura 34, apresentam-se os resultados de tensão máxima. Neste gráfico, é possível comparar a média das tensões máximas obtidas para as composições com 5%, 10% e 15% de película prateada de café, assim como os resultados obtidos para o polímero F38 de extrusão sem qualquer adição de carga. No eixo horizontal encontram-se as diferentes composições analisadas, enquanto no eixo vertical estão

representados os valores médios de tensão máxima obtidos nos ensaios. O gráfico ilustra ainda os desvios padrão associados a cada uma das composições testadas.

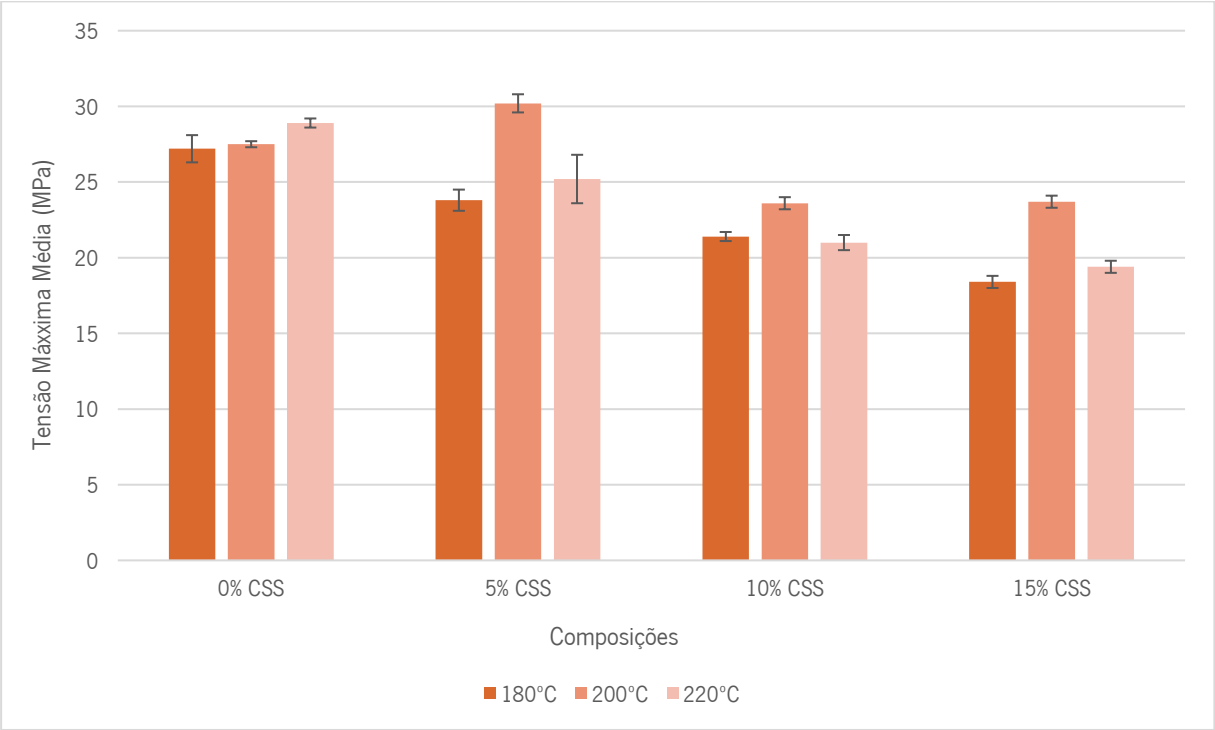


Figura 34 - Tensão máxima média dos provetes produzidos por impressão 3D

Com base no gráfico, observa-se que no material sem adição de carga, a tensão máxima média foi bastante semelhante nas três temperaturas de impressão, com valores entre 27 e 30 MPa, o que mostra que a temperatura de impressão não teve um grande impacto nas propriedades mecânicas do material virgem. Verifica-se ainda que com o aumento da temperatura de impressão a tensão máxima tende a aumentar. Na composição com 5% de carga, a temperatura de impressão a 200°C proporcionou a maior tensão máxima média de todas as composições, de aproximadamente 30 MPa, superior às tensões máximas obtidas a 180°C e 220°C para este material. Já para as composições com 10% e 15% de CSS, observou-se uma tendência de diminuição na tensão máxima em comparação com as composições anteriormente testadas, com valores entre aproximadamente 18 MPa e 23 MPa, e em ambas as situações, a temperatura de 200°C apresentou a maior tensão máxima média. Estes resultados indicam que, à medida que a quantidade de carga aumenta, o material perde resistência à tração. Em todas as percentagens de carga, com exceção de 15%, a temperatura de 200°C mostra a maior tensão máxima média, sugerindo que esta temperatura promove uma boa resistência mecânica.

Na Figura 35, são apresentados os resultados do módulo de Young médio obtidos para os mesmos provetes. No eixo horizontal encontram-se as diferentes composições analisadas, enquanto no eixo vertical estão representados os valores médios do módulo de Young obtidos nos ensaios de tração. O

gráfico ilustra ainda os desvios padrão associados a cada uma das composições testadas, permitindo a análise da variabilidade dos resultados.

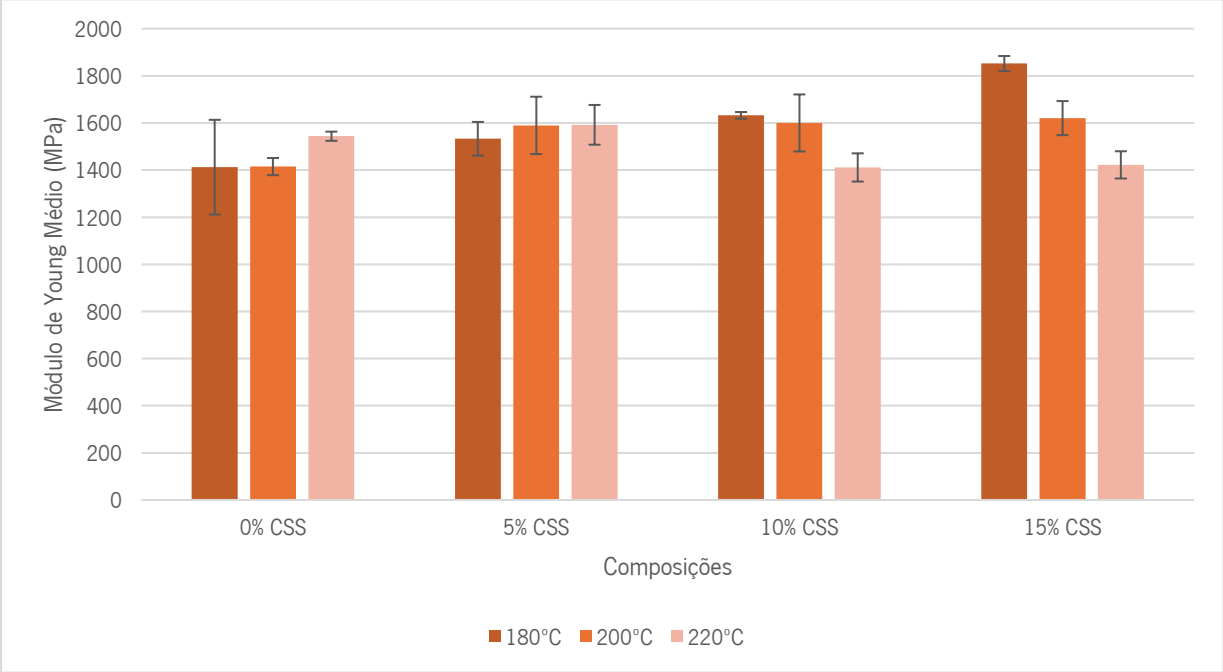


Figura 35- Módulo de Young médio dos provetes produzidos por impressão 3D

Observando o gráfico com os resultados obtidos, o material F38 de extrusão mostra que os valores do módulo de Young são muito semelhantes nas duas primeiras temperaturas, aproximadamente 1400 MPa e para 220°C o valor é um pouco superior, 1543,7 MPa. É de notar que a 180°C ocorre um maior desvio padrão que mostra uma maior discrepância no comportamento dos provetes. Com a adição de 5% de carga de película prateada de café, os valores do módulo de Young estão entre os 1500 e 1600 MPa. Estes valores foram superiores aos do material virgem, particularmente a 180°C e 200°C. Na temperatura de 220°C, o módulo de Young é semelhante ao do material sem carga. Neste caso, o desvio padrão a 200°C sugere uma maior variabilidade. Para as composições com 10% de carga, verificou-se que o módulo aumentou para as duas primeiras temperaturas, com valores aproximados de 1600 MPa, no entanto, nos provetes impressos a 220°C ocorreu uma diminuição para 1411,2 MPa.

A adição de 15% de carga resultou num aumento significativo da rigidez a 180°C, com um valor médio do módulo de Young de 1852,1 MPa, o mais elevado entre todas as composições e temperaturas observadas. No entanto, à medida que a temperatura de impressão aumentou, os valores do módulo de Young diminuíram, a 1620,6 MPa a 200°C e 1422,1 MPa a 220°C. O desvio padrão a 180°C foi relativamente maior, o que indica uma maior dispersão nos resultados.

Com base nos dois gráficos apresentados, e após observar as variações nos parâmetros mecânicos dos provetes em função da temperatura de processamento, retiram-se algumas conclusões. Para o material

F38 de extrusão, verifica-se que tanto a tensão máxima como o módulo de Young aumentaram à medida que a temperatura de impressão aumentou. O aumento do módulo de Young indica que o material tende a ser mais resistente a temperaturas de processamento mais elevadas. A tensão máxima, que reflete a carga máxima que o material pode suportar antes da falha, mostra também uma melhoria na resistência do material. Assim, os provetes impressos a 220°C apresentaram o melhor desempenho mecânico em termos de resistência à tração e rigidez no polímero F38 de extrusão. Este comportamento pode ser justificado uma vez que, temperaturas mais elevadas, permitem um melhor fluxo e uma ligação mais eficaz com a camada anterior. Esta ligação mais forte entre camadas resulta em melhor adesão, aumentando a força e a rigidez dos provetes impressos [24]. Para a composição com 5% de CSS, o melhor desempenho em termos de tensão máxima foi obtido a 200°C, mas em termos de módulo de Young, o valor a 220°C foi ligeiramente superior. Embora a resistência à tração para esta composição diminua com temperaturas mais elevadas, o material ainda apresenta maior rigidez a 220°C. Esta diminuição pode ser explicada pela dispersão da carga na matriz polimérica, o que pode comprometer a coesão entre as camadas e a estabilidade do material. Para os provetes com 10% e 15% de carga, o comportamento em termos de resistência à tração foi semelhante. Em ambos os casos, o melhor desempenho foi obtido a 200°C, enquanto a 220°C houve uma diminuição na resistência à tração, o que indica que temperaturas mais elevadas podem comprometer a qualidade da mistura entre a matriz polimérica e a carga. Este comportamento ocorreu nos provetes com 5%, 10% e 15% de CSS, o que sugere que, com a incorporação de carga, a estabilidade mecânica poderá ser sensível ao aumento da temperatura. Relativamente ao módulo de Young, tanto nos provetes com 10% de CSS como nos de 15%, o maior valor de rigidez foi registado a 180°C, e o módulo diminuiu com o aumento da temperatura. Esta análise mostra que, para cargas mais elevadas, é preferível utilizar temperaturas de processamento mais baixas para otimizar a rigidez do material.

Para complementar a análise dos ensaios de tração, será comparado o comportamento mecânico dos provetes testados na duas velocidades distintas a que os ensaios foram realizados: 1 mm/min e 10 mm/min. A velocidade de ensaio pode influenciar os valores de tensão máxima e módulo de Young dos materiais e através da comparação dos resultados observa-se a influência desta variável no desempenho mecânico dos provetes. A figura 36 mostra os resultados obtidos para os valores médios de tensão máxima e módulo de Young dos provetes obtidos por impressão com 5% de película prateada de café.

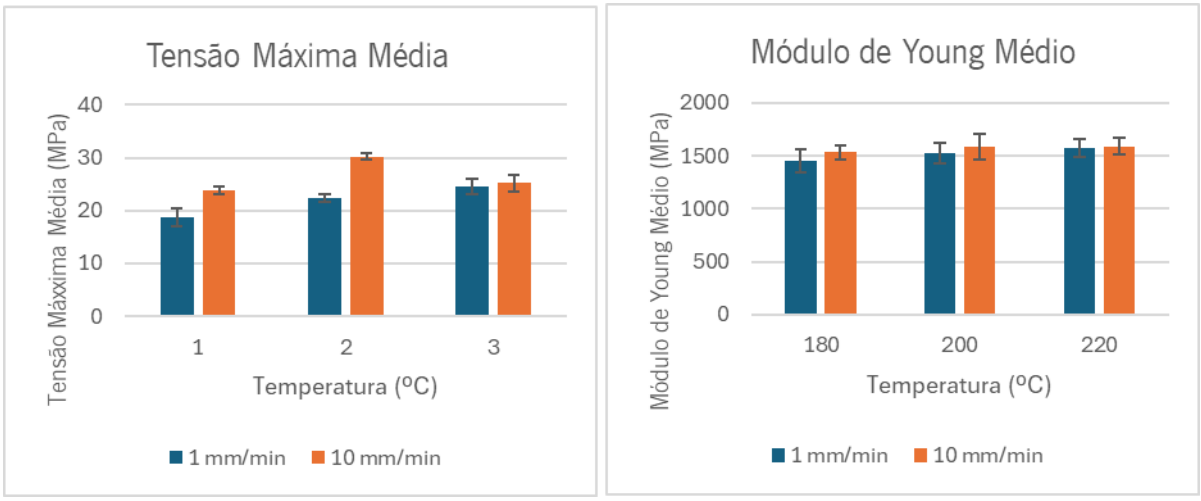


Figura 36 - Tensão máxima dos provetes com 5% de CSS

Através da figura, observa-se que a tensão máxima média é mais elevada nos ensaios realizados a 10 mm/min em todas as temperaturas. Relativamente ao módulo de Young médio, os valores são também ligeiramente superiores nos ensaios a 10 mm/min.

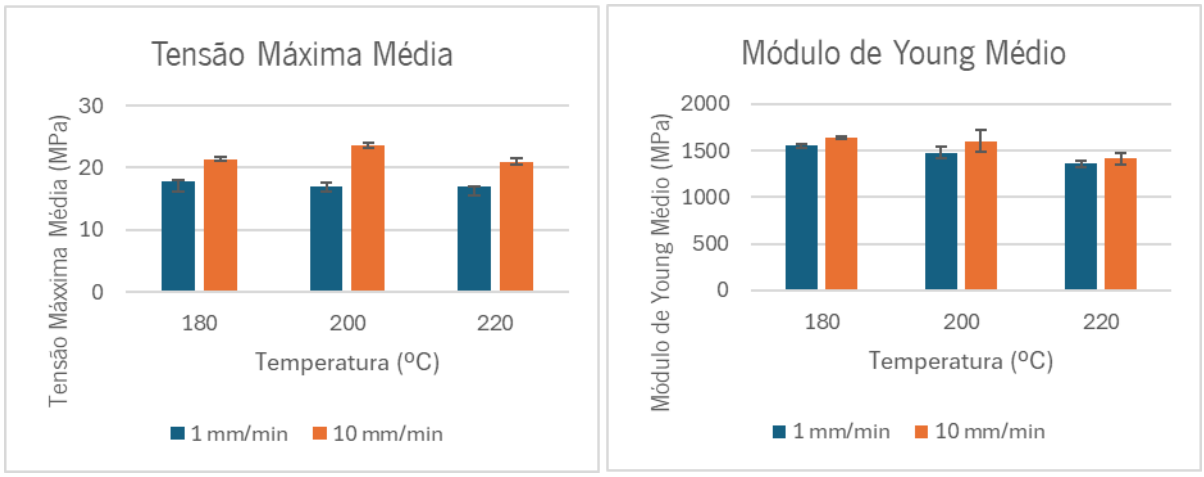


Figura 37 - Tensão máxima dos provetes com 10% de CSS

Nos provestes com 10% de CSS, representados na figura 37, observa-se um comportamento semelhante, onde os valores de tensão máxima e módulo de Young são mais elevados nos ensaios realizados a 10 mm/min em todas as temperaturas.

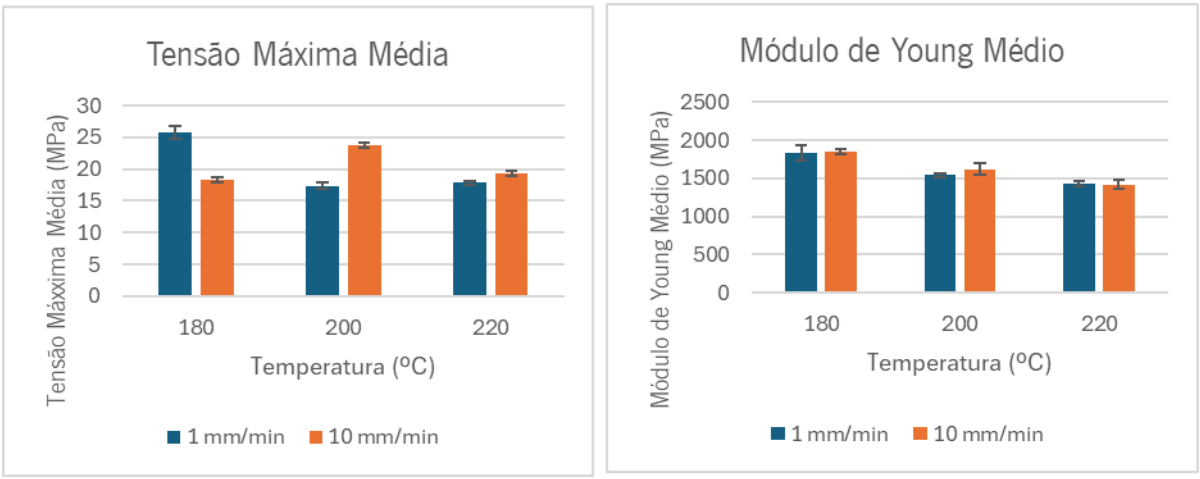


Figura 38 - Tensão máxima dos provetes com 15% de CSS

Nos gráficos da figura 38, observa-se que a tensão máxima média é superior nos ensaios realizados a 10 mm/min para as temperaturas de 200°C e 220°C, no entanto a 180°C o valor foi mais elevado para os ensaios a 1 mm/min. Os valores de módulo de Young foram superiores nos ensaios a 10 mm/min, exceto a 220°C, onde o módulo foi mais elevado para os ensaios realizados a 1 mm/min.

Com base nos resultados, de um modo geral, tanto a tensão máxima como o módulo de Young tendem a ser superiores nos ensaios realizados a 10 mm/min em comparação com os ensaios a 1 mm/min. Verifica-se assim que resistência à tração, dada pela tensão máxima, tende a aumentar com a velocidade de ensaio. Para o módulo de Young, o aumento observado com a velocidade de ensaio mostra que, a velocidades mais elevadas, o material se comporta de forma mais rígida. Este comportamento ocorre, uma vez que nos ensaios realizados a uma velocidade mais elevada, o tempo disponível para o rearranjo das cadeias poliméricas é menor, o que resulta num comportamento mais rígido do material que se reflete no aumento do módulo de Young, e exige uma maior tensão para atingir a rotura. [25]

Para analisar a influência da adição de carga, na figura 39, é apresentado um gráfico que ilustra a variação da tensão máxima em função do aumento da percentagem de carga, para os provetes impressos, nas três temperaturas de processamento, e para os provetes obtidos por moldação por injeção. Este gráfico permite analisar a influência da adição de carga na resistência do material sob diferentes condições térmicas e comparar os dois métodos de processamento.

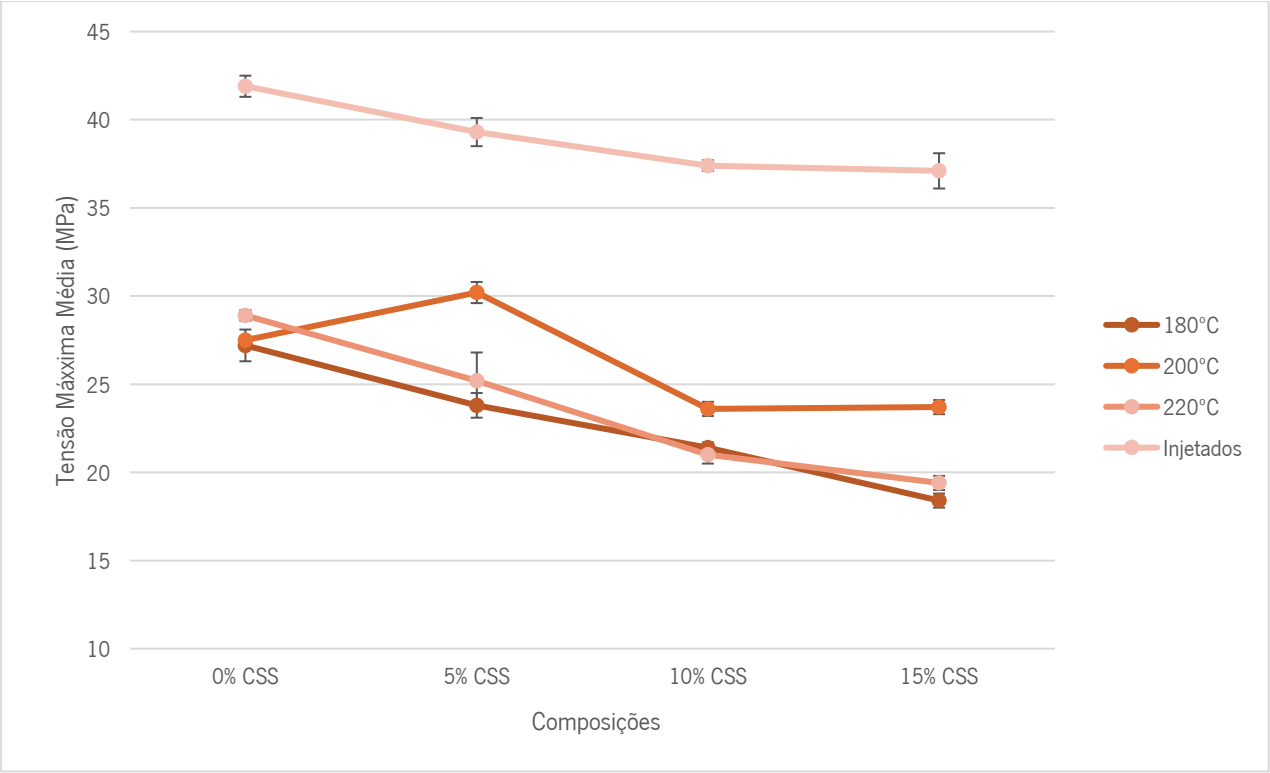


Figura 39 - Tensão máxima com o aumento da percentagem de carga

É possível verificar uma tendência decrescente nos valores de tensão máxima com o aumento da carga na maioria dos resultados. Esta diminuição pode ser atribuída à presença das partículas de casca de café, que podem atuar como pontos de falha, enfraquecendo a estrutura do material. Este comportamento está de acordo com a literatura e com o estudo realizado no capítulo 2, onde foi observado que a adição de cargas em matrizes poliméricas frequentemente reduz a resistência à tração. No entanto, nos provetes impressos a 200°C, nota-se uma ligeira recuperação nos valores de tensão, em especial nos provetes com 5% de CSS, efeito que poderá ter sido provocado por algum erro durante os ensaios.

Na figura 40, é também apresentado um gráfico que compara os valores de módulo de Young com o aumento da percentagem de carga para as três temperaturas de processamento.

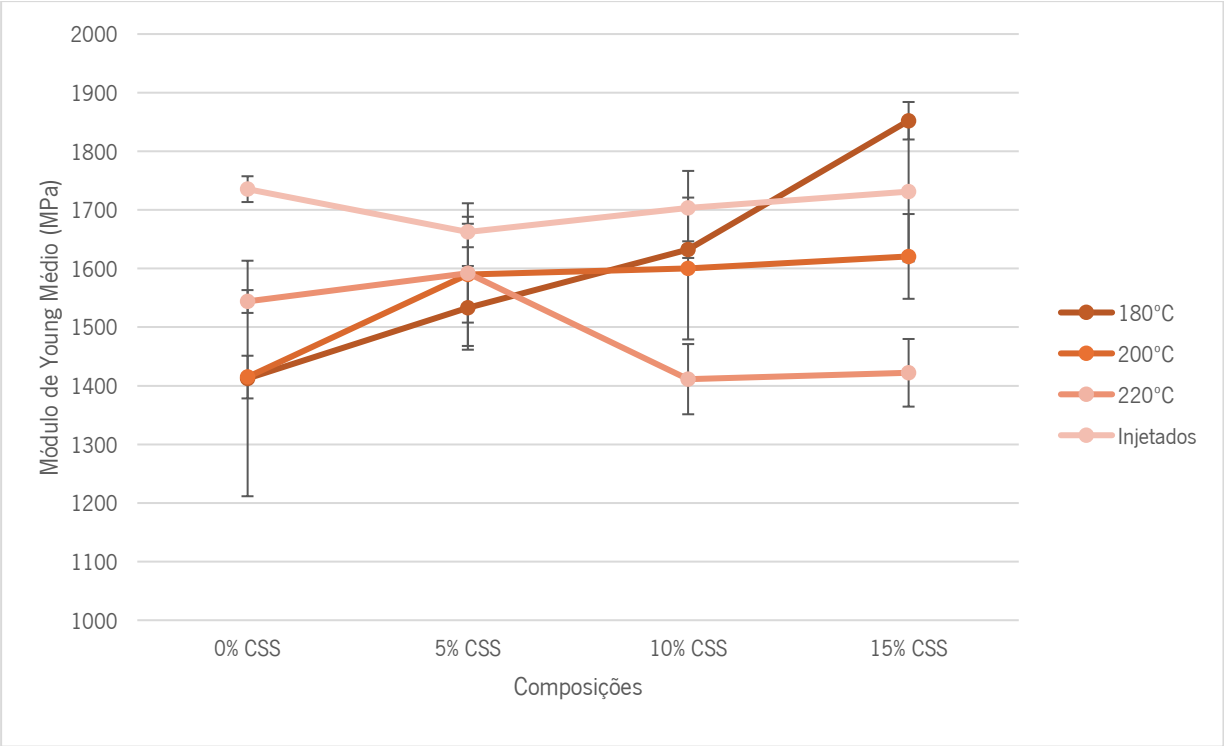


Figura 40 - Módulo de Young com o aumento da percentagem de carga

Observando os valores de módulo de Young, há uma tendência geral de aumento à medida que a carga aumenta. Estes resultados mostram que o material se torna mais rígido com o aumento da percentagem de película prateada de café, o que aumenta a resistência à deformação elástica do material. Esta tendência está de acordo com a literatura, que indica que o módulo de Young tende a aumentar até certo ponto com a adição de partículas de carga. Nos provetes injetados, observou-se uma diminuição do módulo de Young logo com a adição de 5% de carga, comportamento semelhante ao observado nos impressos a 220°C, onde também ocorreu uma diminuição inesperada. Estes desvios podem ser atribuídos a possíveis erros nos ensaios, resultando em variações nos valores obtidos.

4.4 Microscopia

Através das observações na lupa dos provetes impressos, realizadas antes e após os ensaios de tração, foram obtidas imagens que permitem avaliar a estrutura superficial e desempenho da impressão. Com estas imagens, pretende-se observar o comportamento dos provetes após serem submetidos aos ensaios de tração, observar de que forma a estrutura interna do material é afetada sob carga e relacionar com os resultados obtidos nos ensaios mecânicos. Na figura 41 é apresentada a zona observada nas imagens obtidas através de microscopia, sendo esta a área onde ocorre a fratura durante os ensaios de tração. Para os provetes observados antes do ensaio de tração, foi realizado um corte na mesma região, possibilitando uma comparação com as amostras observadas após os ensaios.

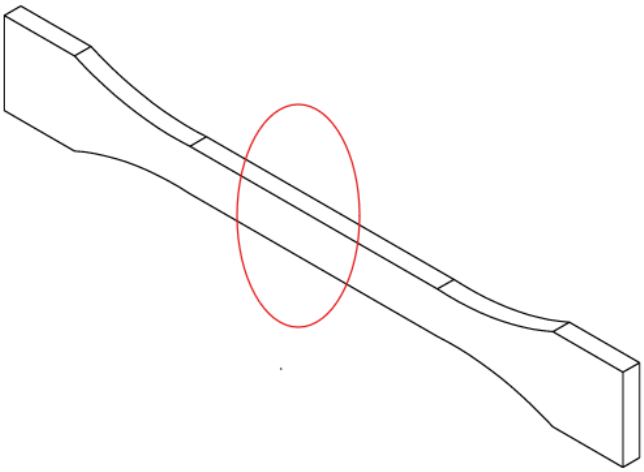
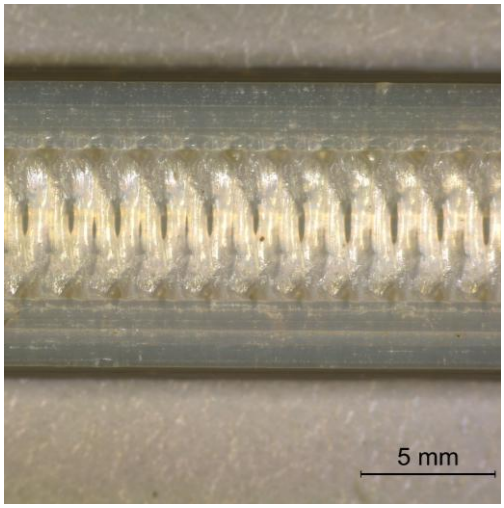
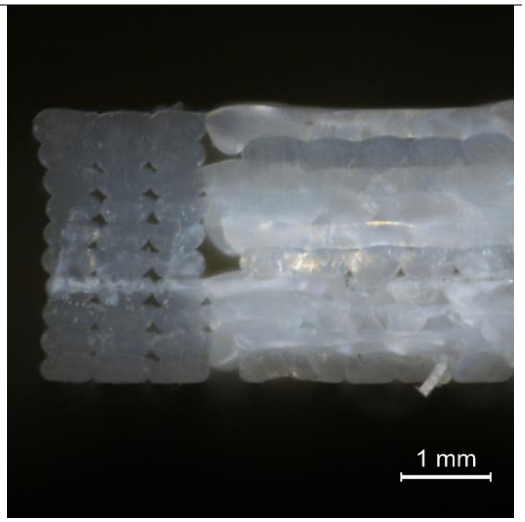
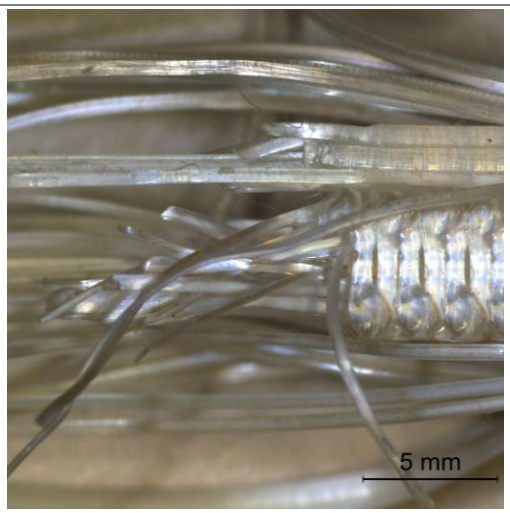
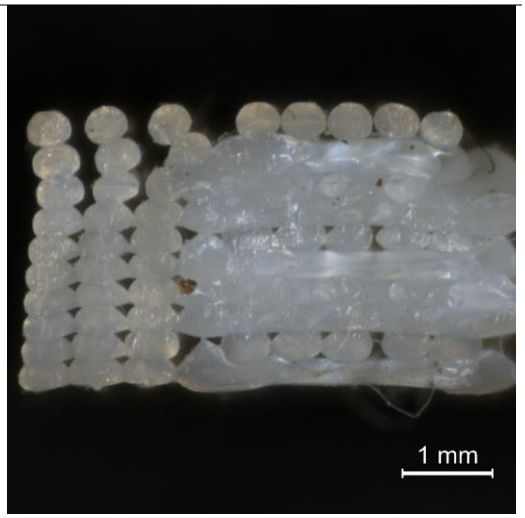


Figura 41 - Área de observação na lupa

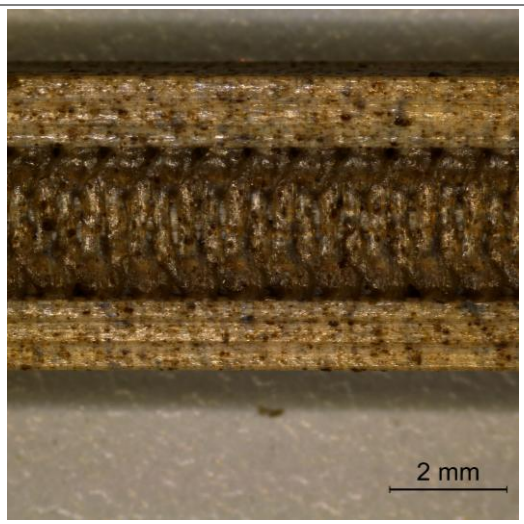
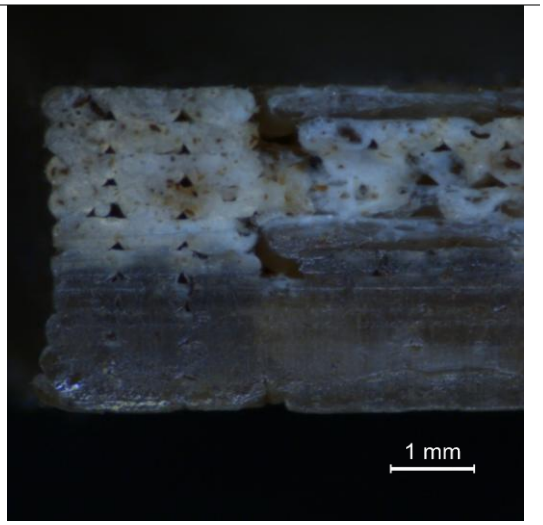
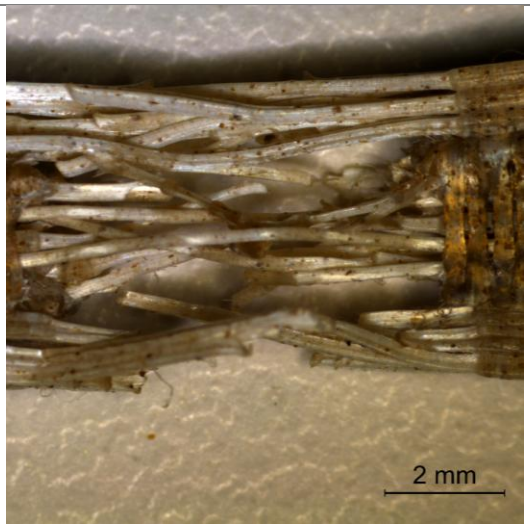
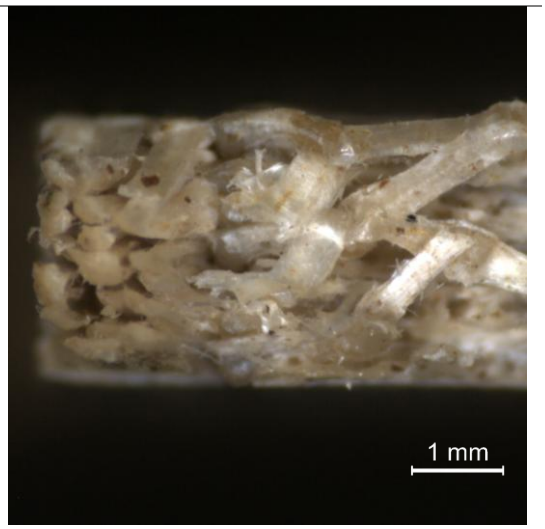
Foram capturadas imagens da vista superior do provete e da secção transversal, de modo a observar características como a adesão entre camadas e a presença de vazios. Na tabela 5, mostram-se as imagens da observação na lupa de diferentes provetes impressos a 180°C com o material F38 de extrusão, antes e depois da tração.

Tabela 5 – Observação à lupa dos provetes de F38 de extrusão

Material	**F38 Grau de Extrusão**	
	Vista de cima	Secção transversal
Antes da tração		
Depois da tração		

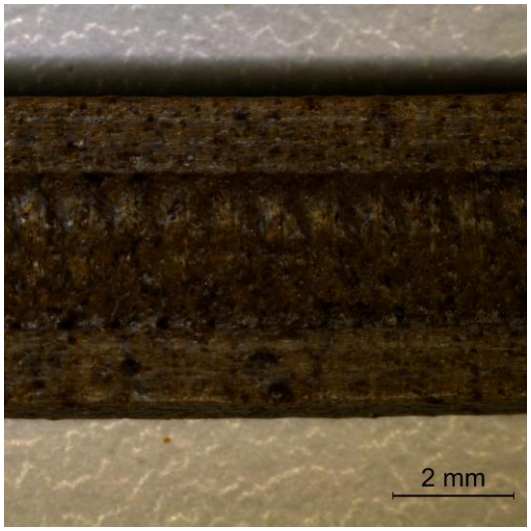
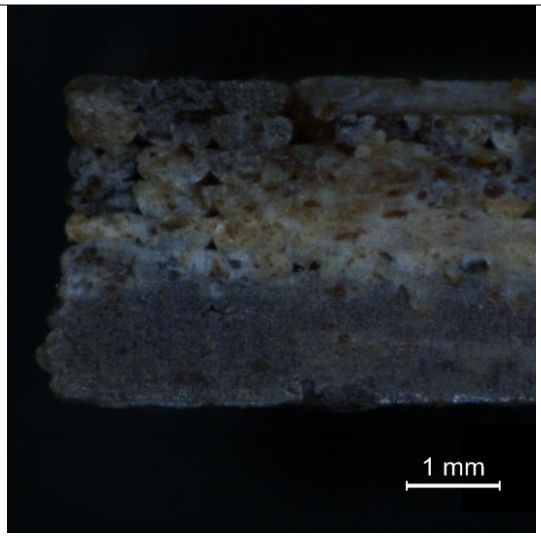
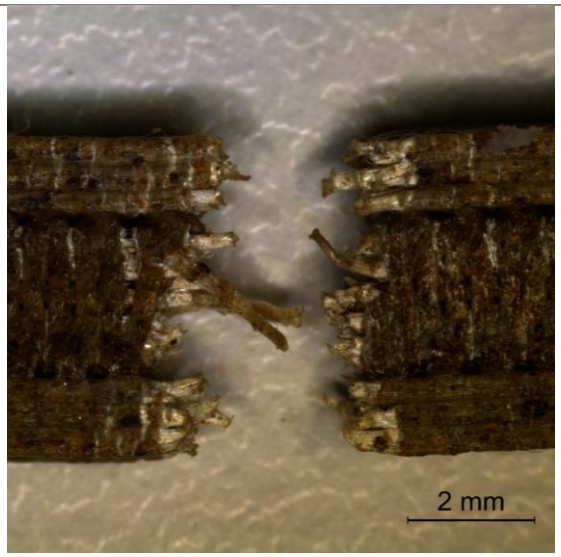
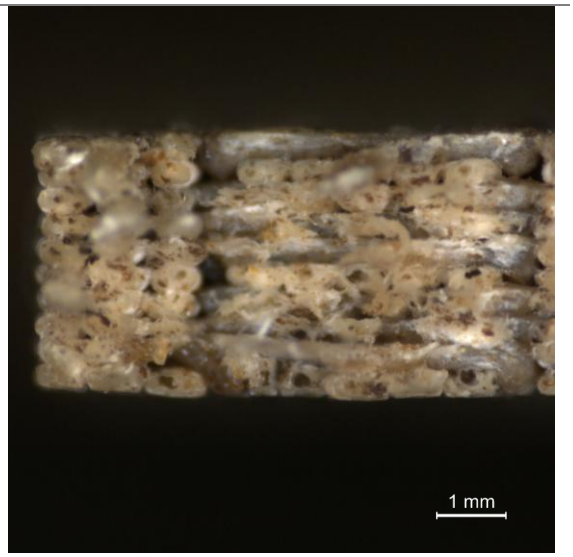
Através da análise da Tabela 5, observam-se diferenças na estrutura dos provetes de F38 antes e após os ensaios de tração, tanto na vista de cima quanto na secção transversal. Antes da tração, a vista de cima mostra uma regularidade nas camadas de extrusão, bem organizadas e sem falhas visíveis. Na secção transversal, as camadas de filamento também mostram uma boa coesão, apesar de existirem pequenos vazios entre as camadas da *shell* e as camadas internas. Depois da tração, nota-se uma mudança na morfologia dos provetes onde a superfície vista de cima apresenta a deformação causada pelo ensaio de tração, com a separação dos filamentos. Para avaliar o comportamento da secção transversal, selecionou-se um provete com menos filamentos soltos que permitisse observar a separação entre as camadas. Nota-se uma separação entre as camadas da *shell*, assim como nas camadas interiores, que não existia antes do ensaio.

Tabela 6 - Observação à lupa dos provetes de F38 de extrusão com 5% de carga

Material	**F38 Grau de Extrusão**	
	Vista de cima	Secção transversal
Antes da tração		
Depois da tração		

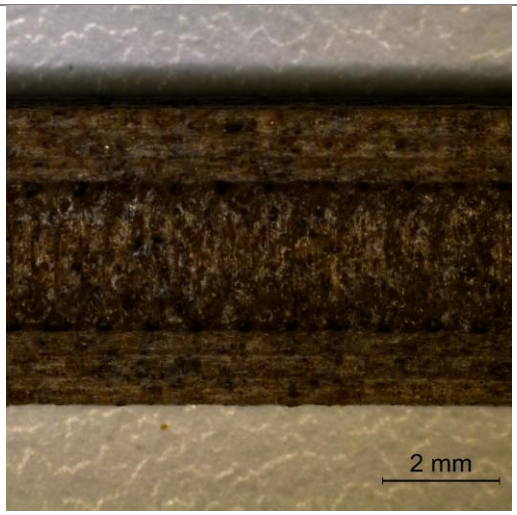
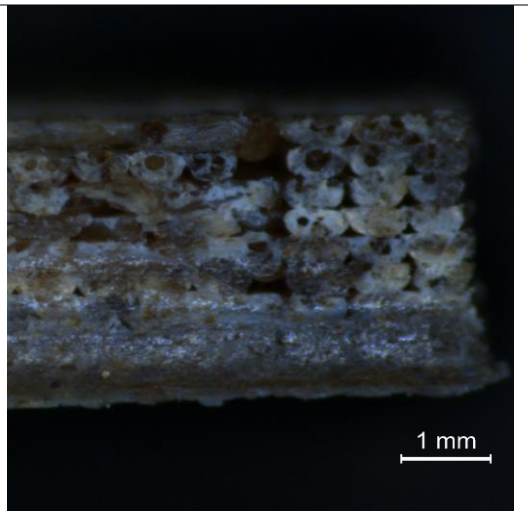
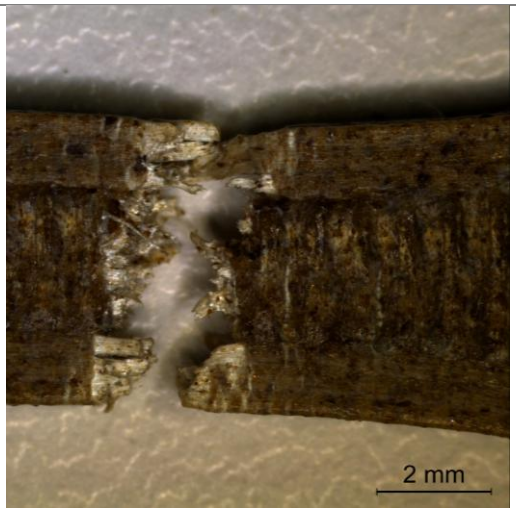
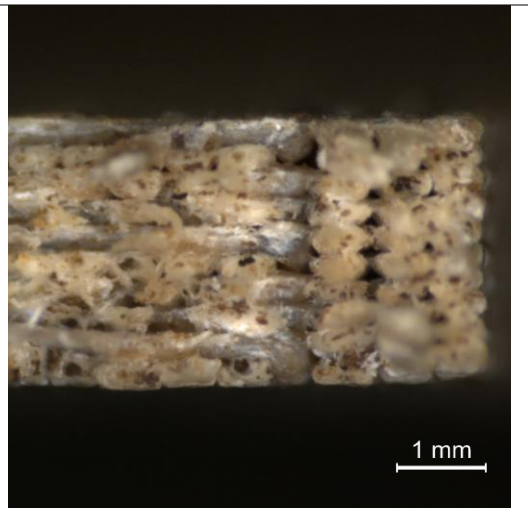
A Tabela 6 apresenta as observações realizadas nos provetes impressos de F38 com 5% de carga de café. Antes da tração, na vista de cima, observa-se um provete impresso a 180°C com camadas bem definidas e sem vazios visíveis entre as camada. O provete mostra uma textura diferente dos anteriores dada a adição de carga de café. Na secção transversal ambos os provetes foram impressos a 220°C e, antes do ensaio, é possível observar a coesão entre os filamentos, especialmente num dos lados do provete, e é possível distinguir a *shell* da estrutura interna. Depois da tração, vista de cima mostra um provete distinto que revela a separação entre as camadas e rompimento na adesão entre os filamentos. Na secção transversal, o provete mostra alguns espaços entre filamentos e observa-se que as separações ocorreram em diferentes zonas de cada filamento, resultando numa fratura não uniforme.

Tabela 7 - Observação à lupa dos provetes de F38 de extrusão com 10% de carga

Material	**F38 Grau de Extrusão**	
	Vista de cima	Secção transversal
Antes da tração		
Depois da tração		

A Tabela 7 apresenta as observações aos provetes impressos de F38 com 10% de carga de café, todos estes impressos a 180°C. Antes da tração, na vista de cima, os provetes mostram uma impressão homogénea e é possível detetar a presença da carga de café. Na secção transversal, nota-se uma boa coesão entre camadas, no entanto é de notar que algumas zonas aparentam ter uma maior concentração de carga. Depois da tração, observa-se que a fratura não é uniforme, as separações ocorrem em diferentes zonas dos filamentos. Ao comparar os espaços vazios observados nestes provetes com os apresentados na composição de 5% de CSS, repara-se que a composição com 10% de CSS apresentou uma maior quantidade de vazios na sua estrutura interna, o que pode justificar a menor resistência à tração nos ensaios mecânicos.

Tabela 8 - Observação à lupa dos provetes de F38 de extrusão com 15% de carga

Material	**F38 Grau de Extrusão**	
	Vista de cima	Secção transversal
Antes da tração		
Depois da tração		

A Tabela 8 apresenta as imagens obtidas dos provetes impressos de F38 com 15% de carga de café, todos estes impressos a 180°C. Antes da tração, na vista de cima, a superfície dos provetes mostra uma estrutura aparentemente coesa. No entanto, observa-se uma distribuição irregular da carga de café, especialmente na secção transversal, onde é evidente uma heterogeneidade na dispersão do material. A distribuição das partículas de pelicula de café podem ter influência no desempenho mecânico, o que reforça os resultados dos ensaios mecânicos nos quais a resistência à tração destes provetes foi, no geral, inferior relativamente às outras percentagens de carga. Depois da tração, verifica-se uma fratura evidente na vista de cima. Na imagem da secção transversal não há diferença significativa nos espaços vazios observados no provete tracionado em comparação com o que sofreu o corte transversal.

5. CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

A presente dissertação foi motivada pela crescente preocupação em encontrar soluções inovadoras para reduzir o desperdício. A indústria de produção de café gera uma quantidade significativa de resíduos, entre estes a película prateada que envolve os grãos. Aproveitar estes resíduos para desenvolver um filamento para impressão 3D mostrou-se uma oportunidade para criar uma alternativa sustentável e personalizável na fabricação de peças. Assim, o principal objetivo deste projeto foi investigar as propriedades e a viabilidade do uso de película prateada de café incorporada num biopolímero para a produção de filamentos destinados à impressão 3D, nomeadamente pela técnica de FFF.

Para alcançar o objetivo principal, foram estabelecidas várias etapas ao longo do estudo. As composições foram produzidas através de extrusão, seguidas de um processo de granulação. Através dos grânulos obtidos foram produzidos filamentos para impressão 3D, com um ajuste das variáveis de acordo com o material usado. Foi produzido filamento com ambos os graus, injeção e extrusão, do material utilizado, assim como uma mistura de ambos. Produziu-se ainda filamento através das composições com 5%, 10% e 15% de carga de película prateada de café. A fase seguinte envolveu a impressão de provetes através do método FFF, a partir dos filamentos obtidos. Durante este processo, surgiram alguns desafios, especificamente devido às variações de diâmetro dos filamentos durante a sua produção, o que afetou a uniformidade e a consistência dos provetes impressos. Apesar das dificuldades, foi possível obter um conjunto relevante de dados que permitiu a posterior caracterização dos materiais e a avaliação dos efeitos das diferentes cargas de película prateada de café nas propriedades dos compósitos.

A caracterização dos materiais visou avaliar as propriedades térmicas, reológicas e mecânicas. Do ponto de vista térmico, os ensaios de DSC indicaram que a adição de película prateada de café teve pouco impacto nas temperaturas de fusão do PLA. Os parâmetros mantiveram-se estáveis, independentemente da percentagem de carga. No entanto, os ensaios de TGA mostraram uma diminuição na temperatura de degradação com o aumento da percentagem de carga, uma vez que a película prateada de café tem uma menor estabilidade térmica em comparação com o PLA. Por exemplo, a temperatura de degradação do F38 com 5% de carga foi registada a 332,1°C, enquanto com 15% de carga foi 311,4°C, demonstrando que maiores percentagens de carga reduzem a estabilidade térmica do material.

Em termos reológicos, os resultados dos ensaios de MFI indicaram um aumento nos seus valores com a adição da carga de película de café, revelando uma redução da viscosidade. Este comportamento foi atribuído não só à presença de plastificantes e lubrificantes naturais na película, que facilitam o fluxo do material, como à potencial cisão molecular, devida à adição de partículas que podem estar a reduzir o

tamanho das cadeias poliméricas e consequentemente a tornar o material menos viscoso. A humidade também influenciou os valores de MFI, tendo os materiais húmidos apresentado uma maior fluidez, embora em alguns casos os materiais secos mostrassem um MFI superior que se supõe ser devido à degradação térmica. Entre os graus de F38, o de injeção demonstrou uma maior fluidez em comparação ao grau de extrusão.

Nos ensaios de tração, verificou-se que a adição de película prateada de café influenciou negativamente a resistência à tração do material, com uma diminuição da tensão máxima à medida que a percentagem de carga aumentava. Em contrapartida, o módulo de Young aumentou ligeiramente com a adição de carga, o que indica uma maior rigidez dos compósitos. A comparação entre os provetes injetados e os provetes impressos indicou que o processo de injeção resultou em peças com maior uniformidade dimensional e melhores propriedades mecânicas. Os provetes injetados exibiram uma maior resistência à tração e melhor coesão interna em comparação com os provetes impressos. Este comportamento era expectável dado que os provetes impressos apresentam uma menor área de preenchimento e ausência de vazios internos característicos do processo de impressão por FFF.

Por fim, após a análise dos resultados obtidos, conclui-se que a adição de película prateada de café a compósitos com o material F38 pode melhorar a rigidez dos materiais, mas compromete a resistência à tração e a sua estabilidade térmica, especialmente em percentagens mais elevadas de carga. A película prateada de café mostrou ser um subproduto promissor para aplicações sustentáveis, mas para garantir um bom desempenho mecânico, é preferível limitar a percentagem de carga a níveis mais baixos, como o de 5%.

Para futuros trabalhos, seria relevante explorar a integração de diferentes percentagens do grau de injeção nas composições, de modo a combinar as melhores propriedades de ambos os graus. As características específicas do grau de injeção poderiam otimizar a processabilidade e flexibilidade das composições, melhorando significativamente o desempenho do material em diversas aplicações.

REFERÊNCIAS

[1] M. C. Camps, «Manufacturing Parameters Characterization of 3D Printer», Universitat Politècnica de Catalunya, Escola d'Enginyeria de Barcelona Est (EEBE), 2017.

[2] A. Dey, I. N. Roan Eagle, e N. Yodo, «A Review on Filament Materials for Fused Filament Fabrication», *J. Manuf. Mater. Process.*, vol. 5, n.º 3, p. 69, jun. 2021, doi: 10.3390/jmmp5030069.

[3] Kashish Dhal, «On the Development and Integration of Pneumatic Extrusion Module and a Methodology to Identify Process Parameters for Additive Manufacturing using Machine Learning», 2018, doi: 10.13140/RG.2.2.27244.31364.

[4] K. Rajan, M. Samykano, K. Kadirgama, W. S. W. Harun, e Md. M. Rahman, «Fused deposition modeling: process, materials, parameters, properties, and applications», *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 120, n.º 3–4, pp. 1531–1570, mai. 2022, doi: 10.1007/s00170-022-08860-7.

[5] H. J. O'Connor, A. N. Dickson, e D. P. Dowling, «Evaluation of the mechanical performance of polymer parts fabricated using a production scale multi jet fusion printing process», *Addit. Manuf.*, vol. 22, pp. 381–387, ago. 2018, doi: 10.1016/j.addma.2018.05.035.

[6] A. Yadav *et al.*, «Fused filament fabrication: A state-of-the-art review of the technology, materials, properties and defects», *Int. J. Interact. Des. Manuf. IJIDeM*, vol. 17, n.º 6, pp. 2867–2889, dez. 2023, doi: 10.1007/s12008-022-01026-5.

[7] M. Eryildiz, «Effect of Build Orientation on Mechanical Behaviour and Build Time of FDM 3D-Printed PLA Parts: An Experimental Investigation», *Eur. Mech. Sci.*, vol. 5, n.º 3, pp. 116–120, set. 2021, doi: 10.26701/ems.881254.

[8] S. Vanaei, M. Rastak, A. El Magri, H. R. Vanaei, K. Raissi, e A. Tcharkhtchi, «Orientation-Dependent Mechanical Behavior of 3D Printed Polylactic Acid Parts: An Experimental–Numerical Study», *Machines*, vol. 11, n.º 12, p. 1086, dez. 2023, doi: 10.3390/machines11121086.

[9] V. Cabreira e R. M. C. Santana, «Effect of infill pattern in Fused Filament Fabrication (FFF) 3D Printing on materials performance», *Matér. Rio Jan.*, vol. 25, n.º 3, p. e-12826, 2020, doi: 10.1590/s1517-707620200003.1126.

[10] S. Charlon, J. Le Boterff, e J. Soulestin, «Fused filament fabrication of polypropylene: Influence of the bead temperature on adhesion and porosity», *Addit. Manuf.*, vol. 38, p. 101838, fev. 2021, doi: 10.1016/j.addma.2021.101838.

[11] J. Pratama, N. Mayanda, e D. Sugiyanto, «Effect of Extruder Temperature on Dimensional Accuracy and Surface Roughness of Fused Deposition Modeled (FDMed) PLA and PLA/Wood Composite», vol. 24, n.º 2, 2022.

[12] P. Rendas, L. Figueiredo, R. Cláudio, C. Vidal, e B. Soares, «Investigating the effects of printing temperatures and deposition on the compressive properties and density of 3D printed polyetheretherketone», *Prog. Addit. Manuf.*, vol. 9, n.º 6, pp. 1883–1899, dez. 2024, doi: 10.1007/s40964-023-00550-4.

[13] A. E. Costa, A. Ferreira Da Silva, e O. Sousa Carneiro, «A study on extruded filament bonding in fused filament fabrication», *Rapid Prototyp. J.*, vol. 25, n.º 3, pp. 555–565, abr. 2019, doi: 10.1108/RPJ-03-2018-0062.

[14] A. Joseph Arockiam, Karthikeyan Subramanian, R. G. Padmanabhan, Rajeshkumar Selvaraj, Dilip Kumar Bagal, e S. Rajesh, «A review on PLA with different fillers used as a filament in 3D printing», *Mater. Today Proc.*, vol. 50, pp. 2057–2064, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2021.09.413.

[15] M. Kariz, M. Sernek, M. Obućina, e M. K. Kuzman, «Effect of wood content in FDM filament on properties of 3D printed parts», *Mater. Today Commun.*, vol. 14, pp. 135–140, mar. 2018, doi: 10.1016/j.mtcomm.2017.12.016.

[16] N. Narlıoğlu, T. Salan, e M. H. Alma, «Properties of 3D-Printed Wood Sawdust-Reinforced PLA Composites».
[17] S. Y. Masssijaya *et al.*, «Utilization of Spent Coffee Grounds as a Sustainable Resource for the Synthesis of Bioplastic Composites with Polylactic Acid, Starch, and Sucrose», *J. Compos. Sci.*, vol. 7, n.º 12, p. 512, dez. 2023, doi: 10.3390/jcs7120512.
[18] F. Jethwa, P. Shetty, e A. Dabade, «Extraction and Functional Properties of Crude Proteins from Coffee Silver Skin and its Cost Effective Application», 2018.
[19] M. Martuscelli, L. Esposito, C. Di Mattia, A. Ricci, e D. Mastrocola, «Characterization of Coffee Silver Skin as Potential Food-Safe Ingredient», *Foods*, vol. 10, n.º 6, p. 1367, jun. 2021, doi: 10.3390/foods10061367.
[20] A. K. A. Ghazvini, G. Ormondroyd, S. Curling, A. Saccani, e L. Sisti, «An investigation on the possible use of coffee silverskin in PLA / PBS composites», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 139, n.º 22, p. 52264, jun. 2022, doi: 10.1002/app.52264.
[21] Z. Wang *et al.*, «Preparation and characterization of coffee hull fiber for reinforcing application in thermoplastic composites», *Bioengineered*, vol. 10, n.º 1, pp. 397–408, jan. 2019, doi: 10.1080/21655979.2019.1661694.
[22] M. Gerometta, J. R. Rocca-Smith, S. Domenek, e T. Karbowiak, «Physical and Chemical Stability of PLA in Food Packaging», em *Reference Module in Food Science*, Elsevier, 2019, p. B9780081005965224712. doi: 10.1016/B978-0-08-100596-5.22471-2.
[23] M. Rennert e B. T. Hiller, «Influence of Coffee Variety and Processing on the Properties of Parchments as Functional Bioadditives for Biobased Poly(butylene succinate) Composites», *Polymers*, vol. 15, n.º 14, p. 2985, jul. 2023, doi: 10.3390/polym15142985.
[24] M.-H. Hsueh *et al.*, «Effects of Printing Temperature and Filling Percentage on the Mechanical Behavior of Fused Deposition Molding Technology Components for 3D Printing», *Polymers*, vol. 13, n.º 17, p. 2910, ago. 2021, doi: 10.3390/polym13172910.
[25] M. Amjadi e A. Fatemi, «Tensile Behavior of High-Density Polyethylene Including the Effects of Processing Technique, Thickness, Temperature, and Strain Rate», 2020.

ANEXO I – FICHA TÉCNICA DO MATERIAL UTILIZADO

Universal Selector™ by SpecialChem

View online product page

INZEA® F38

Technical DataSheet | Supplied by Nurel

INZEA® F38 by Nurel is a bio-based, biodegradable rigid polylactic acid (PLA) grade. Exhibits improved thermal stability. It contains >70% renewable content. It is suitable for 3D printing filaments, injection blow molding, extrusion thermoforming, blown film extrusion and blow molding extrusion applications. Recommended for compostable bottles (dairy bottles, beverage bottles, containers for phytosanitary products or consumer goods), disposable food service products such as trays, bowls, plates, glasses & lids, cutlery, straws. It is also used in single use items including stationary items, pens, tape containers, make-up packaging, candy boxes, disposable health & beauty items. INZEA® F38 by Nurel complies with EN 13432 international standards for compostability in industrial composting, USDA and FDA 10/2011 regulations.

Product Type	3D Printing Polymers/ Photopolymers PLA (Polylactide) > PLA
Product Status	COMMERCIAL
Applications/ Recommended for	Packaging > Food - Trays Stationary > Pens & Pencils Packaging > Food - Bottle, carbonated drinks Packaging > Food - Closures (lids, cap) Injection molding - thermoplastics > Blow molding Thermoforming/ Vaccuum forming Extrusion > Films (blown) 3D Printing/Additive Manufacturing Extrusion > Blow molding
Food contact approval	Yes
Biodegradable	Yes
Bio Based	Yes
Bio Based Content (%)	>70
Labels/Agency Rating	BioPreferred label (USDA), OK Compost, EN 13432 FDA Regulation 10/2011
Key Features	Biodegradable Compostable Food contact approved Renewable Resource Content

INZEA® F38 Properties

Thermal	Value & Unit	Test Condition	Test Method
Melting Point	140 - 155 °C	10°C/min, Differential Scanning Calorimetry (DSC)	ISO 3146
Deflection Temperature at 0.46 MPa (66 psi)	60 °C	Molded amorphous with 20ºC mold temperature	ISO 75-1/-2

Mechanical	Value & Unit	Test Condition	Test Method
Elongation at Yield	2.7 %	23°C, 50 mm/min, Molded amorphous with 20ºC mold temperature	ISO 527-1/-2
Tensile Modulus	2300 MPa	23°C, 1mm/min, Molded amorphous with 20ºC mold temperature	ISO 527-1/-2
Tensile Strength	46 MPa	23°C, 50mm/min, Molded amorphous with 20ºC mold temperature	ISO 527-1/-2
Elongation at Break	20 %	23°C, 50 mm/min, Molded amorphous with 20ºC mold temperature	ISO 527-1/-2
Flexural Modulus	2200 MPa	23°C, 2mm/min, Molded amorphous with 20ºC mold temperature	ISO 178
Flexural Strength	55 MPa	23°C, 2mm/min, Molded amorphous with 20ºC mold temperature	ISO 178
Impact Strength, Charpy Notched	5.6 kJ/m^2	23°C, Molded amorphous with 20ºC mold temperature	ISO 179/1eA

Physical	Value & Unit	Test Condition	Test Method
Density	1.23 g/cm^3	At 23°C, 50% H.R	ISO 1183-1

Melt Volume-Flow Rate (MVR)	1.8 cc/10 min	At 190°C, 2.16 kg	ISO 1133

INZEA® F38 Processing Guidelines

Injection Molding	Value & Unit	Test Condition	Test Method
Melt Temperature	155 - 170 °C		
Mold Temperature	20 - 30 °C		
Drying Temperature	60 °C		

Extrusion/Injection Molding	Value & Unit	Test Condition	Test Method
Moisture Content	< 1 %		

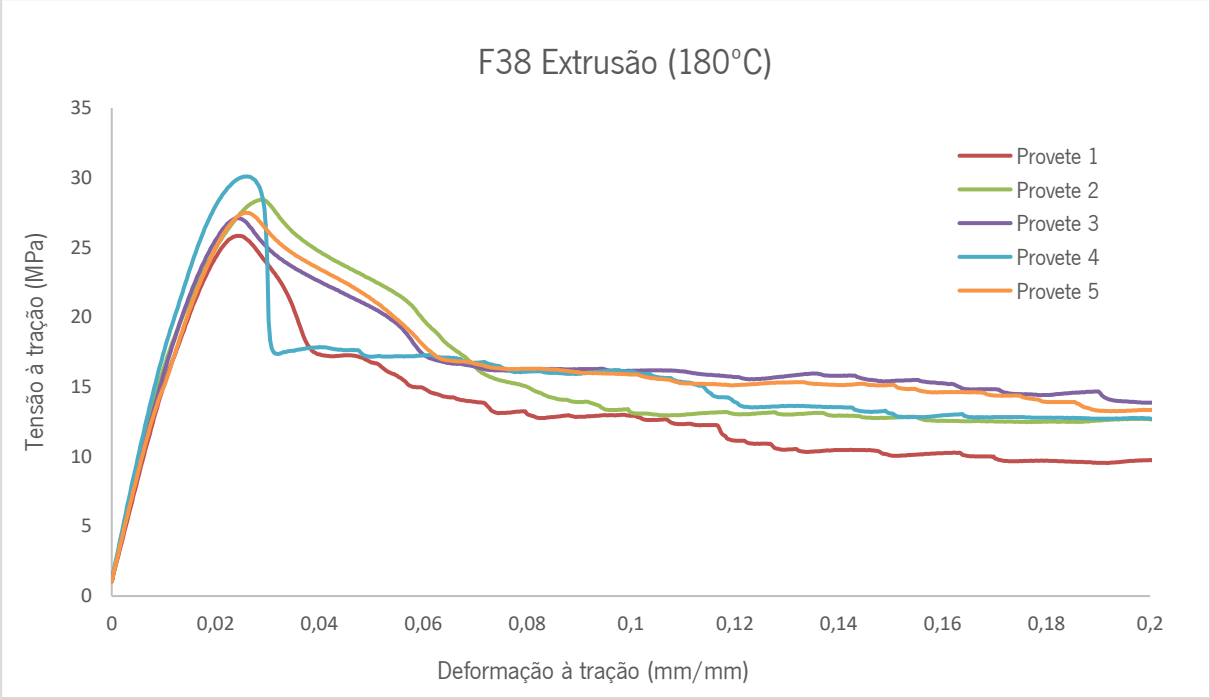
Help us improve the Universal Selector

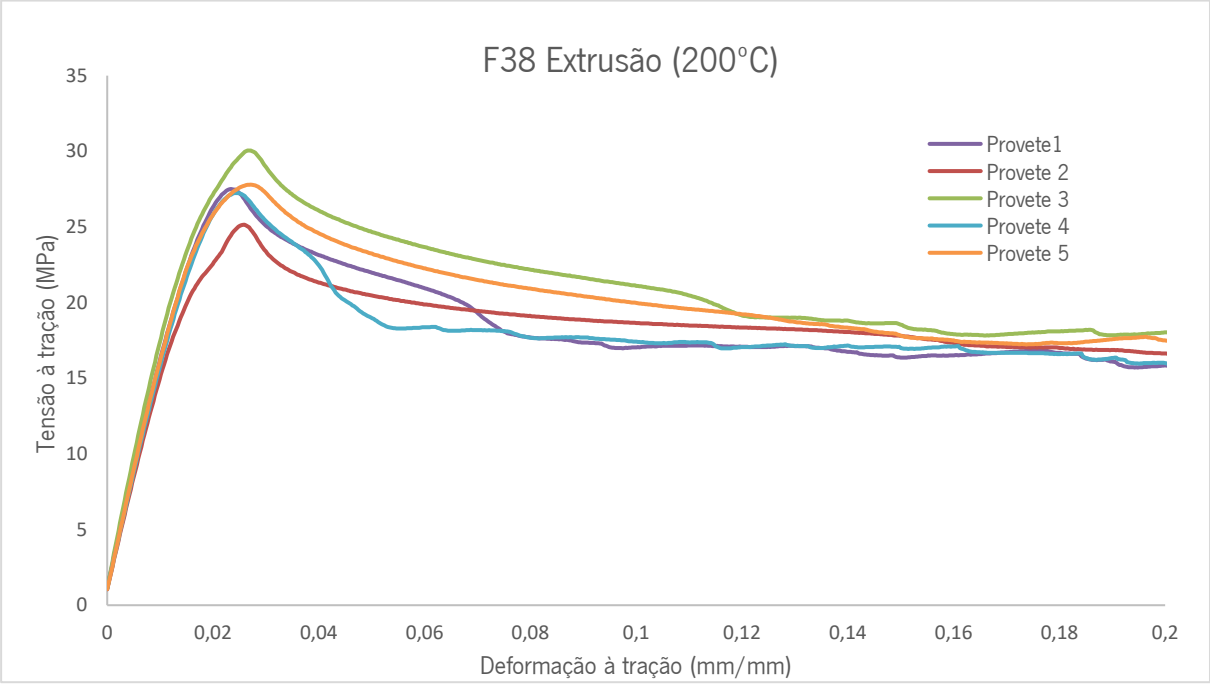
You can't find what you are looking for? Please report missing products / suppliers, point out errors, or simply tell us how we could make the Universal Selector better.

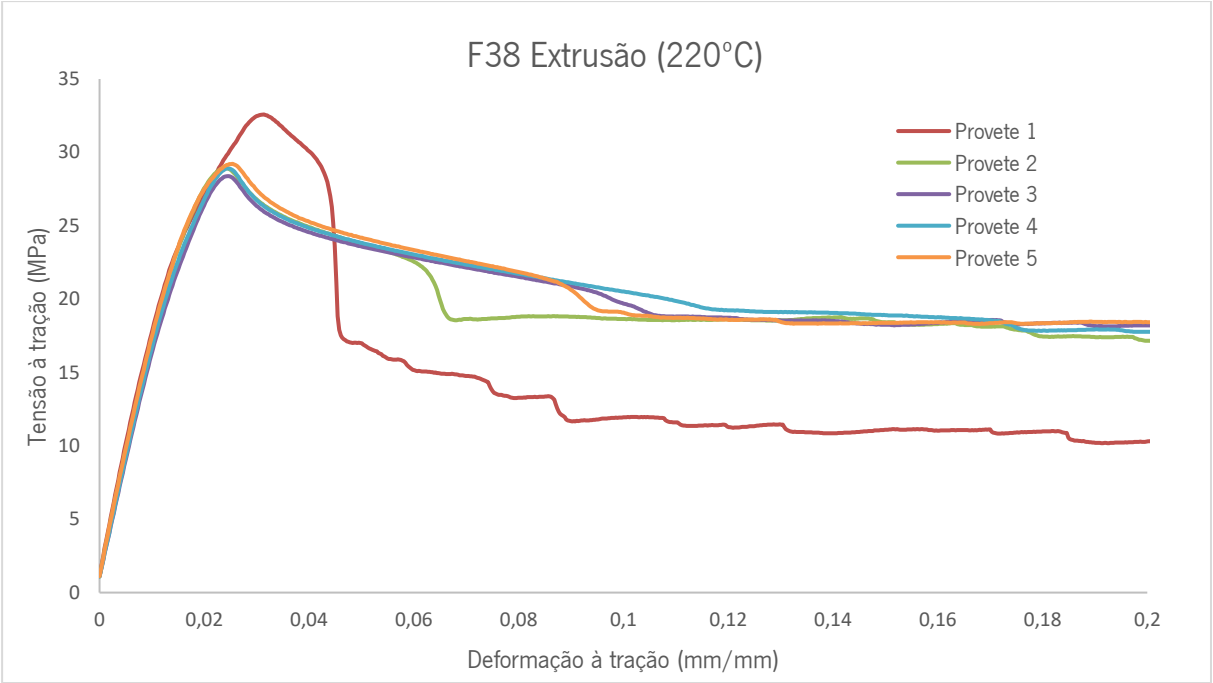
Send a Feedback

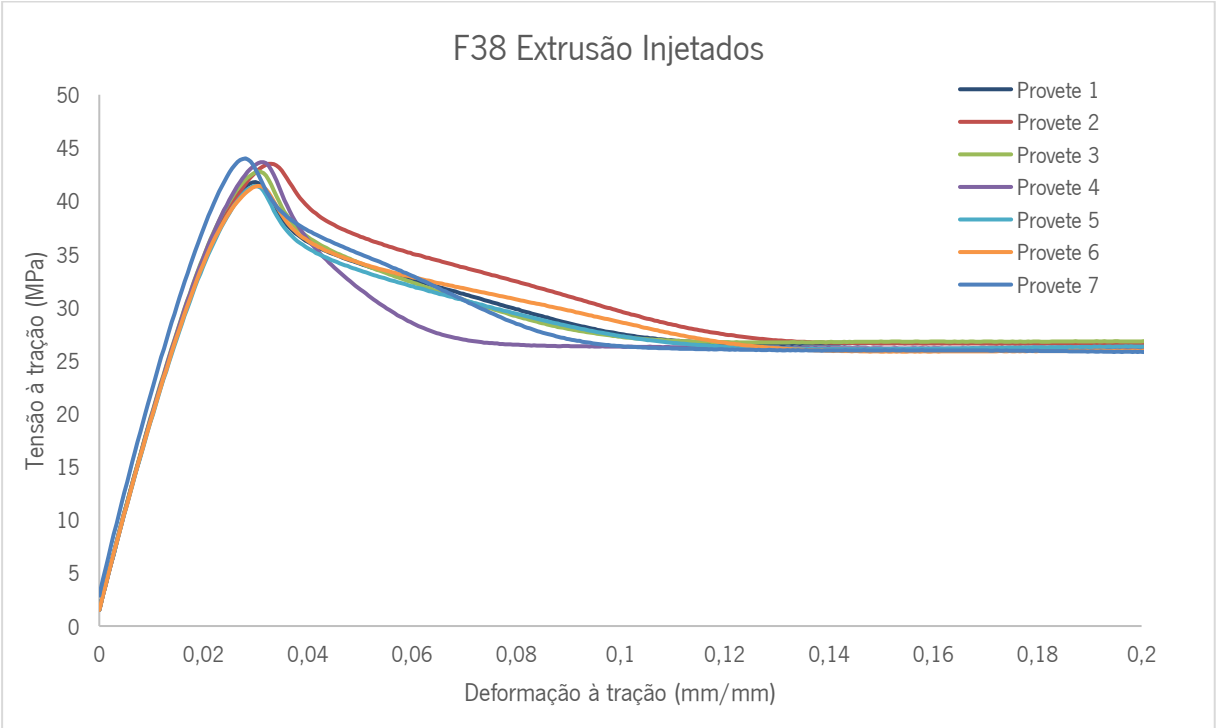
ANEXO II – CURVAS TENSÃO/ DEFORMAÇÃO DOS ENSAIOS MECÂNICOS

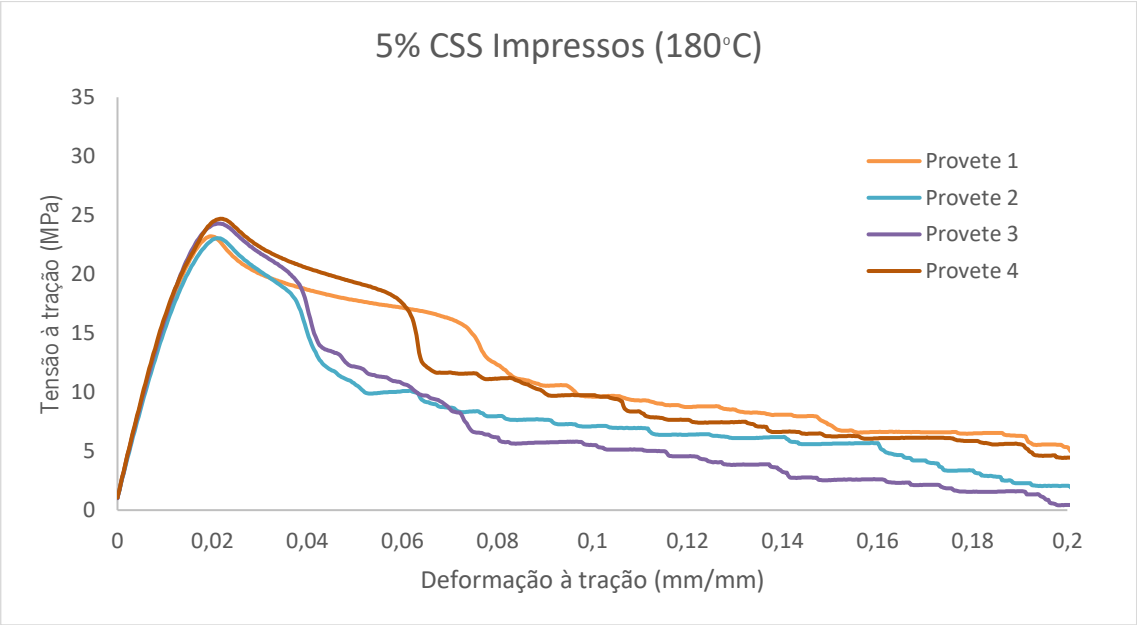
Ensaios realizados a 10 mm/ min:

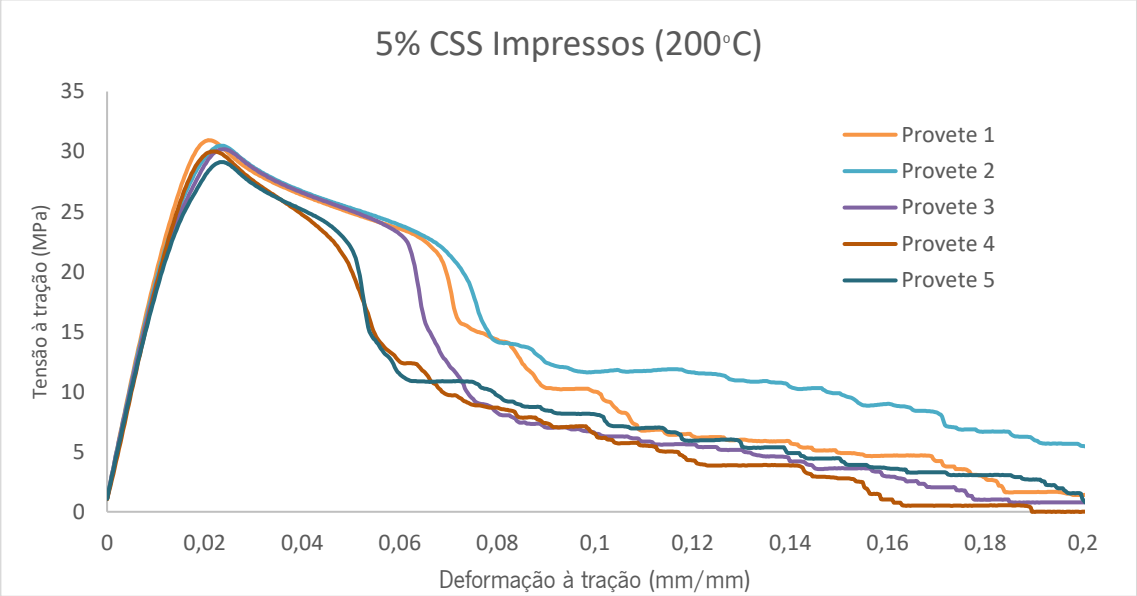


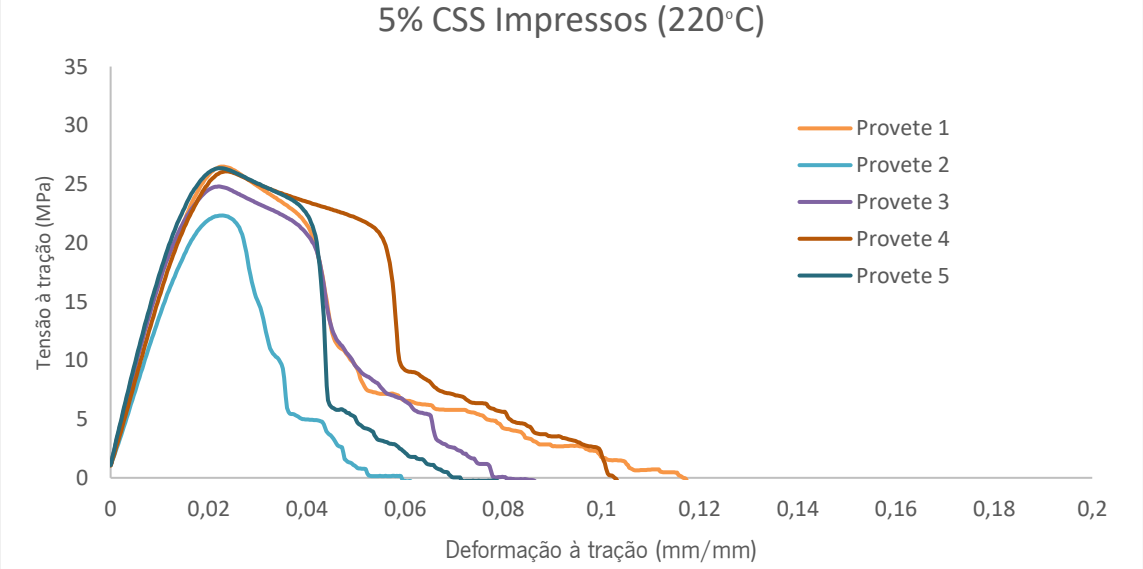


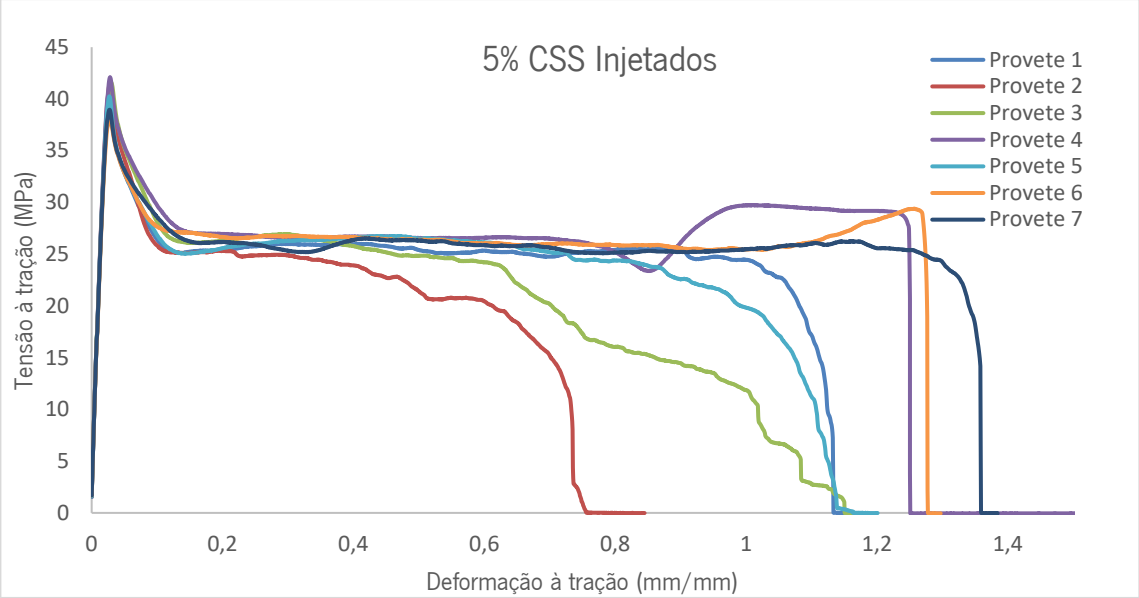

F38 Extrusão (220°C)
Tensão à tração (MPa)
Deformação à tração (mm/mm)
Provete 1
Provete 2
Provete 3
Provete 4
Provete 5
0
5
10
15
20
25
30
35
0
0,02
0,04
0,06
0,08
0,1
0,12
0,14
0,16
0,18
0,2

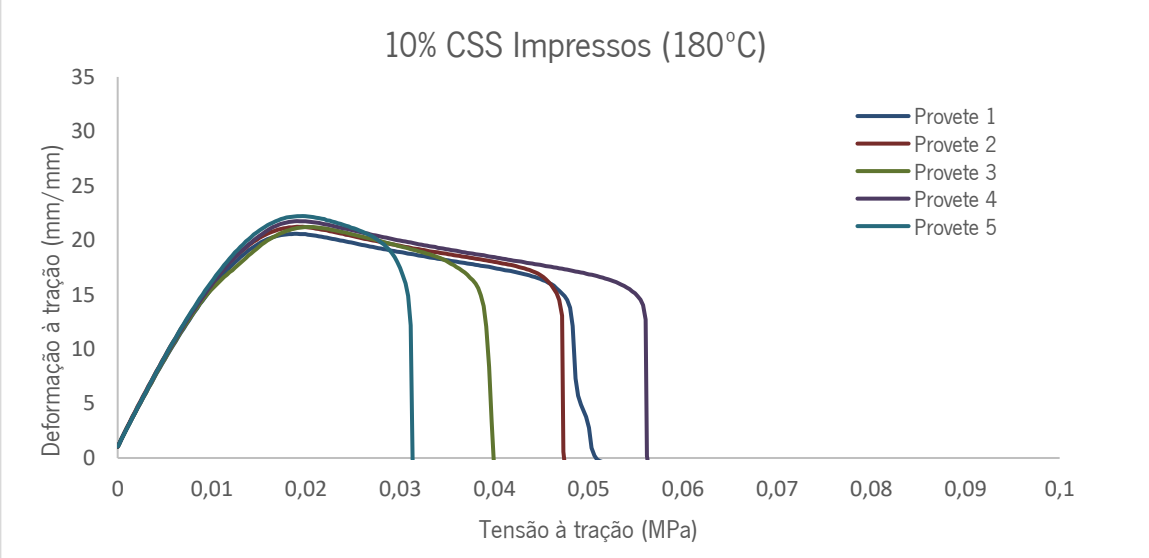

F38 Extrusão Injetados
Tensão à tração (MPa)
Deformação à tração (mm/mm)
Provete 1
Provete 2
Provete 3
Provete 4
Provete 5
Provete 6
Provete 7
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
0
0,02
0,04
0,06
0,08
0,1
0,12
0,14
0,16
0,18
0,2

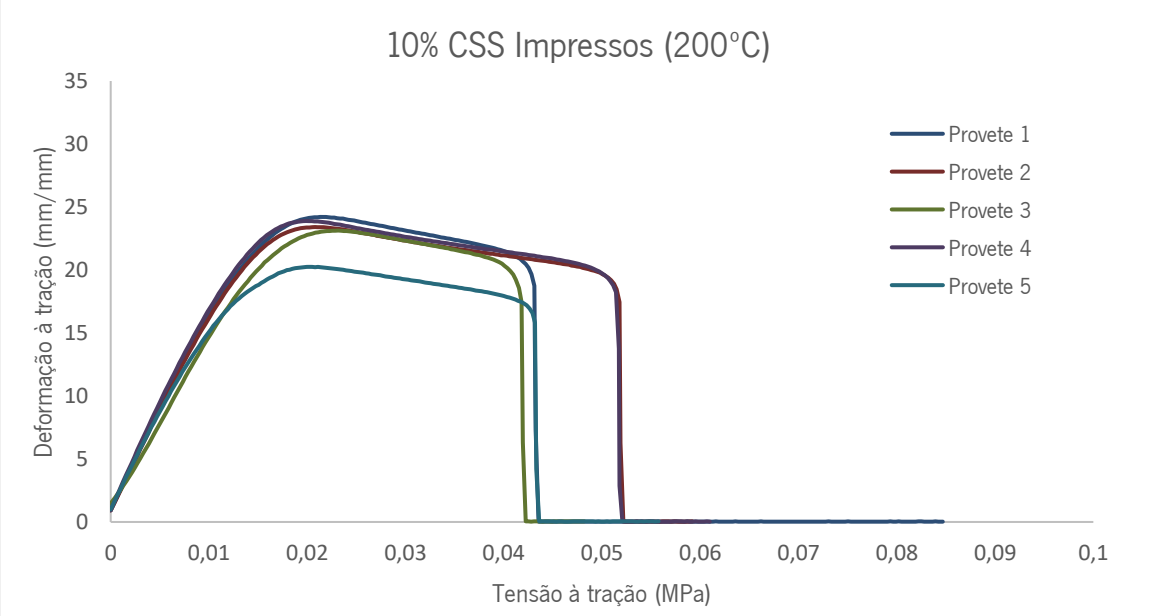

5% CSS Impressos (180ºC)
Tensão à tração (MPa)
Deformação à tração (mm/mm)
Provete 1
Provete 2
Provete 3
Provete 4
0
5
10
15
20
25
30
35
0
0,02
0,04
0,06
0,08
0,1
0,12
0,14
0,16
0,18
0,2

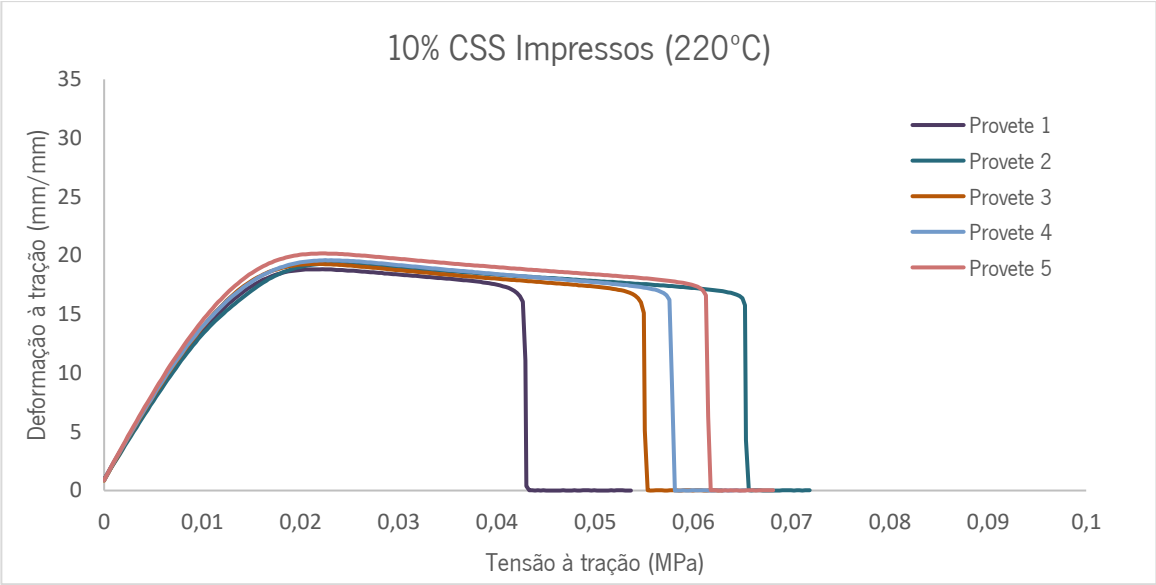

5% CSS Impressos (200ºC)
Tensão à tração (MPa)
Deformação à tração (mm/mm)
Provete 1
Provete 2
Provete 3
Provete 4
Provete 5
0
5
10
15
20
25
30
35
0
0,02
0,04
0,06
0,08
0,1
0,12
0,14
0,16
0,18
0,2

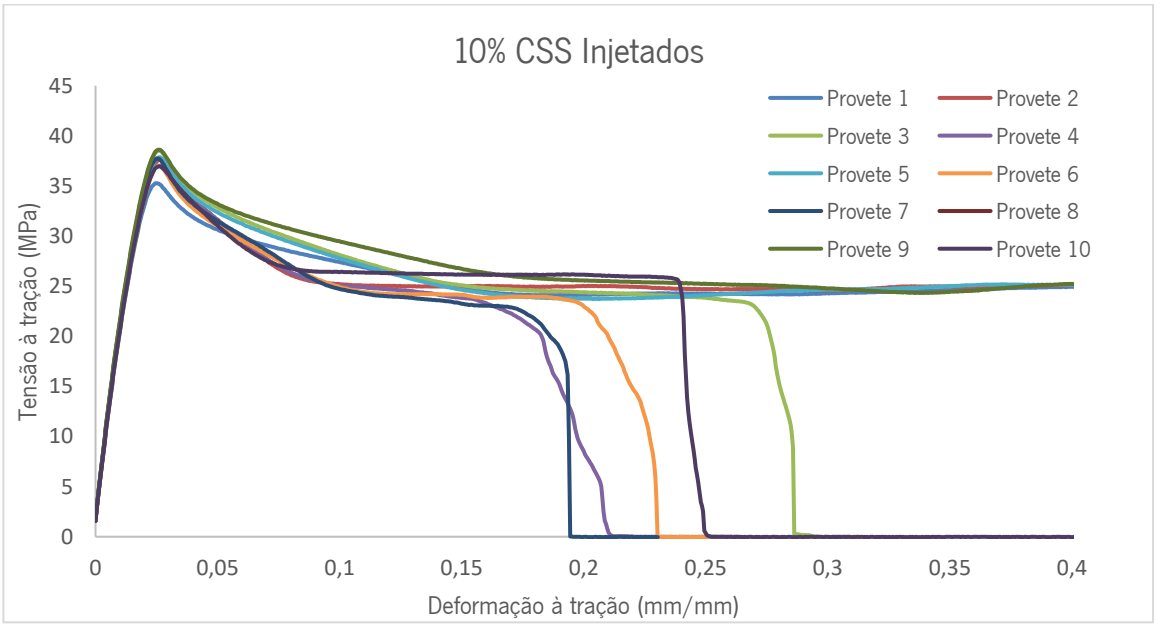

5% CSS Impressos (220ºC)
Tensão à tração (MPa)
Deformação à tração (mm/mm)
Provete 1
Provete 2
Provete 3
Provete 4
Provete 5
0
5
10
15
20
25
30
35
0
0,02
0,04
0,06
0,08
0,1
0,12
0,14
0,16
0,18
0,2

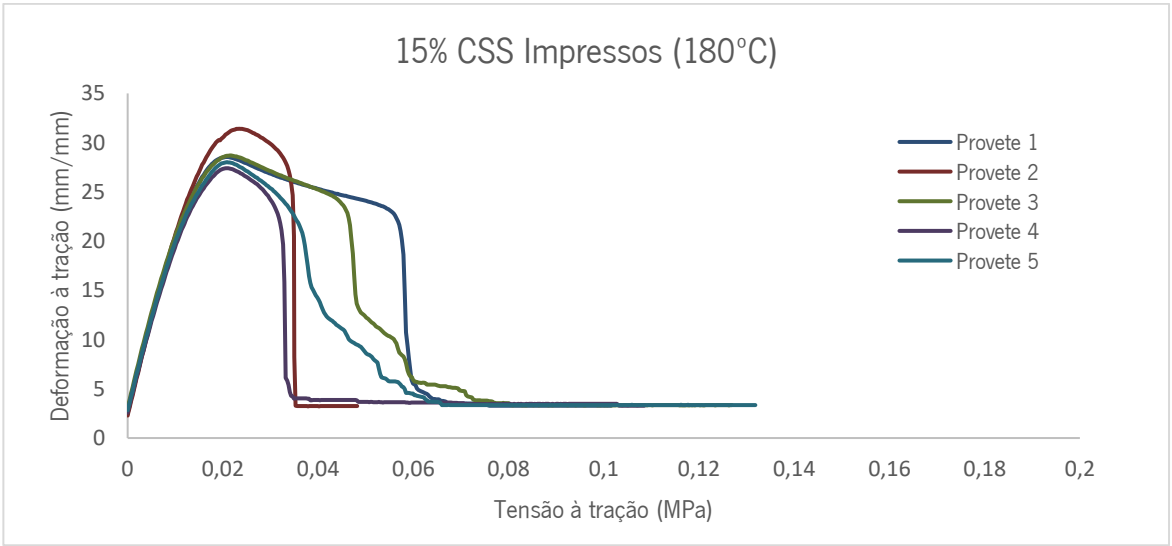

5% CSS Injetados
Provete 1
Provete 2
Provete 3
Provete 4
Provete 5
Provete 6
Provete 7
Tensão à tração (MPa)
Deformação à tração (mm/mm)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
1,2
1,4

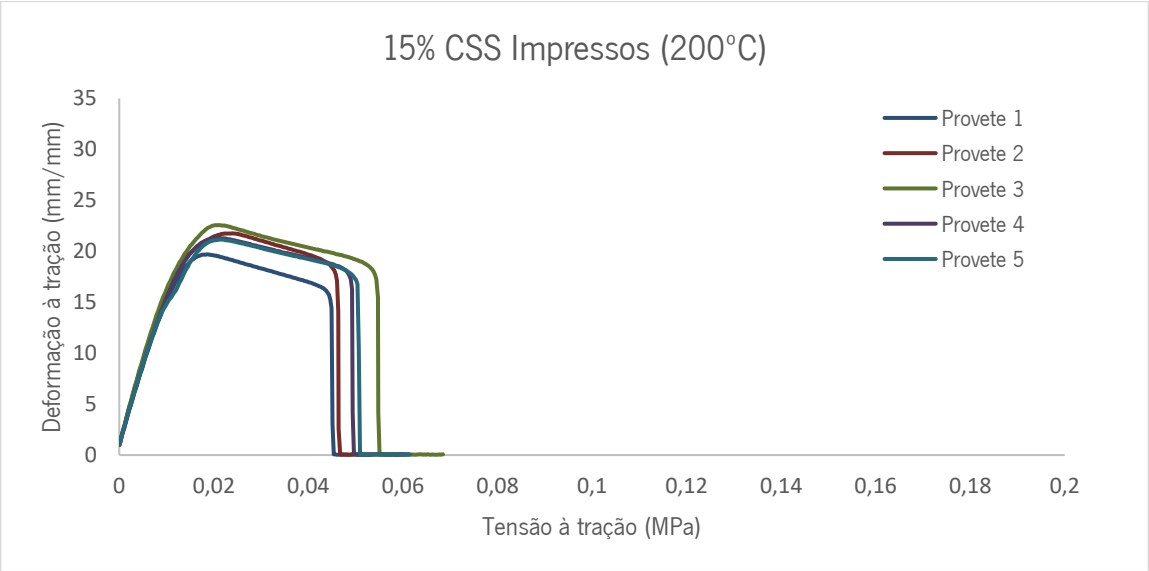

10% CSS Impressos (180°C)
Provete 1
Provete 2
Provete 3
Provete 4
Provete 5
Deformação à tração (mm/mm)
Tensão à tração (MPa)
0
5
10
15
20
25
30
35
0
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
0,06
0,07
0,08
0,09
0,1

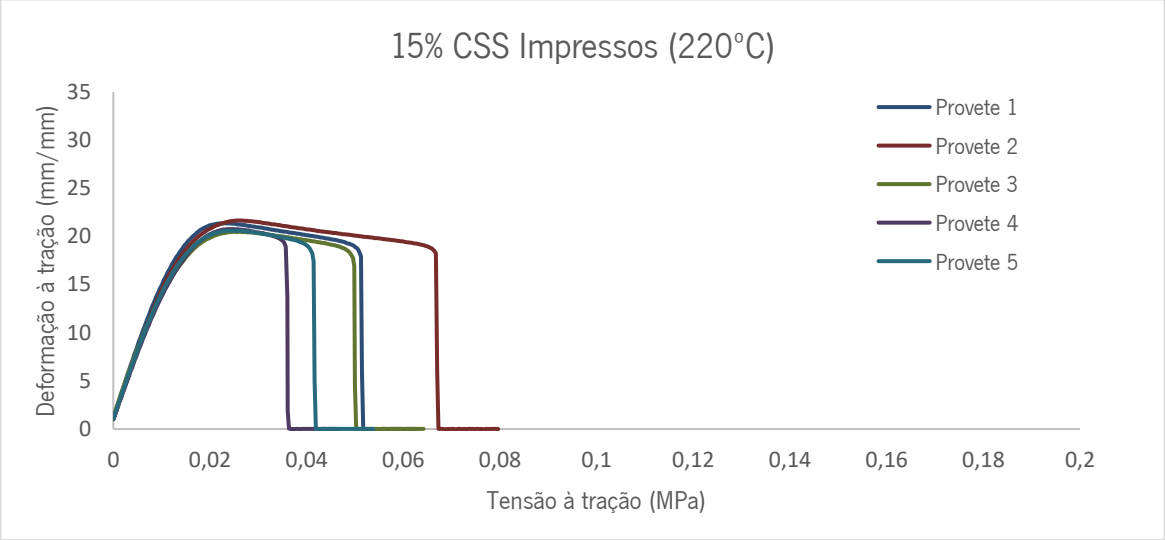

10% CSS Impressos (200°C)
Provete 1
Provete 2
Provete 3
Provete 4
Provete 5
Deformação à tração (mm/mm)
Tensão à tração (MPa)
0
5
10
15
20
25
30
35
0
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
0,06
0,07
0,08
0,09
0,1

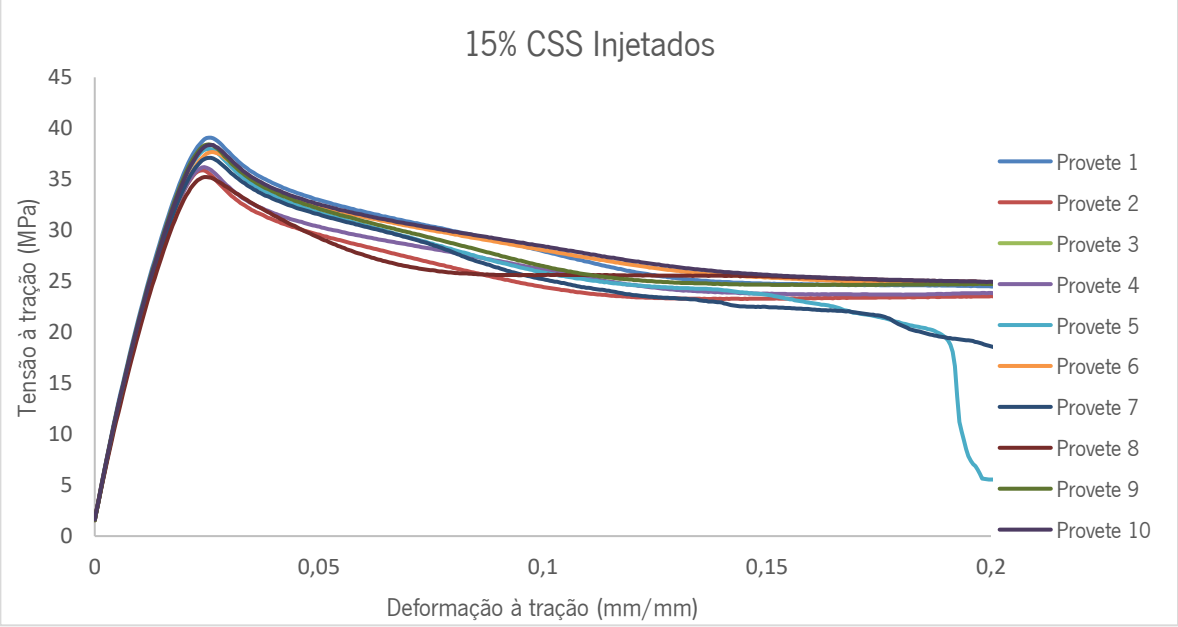

10% CSS Impressos (220°C)
Deformação à tração (mm/mm)
Tensão à tração (MPa)
Provete 1
Provete 2
Provete 3
Provete 4
Provete 5
0
5
10
15
20
25
30
35
0
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
0,06
0,07
0,08
0,09
0,1


10% CSS Injetados
Tensão à tração (MPa)
Deformação à tração (mm/mm)
Provete 1
Provete 2
Provete 3
Provete 4
Provete 5
Provete 6
Provete 7
Provete 8
Provete 9
Provete 10
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
0
0,05
0,1
0,15
0,2
0,25
0,3
0,35
0,4

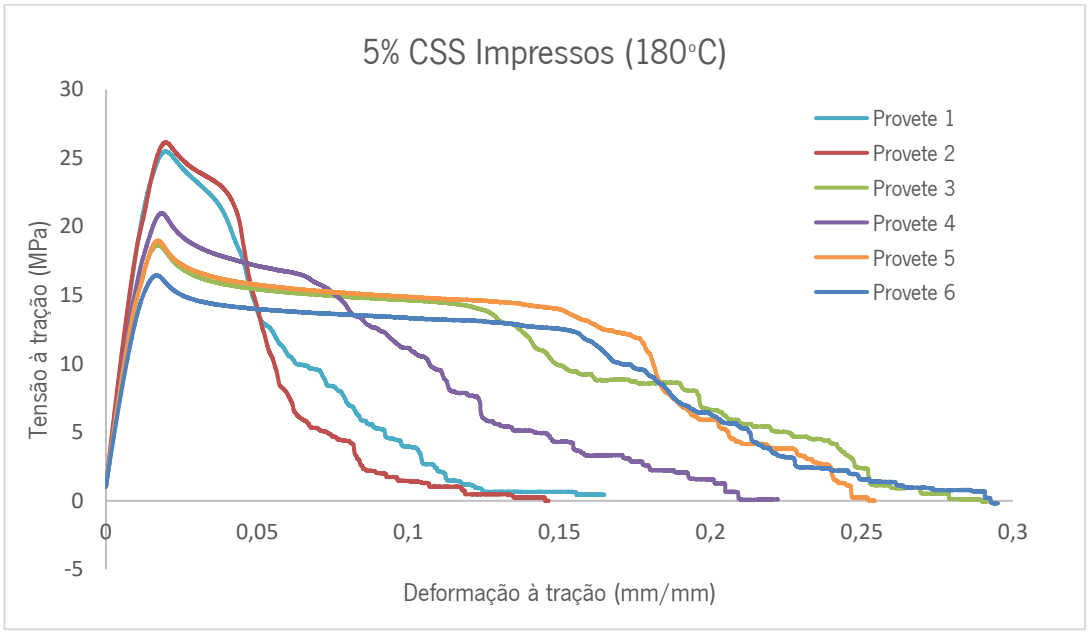

15% CSS Impressos (180°C)
Deformação à tração (mm/mm)
Tensão à tração (MPa)
Provete 1
Provete 2
Provete 3
Provete 4
Provete 5
0
5
10
15
20
25
30
35
0
0,02
0,04
0,06
0,08
0,1
0,12
0,14
0,16
0,18
0,2

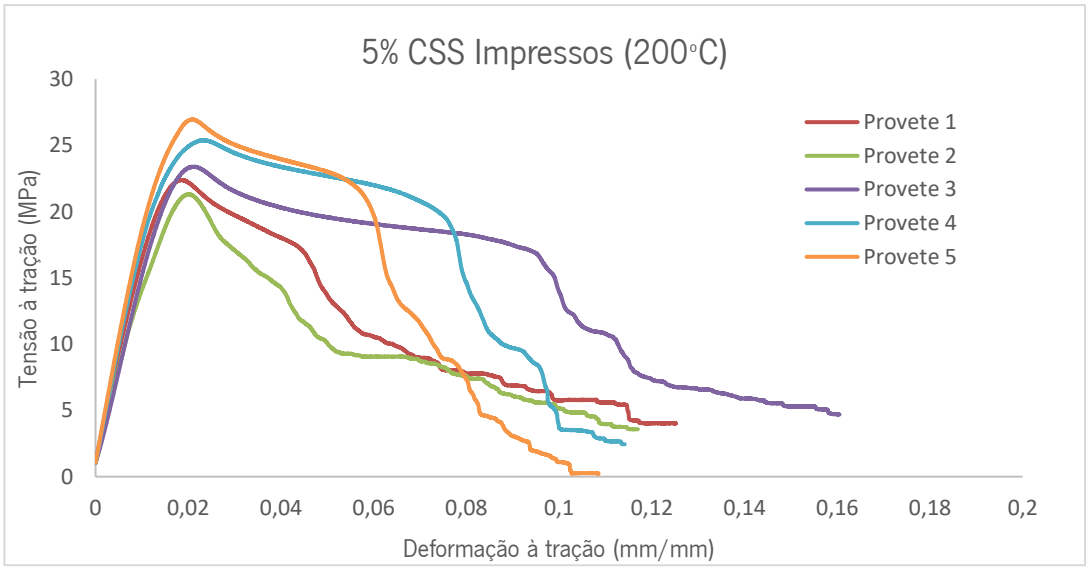

15% CSS Impressos (200°C)
Deformação à tração (mm/mm)
35
30
25
20
15
10
5
0
0
0,02
0,04
0,06
0,08
0,1
0,12
0,14
0,16
0,18
0,2
Tensão à tração (MPa)
Provete 1
Provete 2
Provete 3
Provete 4
Provete 5

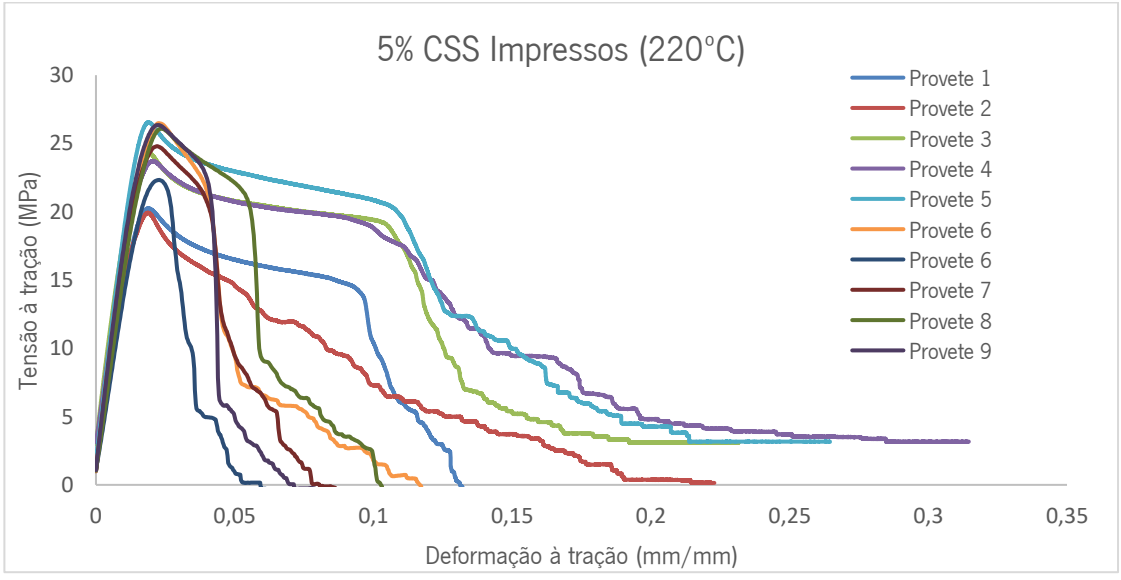

15% CSS Impressos (220°C)
Deformação à tração (mm/mm)
35
30
25
20
15
10
5
0
0
0,02
0,04
0,06
0,08
0,1
0,12
0,14
0,16
0,18
0,2
Tensão à tração (MPa)
Provete 1
Provete 2
Provete 3
Provete 4
Provete 5

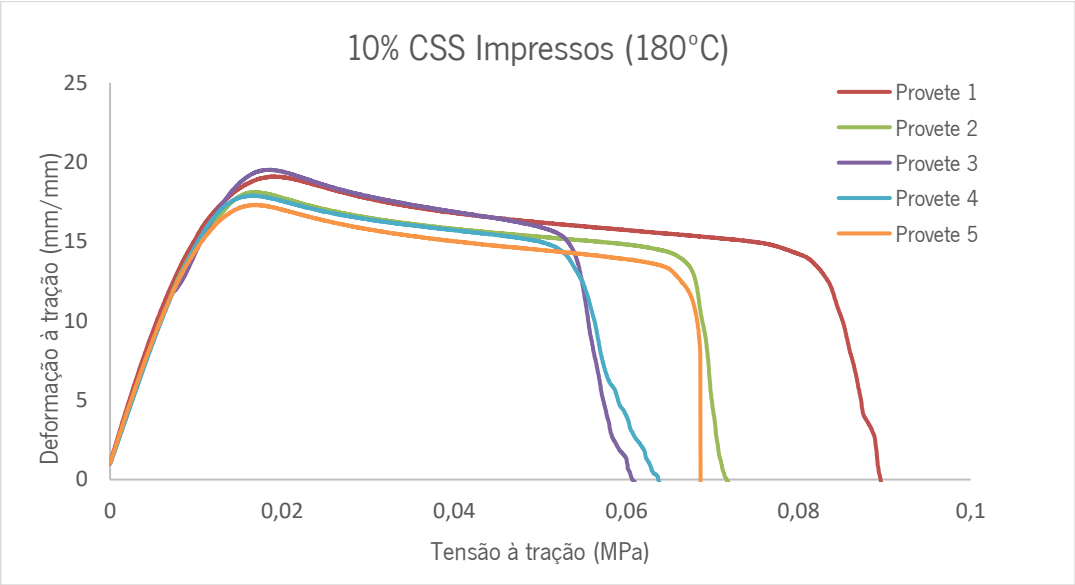

15% CSS Injetados
Tensão à tração (MPa)
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
0
0,05
0,1
0,15
0,2
Deformação à tração (mm/mm)
Provete 1
Provete 2
Provete 3
Provete 4
Provete 5
Provete 6
Provete 7
Provete 8
Provete 9
Provete 10

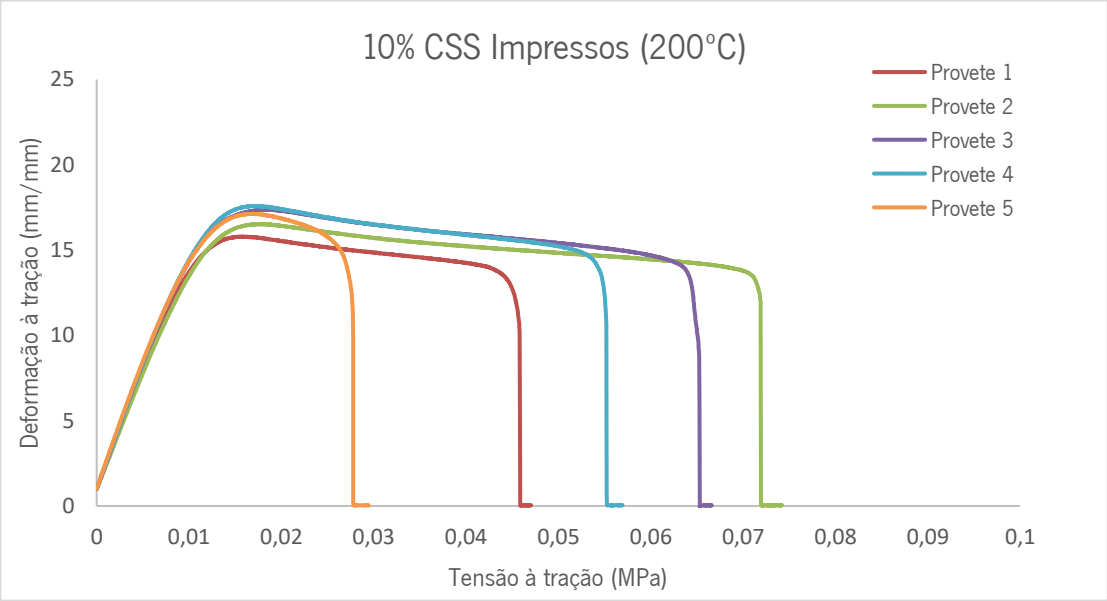
Ensaios realizados a 1 mm/ min:

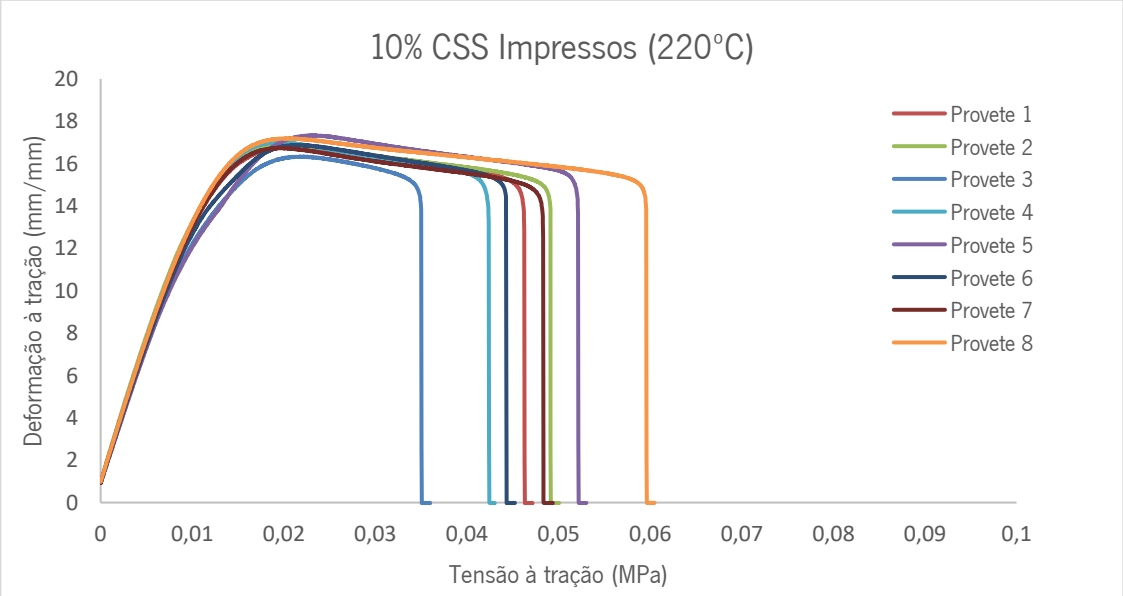


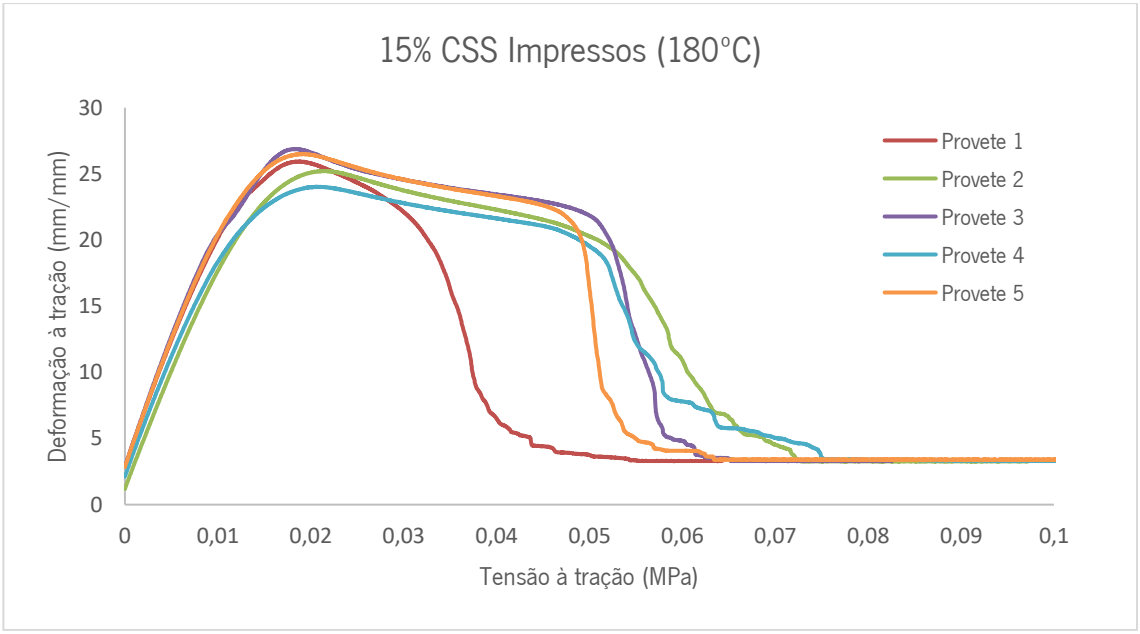


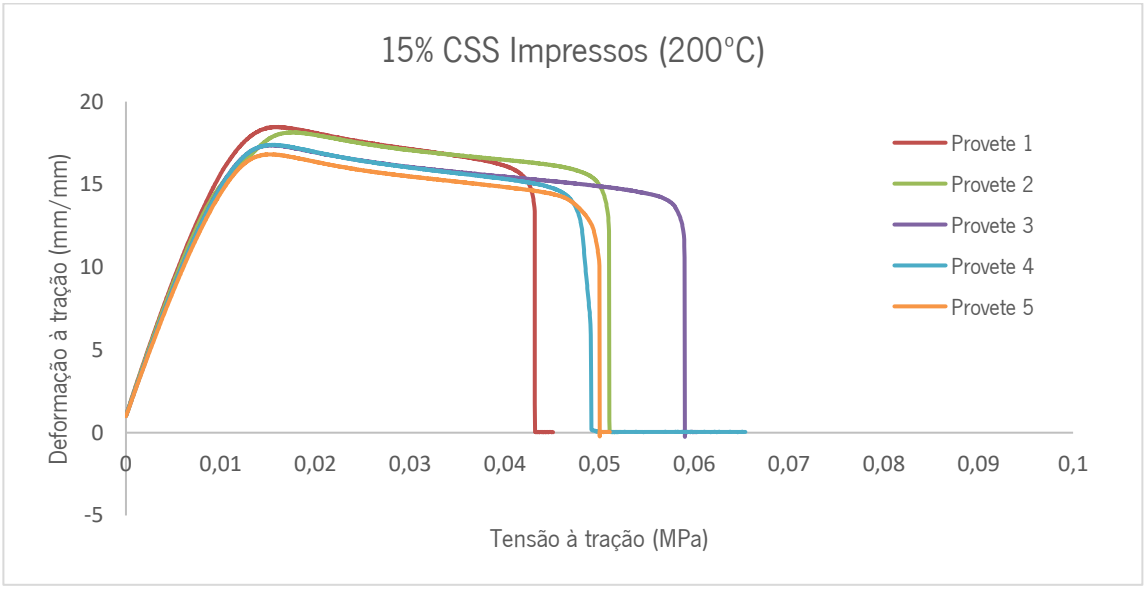


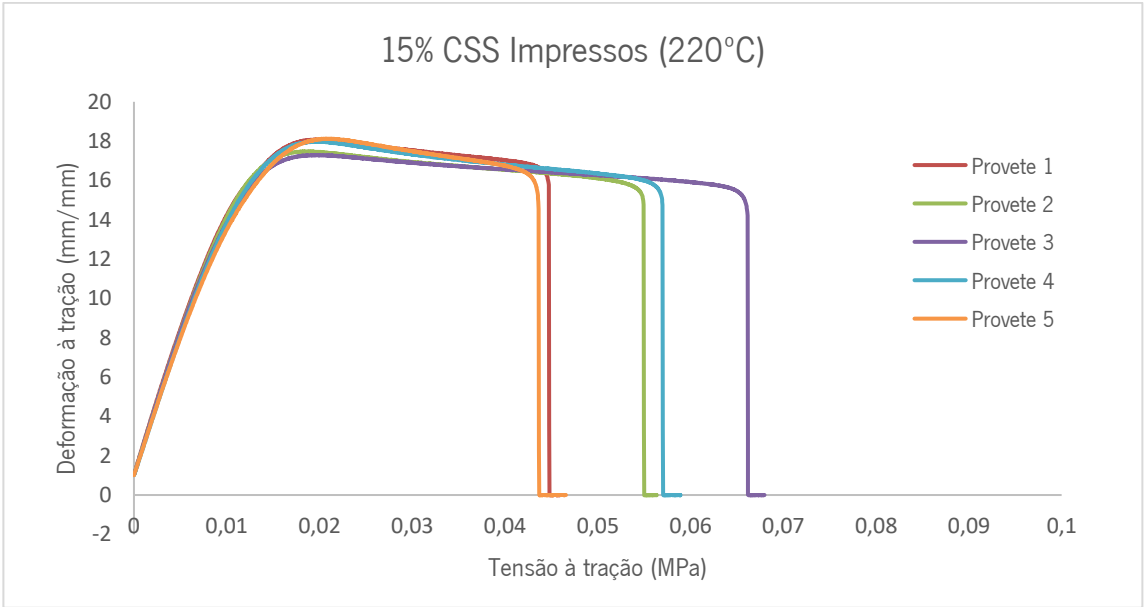

10% CSS Impressos (180°C)
Deformação à tração (mm/mm)
25
20
15
10
5
0
0
0,02
0,04
0,06
0,08
0,1
Tensão à tração (MPa)
Provete 1
Provete 2
Provete 3
Provete 4
Provete 5


10% CSS Impressos (200°C)
Deformação à tração (mm/mm)
25
20
15
10
5
0
0
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
0,06
0,07
0,08
0,09
0,1
Tensão à tração (MPa)
Provete 1
Provete 2
Provete 3
Provete 4
Provete 5


10% CSS Impressos (220°C)
Deformação à tração (mm/mm)
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
0
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
0,06
0,07
0,08
0,09
0,1
Tensão à tração (MPa)
Provete 1
Provete 2
Provete 3
Provete 4
Provete 5
Provete 6
Provete 7
Provete 8


15% CSS Impressos (180°C)
Deformação à tração (mm/mm)
30
25
20
15
10
5
0
0
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
0,06
0,07
0,08
0,09
0,1
Tensão à tração (MPa)
Provete 1
Provete 2
Provete 3
Provete 4
Provete 5


15% CSS Impressos (200°C)
Deformação à tração (mm/mm)
20
15
10
5
0
-5
0
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
0,06
0,07
0,08
0,09
0,1
Tensão à tração (MPa)
Provete 1
Provete 2
Provete 3
Provete 4
Provete 5


15% CSS Impressos (220°C)
Deformação à tração (mm/mm)
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
-2
0
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
0,06
0,07
0,08
0,09
0,1
Tensão à tração (MPa)
Provete 1
Provete 2
Provete 3
Provete 4
Provete 5