



**Inês Barroso de  
Moura Praça**

**Valorização de resíduo de processo de SLS com  
recurso a tecnologias de produção alternativas**

Valorization of residues from SLS process using alternative  
production technologies





**Inês Barroso de  
Moura Praça**

**Valorização de resíduo de processo de SLS com  
recurso a tecnologias de produção alternativas**

Valorization of residues from SLS process using alternative  
production technologies

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, realizada sob orientação científica do Doutor Victor Fernando Santos Neto, Professor Auxiliar em Regime Laboral, do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro, e da Doutora Ana Lúcia Lourenço Pires, Coordenadora da área de I&D do Centro Tecnológico da Indústria de Moldes, Ferramentas Especiais e Plásticos.

Esta dissertação teve o apoio dos projetos UIDB/00481/2020 e UIDP/00481/2020 - Fundação para a Ciência e a Tecnologia; e CENTRO-01-0145 FEDER-022083 - Programa Operacional Regional do Centro (Centro2020), através do Portugal 2020, Investimento RE-COS-i02 - Missão Interface, nº 03//05-i02/2022, do Plano de Recuperação e Resiliência e do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional.



**O júri / The jury**

Presidente / President

**Doutora Isabel Maria Alexandrino Duarte**

Investigadora Auxiliar da Universidade de Aveiro

Vogais / Committee

**Prof. Doutor João Pedro Grosa Magrinho**

Professor Auxiliar Convidado do *Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa*

**Prof. Doutor Victor Fernando Santos Neto**

Professor Auxiliar em Regime Laboral da Universidade de Aveiro



## Agradecimentos / Acknowledgements

Gostaria de expressar o meu agradecimento a todos os que me apoiaram e prestaram assistência ao longo do meu percurso académico e em especial na realização da minha dissertação.

Primeiramente, gostaria de agradecer à minha equipa de orientação: Professor Victor Fernando Santos Neto, Doutora Ana Lúcia Lourenço Pires e Doutor João Caseiro por toda a extensa orientação científica, apoio e tempo dispendido. É igualmente imprescindível expressar a minha gratidão a todo o grupo SmartPlastics por me auxiliarem e orientarem na parte experimental desta dissertação. Gostaria de estender um agradecimento especial ao Engenheiro Tiago Gomes, por me ensinar a utilizar a extrusora e me guiar por todo o processo de impressão, à Engenheira Sofia Rocha e Engenheiro Ricardo Beja por se disponibilizarem a prestar auxílio e acompanhamento durante os testes de tração e à Engenheira Mylene Cadete por me transmitir conhecimento e socorrer quando os ensaios de DSC e MFI não ocorriam como desejado. Um agradecimento especial a todos os meus amigos do curso, que me acompanharam por inúmeras noites e me ajudaram a manter a sanidade mental ao longo de todo este percurso académico. Por último, mas não menos importante, quero expressar uma profunda gratidão à minha família, especialmente aos meus pais e avós que me proporcionaram a possibilidade de frequentar o ensino superior, me motivaram sempre a dar o meu melhor e apoiaram incondicionalmente.

A todos o meu sincero obrigado por fazerem parte desta conquista, todas as vossas contribuições foram fundamentais e verdadeiramente apreciadas.





**Keywords**

Selective Laser Sintering, Polyamide 12, Fused Deposition Modeling, Injection Molding, Powder reuse, Powder degradation

**Abstract**

Additive Manufacturing has emerged as one of the most transformative and disruptive technologies of modern times. In this era of technological advances and dynamic changes, it is imperative to understand the importance of Additive Manufacturing in the present and in shaping the future, in order to optimize various aspects of production, innovation, and sustainability. Selective Laser Sintering stands out as a growing technology due to its precision, ability to manufacture complex geometries, elimination of the need for molds, enabling customized production, among other advantages [1].

In this process, one of the most frequently used polymers is Polyamide 12 (PA12) [2]. During the manufacturing process, a relevant percentage of the powder present in the construction chamber does not undergo the sintering process, which is essential for the production of the final piece but not directly participating in its formation, acting more like a mold. However, during heating, this polymer is subject to thermal degradation, which limits the number of times the unsintered material can be reused. Given the growing interest in this technology, it becomes imperative to find an alternative use for the waste generated by SLS [3].

This study aims to evaluate a strategy aimed at promoting the reuse of Polyamide 12 after its application in the Selective Laser Sintering process, with the purpose of reducing waste and extending the material's lifecycle. The evaluation included the use of PA12 in the processes of Fused Deposition Modeling (FDM) and Injection Molding (IM).

The results of this study demonstrate that there is evidence of degradation in the rejected residue after the SLS process, resulting in a material with lower fluidity and slightly less crystalline. However, such degradation does not significantly affect the mechanical properties of the material, enabling its reuse through FDM and IM. The solution addressed in this study is not only economically advantageous, due to the cost of virgin raw materials, but also represents a sustainable solution, avoiding improper disposal of this material in landfills.



## Palavras-chave

Sinterização Seletiva por Laser, Poliamida 12, Modelagem de Deposição Fundida, Moldação por Injeção, Reuso, Degradação

## Resumo

A Manufatura Aditiva emergiu como uma das tecnologias mais transformadoras e disruptivas dos tempos modernos. Nesta Era de avanços tecnológicos e mudanças disruptivas, é imperativo compreender a importância da Manufatura Aditiva no presente e na criação do futuro, de forma otimizar os vários aspectos da produção, inovação e sustentabilidade. A Sinterização Seletiva por Laser destaca-se como uma tecnologia crescente devido à sua precisão, capacidade de fabricar peças de geometrias complexas, dispensar o uso de moldes, permitir uma produção personalizada, entre outros [1].

Neste processo um dos materiais frequentemente utilizado é a Poliamida 12 (PA12). Durante o processo de fabrico, uma percentagem relevante deste material está presente na câmara de construção mas não participa diretamente da sua formação, isto é, não sofre o processo de sinterização. No entanto este é essencial para a produção da peça final, agindo como molde. Durante o aquecimento, o polímero está sujeito a altas temperaturas que pode vir a provocar degradação térmica assim restringindo a quantidade de vezes que o material não sinterizado pode ser reutilizado. Dado o crescente interesse por esta tecnologia, torna-se imperativo encontrar um outro uso alternativo para os resíduos gerados pelo processo de SLS [3].

Este estudo tem como objetivo avaliar uma estratégia destinada a promover a reutilização da Poliamida 12 após a sua aplicação no processo de Sinterização Seletiva a Laser, com o propósito de reduzir o desperdício e prolongar o ciclo de vida do material. A avaliação incluiu a utilização de PA12 nos processos de Modelação por Deposição Fundida (FDM) e Moldação por Injeção (MI). Os resultados deste estudo demonstram que existem evidências de degradação no resíduo rejeitado após o processo de SLS, resultando em um material com menor fluidez e ligeiramente menos cristalino. No entanto tal degradação não afeta suficientemente as propriedades mecânicas do material para que impeça a sua reutilização por processos alternativos como a MI. Os resultados imperscrutáveis associados ao processo de FDM tornam-na uma solução menos viável para a reutilização do material, principalmente em aplicações dinâmicas onde a força seja variável. As soluções abordadas neste estudo contribuem para a sustentabilidade, pois evitam o descarte do material prolongando o seu ciclo de vida sem a adição de nenhum processo intermédio.



# Índice

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Introdução . . . . .	1
1.2	CENTIMFE . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Contexto teórico</b>	<b>3</b>
2.1	Polímeros . . . . .	3
2.1.1	Formato . . . . .	5
2.1.1.1	Polímeros em pó . . . . .	5
2.1.2	Poliamida 12 . . . . .	6
2.2	Processos de fabrico . . . . .	7
2.2.1	Sinterização Seletiva a Laser . . . . .	7
2.2.2	Modelagem por Deposição Fundida . . . . .	8
2.2.3	Moldação por Injeção . . . . .	8
2.3	Mecanismos de degradação dos polímeros . . . . .	9
2.3.1	Tipos de alterações estruturais dos polímeros . . . . .	10
2.3.1.1	Reticulação . . . . .	10
2.3.1.2	Quebra de cadeia . . . . .	10
2.3.2	Degradação da Poliamida 12 no processo de sinterização seletiva a laser . . . . .	11
2.3.2.1	Degradação Térmica . . . . .	12
2.3.2.2	Degradação Térmico-Oxidativa . . . . .	12
2.3.2.3	Degradação Hidrolítica . . . . .	12
2.3.2.4	Degradação Mecânica . . . . .	12
2.4	Revisão de trabalhos semelhantes . . . . .	12
2.4.1	Peso molecular . . . . .	13
2.4.2	Propriedades térmicas e reológicas . . . . .	14
2.4.3	Qualidade superficial das peças . . . . .	14
2.4.4	Condições de processamento . . . . .	16
2.4.5	Reutilizar a Poliamida 12 por tecnologias de produção alternativas . . . . .	17
<b>3</b>	<b>Material e Metodologia</b>	<b>19</b>
3.1	Calometria diferencial de varrimento (DSC) . . . . .	20
3.1.1	Procedimento . . . . .	21
3.2	Índice de fluidez (MFI) . . . . .	22
3.2.1	Procedimento . . . . .	22

3.3	Análise da viabilidade do processamento . . . . .	23
3.3.1	Fabrico de provetes por moldação por injeção . . . . .	24
3.3.2	Fabrico de provetes por modelagem por deposição fundida . . . . .	26
3.3.3	Fabrico de provetes por sinterização seletiva a laser . . . . .	28
3.4	Avaliar as propriedades mecânicas do material . . . . .	29
3.4.1	Ensaio de tração . . . . .	29
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>31</b>
4.1	Calorimetria diferencial de varrimento . . . . .	31
4.1.1	Temperatura de fusão e cristalização . . . . .	31
4.1.2	Entalpia de fusão e cristalização . . . . .	33
4.1.3	Cristalinidade . . . . .	33
4.2	Índice de fluidez . . . . .	34
4.3	Ensaio de tração . . . . .	36
4.3.1	Módulo de Young . . . . .	41
4.3.2	Tensão de cedência . . . . .	42
4.3.3	Deformação de cedência . . . . .	43
4.3.4	Tensão de rutura . . . . .	44
4.3.5	Deformação de rutura . . . . .	45
<b>5</b>	<b>Conclusão e trabalhos futuros</b>	<b>47</b>
5.1	Conclusão . . . . .	47
5.2	Trabalhos futuros . . . . .	48
	<b>Referências</b>	<b>49</b>
<b>A</b>	<b>Ficha técnica da Poliamida 12</b>	<b>57</b>

# Lista de Tabelas

2.1	Fatores que mais contribuem para a degradação da Poliamida 12 . . . . .	11
2.2	Classificação do pó reciclado segundo Dotchev [44] . . . . .	15
3.1	Propriedades da Poliamida 12 . . . . .	19
3.2	Condições de processamento da moldação por injeção . . . . .	25
3.3	Condições de processamento da modelagem por deposição fundida . . . . .	27
4.1	Dados estatísticos relativos ao índice de fluidez . . . . .	36
4.2	Dados estatísticos relativos ao Módulo Young . . . . .	42
4.3	Dados estatísticos relativos à Tensão de Cedência . . . . .	43
4.4	Dados estatísticos relativos à Deformação de Cedência . . . . .	44
4.5	Dados estatísticos relativos à Tensão de Rutura . . . . .	45
4.6	Dados estatísticos relativos à Deformação de rutura . . . . .	46

Página intencionalmente deixada em branco.



# Lista de Figuras

2.1	Gráfico teórico DSC da PA12 . . . . .	6
2.2	Princípio de funcionamento de impressão SLS, adaptado de [24] . . . . .	8
2.3	Diferentes fases de um ciclo de injeção. Retirado de [30] . . . . .	9
2.4	Ligação cruzada (a), quebra de cadeia (b). Adaptado de [37] . . . . .	11
2.5	Técnica de cromatografia de permeação em gel, adaptado de [40] . . . . .	13
2.6	Resultados atingidos por Pham <i>et al</i> pela cromatografia de permeação em gel, adaptado de [5] . . . . .	14
2.7	Qualidade superficial de peças impressas em SLS com índice de fluidez decrescente [44] . . . . .	15
2.8	Propriedades mecânicas de peças impressas com pó reutilizado repetidamente, adaptado de [39] . . . . .	16
3.1	Esquema do trabalho experimental a executar . . . . .	20
3.2	Calorímetro diferencial de varrimento, modelo TA Instruments-Discovery DSC250 [51] . . . . .	21
3.3	Plastômetro, modelo Göttfert MI-3 [54] . . . . .	22
3.4	Provete do tipo 5A. Adaptado de [55] . . . . .	23
3.5	Provete do tipo 1BA. Adaptado de [55] . . . . .	24
3.6	Provete com defeito . . . . .	25
3.7	Provetes realizados na mini-injetora . . . . .	25
3.8	Processo de extrusão . . . . .	26
3.9	Filamento obtido com o pó rejeitado (a) e pó virgem (b) . . . . .	26
3.10	Provete com fraca aderência entre camadas . . . . .	28
3.11	Provete 1BA obtido com o pó virgem (a) e pó rejeitado (b) . . . . .	28
3.12	SLS 380 3D systems do CENTIMFE . . . . .	29
3.13	Provete durante o ensaio de tração . . . . .	30
4.1	Representação da segunda curva de aquecimento e arrefecimento para o material virgem (cinza) e para o material rejeitado (verde) . . . . .	32
4.2	Temperatura de fusão e cristalização da PA12 virgem (cinza) e PA12 rejeitado (verde) . . . . .	32
4.3	Entalpia de fusão e cristalização da PA12 virgem (cinza) e PA12 rejeitado (verde) . . . . .	33
4.4	Cristalinidade da PA12 virgem (cinza) e PA12 rejeitado (verde) . . . . .	34
4.5	Índice de fluidez . . . . .	35
4.6	Provete feito por FDM que quebrou camada a camada . . . . .	37
4.7	Curva tensão-deformação da PA12 rejeitada processada por FDM . . . . .	37
4.8	Curva tensão-deformação da PA12 virgem processado por FDM . . . . .	38

4.9	Diâmetros do filamento medidos ao longo de um troço de 0,8m . . . . .	38
4.10	Curva tensão-deformação da PA12 virgem processada por MI . . . . .	39
4.11	Curva tensão-deformação da PA12 rejeitada processada por MI . . . . .	39
4.12	Curva tensão-deformação da PA12 virgem processada por SLS no formato 1BA . . . . .	40
4.13	Curva tensão-deformação da PA12 virgem processada por SLS no formato 5A . . . . .	40
4.14	Módulo de Young . . . . .	42
4.15	Tensão de cedência . . . . .	43
4.16	Deformação de cedência . . . . .	44
4.17	Tensão de rutura . . . . .	45
4.18	Deformação de rutura . . . . .	46

# Acrónimos

**CENTIMFE** Centro Tecnológico da Indústria de Moldes, Ferramentas Especiais e Plásticos.

**DSC** calorimetria diferencial de varrimento.

**FDM** modelagem por deposição fundida.

**MFI** Índice de fluidez.

**MI** moldação por injeção.

**M<sub>n</sub>** peso molecular médio numérico.

**M<sub>w</sub>** peso molecular médio ponderado.

**PA12** Poliamida 12.

**PDI** índice de polidispersão.

**SLS** sinterização seletiva a laser.

Página intencionalmente deixada em branco.

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Introdução

O fabrico aditivo emerge como uma das tecnologias mais transformadoras e disruptivas dos tempos modernos. Nos dias de hoje, testemunha-se uma revolução industrial que vai muito além das linhas de montagem tradicionais e métodos de fabrico convencionais. A capacidade de criar objetos tridimensionais a partir de modelos digitais redefine a maneira como concebemos, projetamos e produzimos uma ampla gama de produtos, desde componentes de aviões altamente sofisticados até próteses médicas personalizadas. Esta tecnologia resolve muitos dos problemas associados ao fabrico centralizado como a capacidade de resposta às necessidades dos consumidores, a necessidade de uma linha de montagem de técnicas subtrativas e de redução dos custos de transporte, sem grande parte das desvantagens como a necessidade de mão de obra qualificada e perda das margens de lucro [4]. Nesta era de avanços tecnológicos e mudanças dinâmicas, é imperativo compreender a importância do fabrico aditivo no presente e na criação do futuro, pois as suas implicações abrangem praticamente todos os aspetos da sociedade moderna, desde a economia à medicina, da inovação à sustentabilidade [5].

Um dos principais candidatos desta revolução é a tecnologia de sinterização seletiva a laser (SLS), pois possui um grande potencial para otimizar a eficiência dos custos. O SLS destaca-se como um método fundamental dentro do amplo espectro do fabrico aditivo [6]. Esta técnica, que consiste na fusão de camadas de material em pó por meio de um laser de alta precisão, oferece um potencial inigualável para a produção de peças complexas e funcionalmente diversas. O SLS está a desempenhar um papel central na democratização da manufatura, permitindo que empresas e indivíduos transformem ideias em realidade sem as restrições tradicionais da mesma.

O processo SLS necessita de pó termoplástico, sendo o mais usado a Poliamida 12 (PA12). Este polímero de alto desempenho é conhecido pela sua durabilidade, resistência à tração e baixa absorção de humidade. No entanto, o seu uso extensivo também levanta questões importantes sobre o descarte e o desperdício como também a eficiência económica. O custo deste material é aproximadamente 100€ por kilo, acrescido ao facto que apenas cerca de 10% a 15% ser transformado numa peça [2]. O restante material não sinterizado acaba por ser degradado pelas altas temperaturas atingidas e apenas poder ser reutilizado um número muito limitado de vezes.

À medida que o fabrico aditivo com SLS se torna mais acessível e disseminada, a quantidade de resíduos de Poliamida 12 também aumenta. À primeira vista, isso pode

parecer um problema ambiental, mas a verdade é que a PA12 possui propriedades únicas que a tornam reciclável. O pó não sinterizado numa impressão 3D SLS pode ser recolhido, processado e reutilizado, reduzindo assim o desperdício de material e promovendo uma abordagem mais sustentável para a manufatura.

Assim, o objetivo primordial desta dissertação reside na avaliação de uma estratégia destinada a promover a reutilização da PA12, após a sua aplicação no contexto do processo SLS, com o propósito de reduzir o desperdício e prolongar o ciclo de vida deste material. A fim de alcançar este objetivo, é imperativo investigar a viabilidade da utilização da PA12 nos processos de fabricação por modelagem por deposição fundida (FDM) e moldação por injeção (MI).

Assim sendo, na segunda secção deste documento, é fornecido um contexto teórico abrangente, abordando vários tópicos necessários para compreensão do estudo, com foco nos processos de fabrico e no material em consideração. A segunda secção deste mesma secção engloba uma revisão bibliográfica, que servirá como alicerce e ponto de partida fundamental para esta investigação. A secção subsequente, detalha a metodologia experimental debruçando-se sobre os ensaios feitos. Na quarta secção, são apresentados os principais resultados e os mesmos são discutidos. Por fim, o quinta secção compreende as conclusões retiradas deste estudo, juntamente com sugestões de trabalhos futuros.

## 1.2 CENTIMFE

Desde a sua criação em 1991, o Centro Tecnológico da Indústria de Moldes, Ferramentas Especiais e Plásticos (CENTIMFE) tem sido uma instituição de Utilidade Pública sem fins lucrativos que desempenha um papel fundamental no avanço da indústria de moldes, ferramentas especiais e plásticos. Com uma base sólida de mais de 230 associados, o CENTIMFE destaca-se como um farol de conhecimento e progresso, comprometido em transformar desafios em oportunidades reais.

Neste ecossistema de inovação, o CENTIMFE atua como um parceiro confiável e multidisciplinar, capaz de oferecer um suporte abrangente em todas as fases da cadeia de valor. Fundamentado em pilares sólidos de conhecimento, tecnologia e estratégias orientadas para uma economia circular, o CENTIMFE está apto a apoiar empresas e gerir projetos em todos os aspetos.

A colaboração estreita do CENTIMFE com este projeto em particular, que incluiu a doação de materiais e o fornecimento de apoio científico e intelectual, é um testemunho do seu compromisso com o progresso industrial e seu interesse e contínuo investimento em programas de Investigação, Desenvolvimento e Inovação. Esta parceria ilustra como a colaboração entre instituições de investigação avançada e projetos específicos pode conduzir a resultados notáveis.

## Capítulo 2

# Contexto teórico

### 2.1 Polímeros

Os polímeros são macromoléculas com peso molecular elevado, composto por unidades repetidas designadas de monómeros, bem como outras moléculas orgânicas. Estes monómeros são interligados por ligações covalentemente, formando uma estrutura em cadeia que confere aos polímeros as suas propriedades e características distintas. As propriedades de um polímero são determinadas pela estrutura química, tipo de ligação, tamanho e distribuição dos monómeros que o constituem [7].

Os polímeros podem ser categorizados em dois grupos com base no tipo de monómeros que compõem a sua estrutura. Os homopolímeros consistem em apenas um tipo de monómero, como é o caso do Poliamida 12 (PA12), que é composta por longas cadeias de ácido 12-aminododecanóico ligadas sequencialmente [8]. Os copolímeros, por outro lado, resultam da polimerização de dois ou mais monómeros distintos. Podendo organizar-se de diversas formas, os copolímeros podem ter uma estrutura aleatória, quando os monómeros não se organizam de nenhuma forma organizada, copolímeros alternados, quando existe uma repetição cíclica dos monómeros existentes, copolímeros em bloco, quando existe uma organização em que os monómeros do mesmo tipo se aglomeram em blocos distintos com diferentes afinidades químicas e copolímero enxertado, quando um homopolímero tem ramificações de outros homopolímeros [8].

Os polímeros, dependendo da sua processabilidade, podem ser classificados em dois grupos distintos: termoplásticos e termoendurecíveis [9]. Os polímeros termoplásticos são materiais que, submetidos a determinada temperatura, se tornam maleáveis, adquirindo a possibilidade de serem moldados em diferentes formas, mantendo a sua estrutura química original. Após arrefecidos, estes materiais solidificam, no entanto a característica termoplástica permite, havendo um reaquecimento, que possam ser reprocessados, reciclados e reutilizados diversas vezes [7]. Por contraste, os polímeros termoendurecíveis são materiais que, uma vez moldados e endurecidos, não podem ser reprocessados pelo aquecimento. Isto ocorre porque, durante o seu fabrico, eles passam por uma reação química de cura que forma ligações covalentes cruzadas entre as cadeias poliméricas, conferindo-lhes uma estrutura tridimensional irreversível. Esta estrutura impede o material de ser fundido e remoldado [10].

Os polímeros também podem ser classificados com base na presença de regiões crista-

linas ou amorfas. Polímeros amorfos não possuem uma estrutura ordenada, com cadeias poliméricas dispostas aleatoriamente e sem regiões cristalinas definidas. Devido à sua estrutura não organizada, esses polímeros não apresentam uma temperatura de fusão bem definida, e a transição do estado sólido para o estado líquido ocorre gradualmente. Em contraste, os polímeros semi-cristalinos possuem regiões molecularmente organizadas, conhecidas como zonas cristalinas, juntamente com regiões que permanecem amorfas, isto é, desorganizadas após a solidificação.

Como dito anteriormente, os polímeros podem manifestar maior ou menor extensão de partes cristalinas, sendo esta propriedade denominada cristalinidade. A cristalinidade, desse modo, corresponde à fração de material que é cristalino. Esta propriedade é suscetível a modificações entre as distintas naturezas de polímeros, bem como, quer da taxa quer da temperatura a que é realizado o arrefecimento. Um arrefecimento lento, propicia a formação de esferulitos de maiores dimensões, resultando, por conseguinte, um grau mais elevado de cristalinidade. De modo contrário, um arrefecimento rápido ocasionará numa menor fração de cristalinidade no polímero [11].

Existem diversas metodologias para determinar o valor da cristalinidade de um polímero ( $W_c$ ), nomeadamente difração de raios-x (XRD), densitometria, DSC e também espectroscopia de infravermelhos [12]. Neste estudo, como será detalhado nos capítulos subsequentes, a abordagem selecionada para a sua determinação baseia-se na DSC. Durante o processo de fusão, toda a energia absorvida pelo polímero é empregue na quebra das ligações presentes na parte cristalina do polímero. Dessa forma, conhecendo a entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e o valor teórico da entalpia de fusão do polímero em análise quando 100% cristalino ( $\Delta H_m^0$ ), é possível determinar a cristalinidade da amostra através da equação 2.1.

$$W_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad [\%] \quad (2.1)$$

A polimerização, o processo químico pelo qual os monómeros são ligados, ocorre principalmente de duas formas, adição e condensação. Na adição, todos os átomos do monómero são incorporados na cadeia do polímero, enquanto que por condensação, de forma a ser possível executar a ligação, é necessário eliminar alguma molécula entre grupos funcionais, eliminando um subproduto (como água ou álcool) durante a reação entre dois ou mais monómeros [13]. No caso a PA12 pode ser sintetizada combinando, por condensação, dois tipos de monómeros, o ácido carboxílico e uma amina a partir de uma ligação peptídica.

Para além da unidade de repetição, a maioria das cadeias poliméricas acabam com um diferente grupo funcional, esta que têm grandes implicações no comportamento do polímero. O grupo funcional pode alterar as propriedades termoplásticas, a reatividade química e a solubilidade. Os grupos funcionais também influenciam a cristalinidade, uma vez que são uma impureza que, por sua vez, afeta o processo de fusão do polímero.

Os polímeros usualmente têm tamanhos de cadeia variáveis, tornando-os polidispersos. Por haver esta variabilidade de quantidade de monómeros, é calculado a peso molecular médio numérico (Mn) e peso molecular médio ponderado (Mw). Estas duas massas molares são obtidas por diferentes métodos, sendo que no Mn cada molécula contribui igualmente para a média independentemente da sua massa dando uma ideia do tamanho molecular médio do polímero. O Mw é calculado levando em consideração a abundância relativa de cada molécula na amostra, atribuindo um peso maior para as moléculas



maiores. Esta medida acaba por ser mais útil na previsão das propriedades físicas dos polímeros como, por exemplo, a viscosidade. Como  $M_w$  considera não só a quantidade, mas também a massa molecular da cadeia polimérica, resultando num número que será maior do que o peso molecular médio numérico.

A partir do  $M_n$  e  $M_w$  podemos calcular o índice de polidispersão (PDI) (equação 2.2) que é usado para indicar o grau de heterogeneidade da amostra de polímero. Uma dispersão mais ampla de tamanhos de cadeia resultará num índice de polidispersão maior, enquanto uma amostra mais homogênea resultará num índice de polidispersão menor. O valor mínimo do PDI é 1 por  $M_w$  ser sempre superior ou igual a  $M_n$ .

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad (2.2)$$

### 2.1.1 Formato

Os polímeros podem ser comercializados em diversos formatos, *pellets*, pó, folhas/filme, fibras e líquido. O formato mais comumente usado é sem dúvida o de *pellets*, visto que é o formato mais fácil de transportar e manusear, reduz o desperdício e é o formato mais eficiente em processos como a MI o que leva a apenas alguns fabricantes produzirem polímeros sob a forma de pó. O formato de pó exige um cuidado acrescido na sua produção e transporte sendo que só em casos específicos é que se justifica, pois o polímero será fundido independentemente da sua forma [14].

#### 2.1.1.1 Polímeros em pó

Os polímeros em pó (normalmente com um diâmetro entre 10  $\mu\text{m}$  e 1000  $\mu\text{m}$ ) constituem um importante nicho de mercado para a rotomoldagem, revestimento por pulverização e fabrico aditivo [15]. Embora menos utilizados, estes possuem várias vantagens distintas em comparação ao formato mais utilizado. Como os pós são fabricados a partir de resinas com baixa viscosidade, que sofrem menos aglomeração, fluem mais facilmente e permitem que as partículas do polímero se movam e unam com mais facilidade, logo ocorrerá uma maior coalescência de partículas e assim uma fusão mais eficiente. Ao contrário o material em grânulos que necessita de maior força de corte para atingir esse mesmo grau de coalescência, como, por exemplo, a força aplicada pelo fuso nos processos de extrusão e moldação por injeção [16].

A qualidade do pó para o processo de SLS depende muito da fluidez e do fator de empacotamento atômico, isto é, a eficiência com que os átomos estão compactados ou empacotados numa estrutura cristalina. Estas características são determinadas por fatores como distribuição de partículas, o teor de humidade, a morfologia, a textura da superfície, a densidade, as cargas eletrostáticas, a temperatura, entre outros [17]. O atrito entre partículas, devido às propriedades do material, mas também à sua geometria e rugosidade superficial, pode influenciar a sua fluidez. Se a partícula não for esférica e em vez disso apresentar uma forma orgânica pode ocorrer um encaixe entre elas tal como duas peças de um puzzle promovendo uma resistência ao fluxo. A fluidez é afetada pela humidade no sentido em que se houver líquidos entre as partículas, por exemplo água, as forças capilares podem criar uma ponte através da interface de duas partículas, resultando numa diminuição do movimento independente das partículas.

Embora em processos como a moldação por injeção e extrusão, o material em pó possuir maior capacidade de coalescência, não ser um fator que influencia muito o processo, pois este já conta com um fusão que facilita esse fenômeno, é de extrema importância em processos como o de sinterização seletiva a laser.

### 2.1.2 Poliamida 12

A Poliamida 12 (PA12) ou Nylon 12 é um polímero termoplástico e semicristalino, feito de monômeros ácidoaminolaurico ou lauro lactama por condensação, de fórmula química  $[(CH_2)_{11}C(O)NH]$ , sendo constituída por 12 átomos de carbono.

Este material é popular na indústria pelas suas boas propriedades mecânicas (forte, mas flexível), boa resistência à abrasão e boa resistência química, incluindo solventes. Embora esta ainda absorva umidade e isso seja um fator levado em consideração no processamento da mesma, têm uma baixa taxa de absorção comparada com outras poliamidas [18].

A PA12 pode ser processada de diversas formas tais como MI, FDM e SLS. Sendo que é neste último que a PA12 se destaca como o material mais utilizado, principalmente devido ao seu processamento fácil e flexível. Isso ocorre devido à ampla faixa de temperatura que apresenta entre o início da fusão, durante o processo de aquecimento e o início da cristalização no processo de arrefecimento representado na Figura 2.1. Isso permite manter o material aquecido sem cristalização até a fase de arrefecimento, maximizando a consolidação e evitando deformações [2].

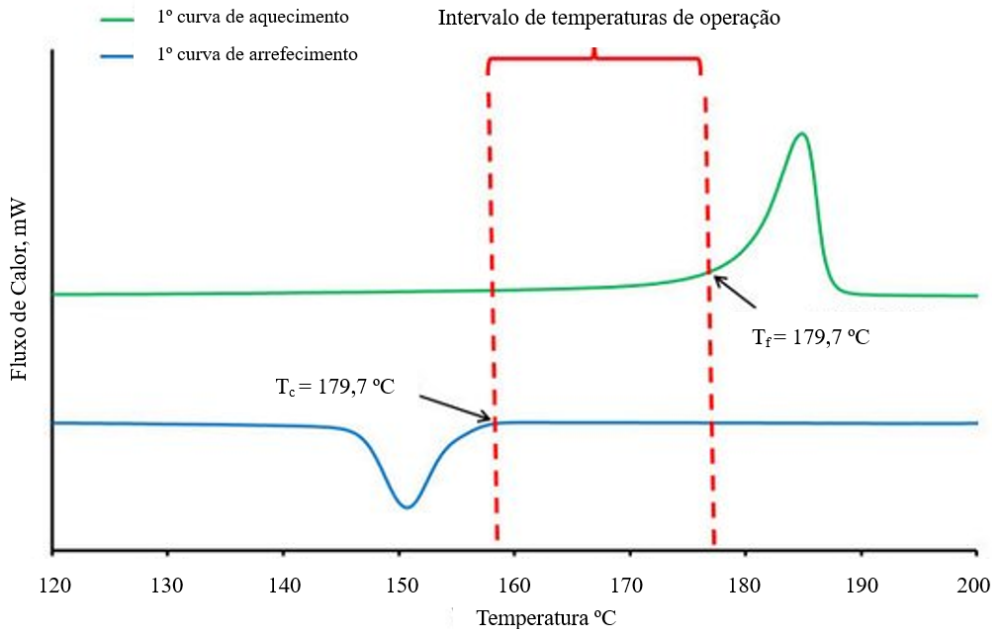


Figura 2.1: Gráfico teórico DSC da PA12

## 2.2 Processos de fabrico

Os processos de fabrico englobam uma série de etapas e operações que transformam matérias-primas em produtos finais ou semi-acabados. Esses procedimentos são fundamentais para a produção de uma ampla gama de bens, abrangendo desde dispositivos eletrônicos e automóveis até produtos alimentares e vestuário.

Os métodos de fabrico podem variar substancialmente com base no tipo de produto, requisitos de qualidade, escala de produção e tecnologias envolvidas. A eficiência e precisão dos processos de fabrico têm um impacto direto na qualidade do produto final e custos de produção.

A seleção apropriada do processo de fabrico é uma decisão estratégica que requer uma cuidadosa consideração, considerando as propriedades dos materiais, o design do produto e os objetivos comerciais.

Em seguida vai ser dado um enquadramento dos processos utilizados neste estudo.

### 2.2.1 Sinterização Seletiva a Laser

A Sinterização Seletiva a Laser (SLS) é, atualmente, um dos processos de fabrico aditivo que mais se têm desenvolvido [19]. Este método de fabrico permite criar peças tridimensionais camada por camada utilizando um feixe de laser de alta energia como fonte de calor, com o objetivo de fundir seletivamente camadas de matéria-prima em pó e uni-las em formas específicas previamente determinadas.

O processo começa com a aglomeração da primeira camada. Em seguida, a plataforma de impressão desce ligeiramente de modo a uma segunda camada de pó, já pré-aquecida no cartucho de alimentação até à temperatura imediatamente inferior à de fusão, é depositada sobre a anterior camada. Posteriormente o pistão de fabrico desce dando início a um novo ciclo [20]. O pré-aquecimento da cama de pó é necessária para minimizar a distorção térmica e facilitar a fusão com a camada anterior [20]. O processo é repetido da parte inferior da peça para a parte superior até esta estar completa. Após a fase de sinterização, a plataforma é lentamente arrefecida até a temperatura ambiente para evitar possíveis encolhimentos e distorções do produto final (fig:2.2) [20].

Este processo cada vez se sobressai mais devido à sua capacidade de gerar peças poliméricas geometricamente complexas com uma precisão dimensional e mecânica significativamente superior em comparação com a estereolitografia ou FDM. A ausência da exigência de ferramentas moldantes neste processo, em que o próprio pó não sinterizado desempenha o papel de molde durante a fabrico da peça, bem como a ausência de restrições associadas à remoção da peça, pois o pó que age como molde é apenas removido num processo posterior, juntamente com outras restrições, como a necessidade de suportes durante o fabrico, como é frequente no processo de FDM quando confrontado com ângulos inferiores a 45°, tornam este processo uma boa opção para complementar ou substituir outros métodos de fabrico [21]. Quando comparado SLS com MI verifica-se que até 1.000 peças SLS é mais económico e rentável [22]. Este método de fabrico permite a utilização de uma ampla variedade de materiais tais como cera, cerâmica, compósitos de nylon/vidro, pós-metálicos, metais, aços, polímeros, entre outros [3]. No entanto o material mais utilizado é a poliamida 12 sendo o polímero termoplástico mais utilizado nesta técnica devido às suas flexíveis características de processamento, dominando 95% da quota do mercado [23].

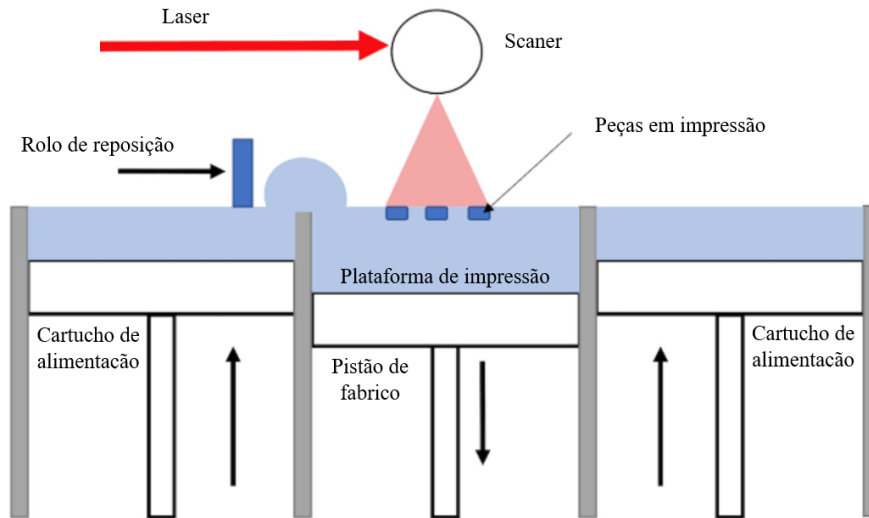


Figura 2.2: Princípio de funcionamento de impressão SLS, adaptado de [24]

### 2.2.2 Modelagem por Deposição Fundida

Modelagem por deposição fundida (FDM) é um dos processos de manufatura aditiva e a tecnologia mais usada na impressão 3D. Neste processo um filamento de material, usualmente termoplásticos, é derretido e depositado em camadas sucessivas de forma a criar objetos tridimensionais [25]. A tecnologia FDM prima pela sua acessibilidade, facilidade de uso e custo relativamente baixo, sendo por isso adotada tanto pelo utilizador individual comum, como por empresas de diversos setores. A qualidade de impressão depende da configuração da impressora, dos parâmetros de impressão escolhidos e materiais utilizados. No entanto, avanços tecnológicos têm permitido melhorias significativas na resolução e no acabamento das peças produzidas por FDM, sendo capaz, sob certos parâmetros de produzir componentes 85% tão robustas como os seus homólogos moldados [26].

Para obter uma peça através de FDM é necessário começar por um modelo digital da peça obtido num software de desenho assistido por computador (CAD), exportado no formato de ficheiro STL, este que descreve a geometria da superfície de um objeto tridimensional por via de uma malha de triângulos ou "facetadas" que em seguida irão ser comunicados para o hardware a partir de um software intermediário de corte e que tem como objetivo de configurar o modelo do objeto a processar, definindo as especificações da máquina e o código G que programa o seu trajeto.

### 2.2.3 Moldação por Injeção

O processo de moldação por injeção destaca-se por ser o processo mais importante e utilizado no fabrico de produtos plásticos. Mais de um terço de todos os termoplásticos são processados por injeção [27]. Este processo é também um dos favoritos dos designers, pois permite o fabrico controlado e preciso de peças tridimensionais de formas complexas comparando com outros processos [28].

O ciclo de injeção passa por quatro fases. Primeiramente, a fase de enchimento, onde o fuso avança obrigando o material fundido a passar pelos canais de alimentação em direção à cavidade do molde fechado. Em seguida a fase de compactação, onde

uma pressão é mantida de forma a assegurar o total preenchimento do molde e evitar o refluxo. A seguinte fase, arrefecimento e plasticização, é caracterizada pela troca de calor transportado pelo material e tipicamente, os canais de arrefecimento do molde. Simultaneamente o fuso recua para que o material para o seguinte ciclo tenha tempo de plasticizar. Por fim, quando a peça atinge a temperatura onde é possível efetuar a extração, as placas do molde separam-se e o sistema de extração da peça é ativado, forçando a peça a se desencaixar do molde [29].

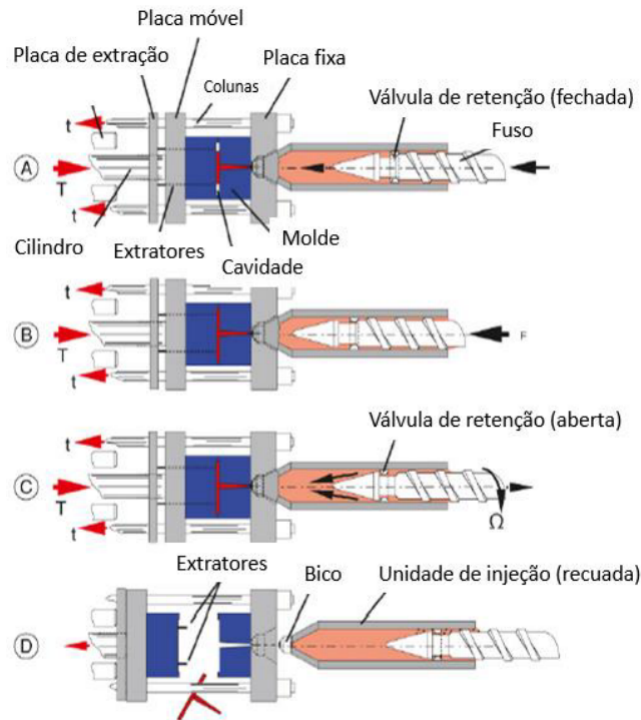


Figura 2.3: Diferentes fases de um ciclo de injeção. Retirado de [30]

### 2.3 Mecanismos de degradação dos polímeros

A degradação polimérica é um processo no qual ocorre uma alteração indesejada nas propriedades e características do material polimérico devido a fatores externos ou internos. Durante a degradação, os polímeros podem sofrer quebras nas cadeias moleculares, perda de propriedades físicas, químicas e mecânicas, mudanças estruturais nas moléculas e até mesmo perda de integridade estrutural [31].

O estudo deste fenómeno é de extrema importância, pois é essencial para prever e estender o tempo de vida útil do material e produtos por ele feitos, entender o seu impacto no meio ambiente e escolher o método de reciclagem adequado de forma a otimizar a recuperação desses materiais entre muitos outros fatores como a segurança e o aumento da eficiência económica.

A causa dos processos de degradação divide-se por definição em agentes abióticos ou bióticos. Os agentes abióticos são todos os relacionados com fatores ambientais tais como, radiação UV, temperatura, oxigénio, humidade e até forças mecânicas. Os agentes

bióticos são os provenientes de elementos vivos tais como micro-organismos (bactérias, fungos, entre outros) [32]. Estes são mais propícios para afetar polímeros hidrolisáveis, isto é, polímeros com tendência a ter as suas ligações químicas entre monómeros rompidas pela reação com a água, tais como a poliamida (PA), polietileno tereftalato (PET) e poliuretano (PUR) [33].

A consequência destes mecanismos a nível molecular resultam em fenómenos de redução do peso e distribuição molecular como a quebra de cadeia, formação de ligações cruzadas e a formação de compostos oxigenados e insaturados (C=C).

Por vezes também é útil prestar atenção a indicadores visuais tais como o surgimento de um tom amarelado e imperfeições superficiais tais como fissuras ou vestígios de polímero não processado [34].

### **2.3.1 Tipos de alterações estruturais dos polímeros**

#### **2.3.1.1 Reticulação**

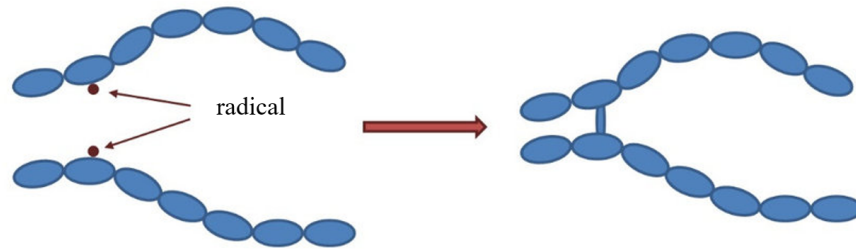
Reticulação ou ligação cruzada é uma reação de pós-polimerização onde existe a formação de novas ligações covalentes formando uma nova estrutura tridimensional. Este fenómeno por um lado pode melhorar a resistência mecânica tornando o material mais resistente à degradação, no entanto, com o aumento do peso molecular a cadeia molecular perde a sua fluidez podendo, em caso extremo, tornar o polímero termoendurecível, [35].

#### **2.3.1.2 Quebra de cadeia**

A quebra de cadeia é o processo onde existe um rompimento de cadeias poliméricas devido à absorção excessiva de energia, superior à energia da ligação. Essa energia pode ter várias fontes tais como, luz, radiação, calor, entre outros.

A quebra pode dar-se ou não na cadeia principal do polímero. Se a quebra ocorrer na cadeia principal pode causar uma redução drástica no peso molecular e levar a uma degradação estrutural. Esta pode ocorrer de modo aleatório ou inversamente ao processo de polimerização, denominando-se assim despolimerização. Quando esta não ocorre na cadeia principal, em geral, tem menores consequências, podendo, contudo, provocar formação de ligações cruzadas, substituição ou eliminação de grupos laterais [36].

a) Ligação cruzada



b) Cisão da cadeia



Figura 2.4: Ligação cruzada (a), quebra de cadeia (b). Adaptado de [37]

### 2.3.2 Degradação da Poliamida 12 no processo de sinterização seletiva a laser

A degradação do polímero dá-se ao longo de todo o seu ciclo de vida desde o fabrico, armazenamento, utilização até à reciclagem ou descarte. Todos eles com bastante importância, no entanto, a fase do processamento destaca-se por ser aquela em que podemos exercer um controle direto mais significativo sobre a degradação.

Na fase do armazenamento e transporte, a maior preocupação no caso das poliamidas é a presença de humidade. Como dito anteriormente, a poliamida é hidrolisável, logo exige um armazenamento em ambientes secos, recipientes herméticos e cuidados adicionais, como a secagem dos mesmos numa estufa para remover qualquer humidade possível, mesmo tendo em conta os cuidados anteriores.

Durante o processo de SLS o material é exposto a vários fatores que despoletam a degradação (tab:2.1), tal como as temperaturas de importância significativa, atingidas na câmara de construção, devido ao laser que sinteriza o material e à radiação infravermelha emitida pelas resistências que o pré-aquecem. A exposição ao oxigénio, mesmo que a câmara esteja protegida com nitrogénio inerte gasoso, é um fator que precisa de ser rigorosamente controlado.

Tabela 2.1: Fatores que mais contribuem para a degradação da Poliamida 12

Fatores	Consequências
Temperatura	Alteração do peso molecular
Concentração de oxigénio	Alteração da Cristalinidade
Radiação	
Humidade	

### 2.3.2.1 Degradação Térmica

Diz-se que um polímero sofreu degradação térmica quando existe alguma mudança na estrutura molecular ou supra-molecular devido a um aumento de temperatura sem interações com o oxigênio, isto é, em atmosfera inerte [38]. O aumento da temperatura e consequentemente da energia do sistema, intensifica a vibração molecular e desse modo aumenta a probabilidade de ocorrer quebra da cadeia. Dependendo de onde na cadeia ocorre a quebra, pode haver uma pequena ou grande diminuição no peso molecular. Um aumento do peso molecular também pode ocorrer com o aumento da temperatura devido a maior probabilidade de reações de fim de cadeia. Como a PA12 é bifuncional, visto que, consta na sua composição um grupo amina e um ácido carboxílico, grupos com elevada reatividade é mais provável ainda que este tipo de degradação aconteça. É de notar que a degradação térmica não ocorre habitualmente de maneira espontânea no ambiente devido às altas temperaturas necessárias para que esta ocorra [33].

### 2.3.2.2 Degradação Térmico-Oxidativa

A degradação térmico-oxidativa, como o nome indica, deve-se à presença simultânea de dois fatores: elevadas temperaturas e presença de oxigênio ou outros oxidantes. Todo o excedente energético de uma temperatura superior à necessária irá levar à criação de radicais livres que em seguida reagirão com o oxigênio de modo a formar peróxidos orgânicos que são espécies altamente reativas e que por sua vez reagirão com outras cadeias poliméricas criando mais radicais livres.

### 2.3.2.3 Degradação Hidrolítica

A PA12 é um polímero higroscópico, o que significa que tem uma alta afinidade com a água e pode absorvê-la do ambiente circundante. A água absorvida pelo polímero reage com os grupos amida e grupos metileno quebrando as ligações químicas. A água também age como um agente catalisador da quebra das cadeias, pois aumenta a taxa de difusão do oxigênio no polímero.

### 2.3.2.4 Degradação Mecânica

Os polímeros quando submetidos a esforços mecânicos tais como a colisão, abrasão ou esforços de corte podem sofrer degradação mecânica. As forças aplicadas levam à ruptura das ligações químicas, podendo resultar na quebra ou fissuração do material [33]. É importante também estudar este tipo de degradação, pois embora não seja um dos principais mecanismos de degradação no fabrico pelo processo de SLS será de maior importância no reprocessamento conduzido posteriormente neste estudo.

## 2.4 Revisão de trabalhos semelhantes

O estado e evolução da degradação da PA12 é de extrema importância e condiciona a sua reutilização em outros processos. Embora não existam um número elevado de estudos na literatura relativo à possibilidade de reprocessamento a partir de MI e FDM, existem diversos sobre a degradação da PA12 e otimização do prosseguimento da reutilização do



pó no processo de SLS. Estes estudos auxiliam a previsão do comportamento do material e as possíveis causas e justificações para certos fenômenos e resultados.

### 2.4.1 Peso molecular

Uma das propriedades mais relevantes de um polímero é o peso molecular, isso deve-se à intensa dependência entre esta e muitas outras propriedades tal como a temperatura de fusão. O percurso concreto da degradação não é ainda conhecido, estudos realizados por Wudy *et al* hipotizam que a polimerização pós-condensação aumentaria o peso molecular médio. Este trabalho contempla também que com altas temperaturas (superior a 170°C) radicais livres são formados, o que pode desencadear uma série de reações químicas que resultariam em ligações cruzadas e/ou cisão de cadeias [39]. No entanto, este estudo não alcança uma evidência que justifique estas manifestações químicas e, portanto, não é retirada uma conclusão quanto à razão do aumento do peso molecular médio.

Prosseguindo com sobre o peso molecular e as suas interações, Pahm *et al* observou um incremento no peso molecular proporcional ao número de vezes que o pó foi submetido a reciclagem. Por meio da cromatografia de permeação em gel, método que têm como princípio básico a utilização de um gel de matriz porosa onde as moléculas menores irão penetrar nos poros o que atrasará o seu percurso relativamente às moléculas de maior dimensão (fig 2.5), foi constatado que tanto peso molecular médio numérico quanto o peso molecular médio ponderado apresentaram um aumento [5]. Como discutido na equação 2.2 o índice de polidispersão depende diretamente da razão entre  $M_w$  e  $M_n$  logo foi observado um aumento de cerca de quatro vezes em relação ao valor inicial (fig 2.6). O aumento do PDI revela um aumento de cadeias extremamente longas. Este aumento pode ser problemático pois cadeias extremamente longas irão aumentar a viscosidade e isso resultará num maior limite de coalescência, isto é, uma maior dificuldade em fundir e unir partículas.

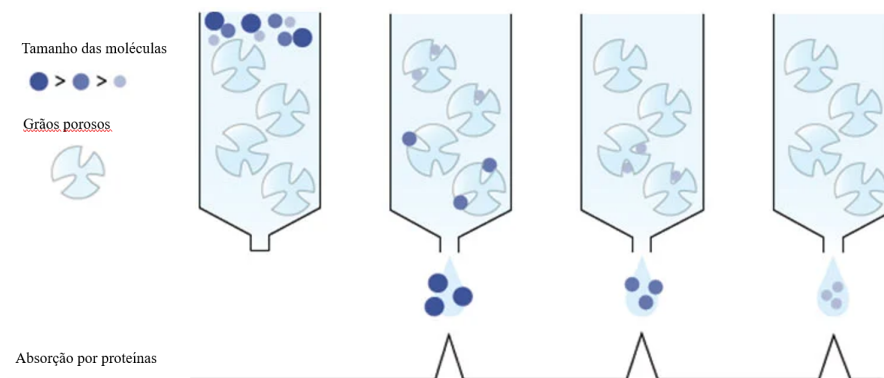


Figura 2.5: Técnica de cromatografia de permeação em gel, adaptado de [40]

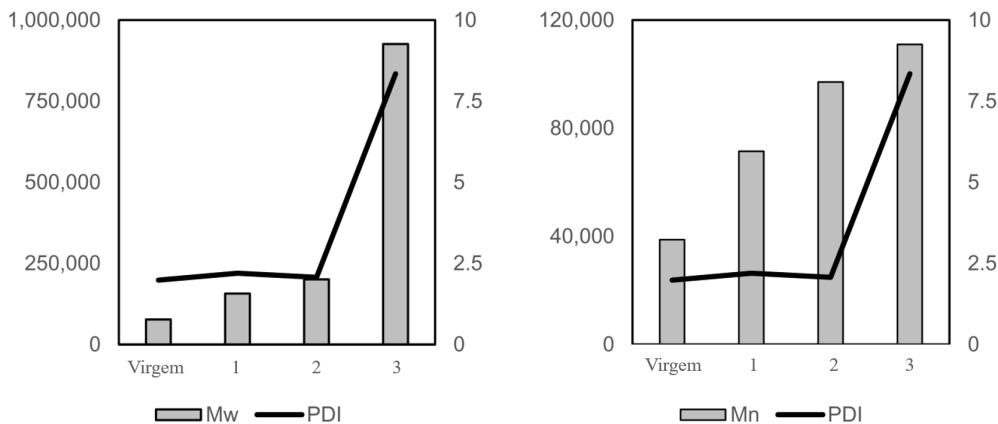


Figura 2.6: Resultados atingidos por Pham *et al* pela cromatografia de permeação em gel, adaptado de [5]

Na sua pesquisa, Mielicki *et al* direciona a sua atenção para a análise da distribuição do peso molecular, explorando a premissa de que a aglomeração se desenrola na interface interposta entre o pó que atua como molde e o pó que se encontra em estado fundido. Esta premissa encontra suporte no fato de que, no decurso do seu estudo, não foram constatados indícios de aglomeração quando o pó é submetido a um processo de "envelhecimento" em uma estufa ajustada a 174°C [41].

#### 2.4.2 Propriedades térmicas e reológicas

O estudo de Gornet *et al* destaca-se principalmente pela análise das propriedades do material, ao invés de se centrar apenas nas propriedades finais da peça. Nesta investigação é feita uma análise em função do histórico térmico determinando o ponto de fusão via DSC e o índice de fluidez a partir do ensaio de MFI. As conclusões retiradas deste estudo indicam que o reuso do pó conduz a um ligeiro aumento na temperatura de fusão e a uma redução no índice de fluidez. Os valores específicos obtidos foram um acréscimo de 1,5 K na temperatura de fusão e uma diminuição de 30g/10 minutos no índice de fluidez. O autor desconsiderou o aumento da temperatura dando maior ênfase ao índice de fluidez, considerado uma potencial medição para prever a qualidade final da peça quando usado pó reciclado [42].

#### 2.4.3 Qualidade superficial das peças

Uma das evidências visuais da degradação é a significativa dificuldade em sinterizar peças com qualidade superficial adequada. A degradação térmica, como já dito anteriormente, têm efeito no acabamento superficial, sendo o fenômeno similar em aparência a uma "casca de laranja" o mais frequentemente observado, este quantificado pela primeira vez por Petzold *et al* [43] que no seu estudo observa e relaciona a rugosidade de superfície das amostras impressas com o pó "envelhecido", ou seja, pó que foi exposto a múltiplos ciclos de processamento ou reprocessamento.

A pesquisa de Dotchev, Pham e Yussoff foi uma das mais extensas e completas, analisando por MFI, DSC, Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) pó usado entre 12 a 200 horas a temperaturas de 100, 120, 140,

150, 160 e 180°C. Este estudo culminou numa melhor compreensão da qualidade do pó e por consequência a quantidade de pó virgem necessária adicionar baseado nos resultados do MFI de forma a assegurar qualidade superficial na peça final, como apresentado na tabela 2.2 [44].

Após a impressão de peças com um índice de fluidez conhecido, ficou comprovado que, a partir de um índice de fluidez inferior a 25 g/10 minutos, a qualidade diminuía gradualmente até atingir um índice de fluidez de 18 g/10 minutos. Neste ponto, a qualidade superficial da peça revelou-se insuficiente, conforme evidenciado na figura 2.7. Com base nessa correlação estabelecida, procedeu-se ao estudo da quantidade necessária de PA12 virgem a adicionar, com o objetivo de alcançar um índice de fluidez superior a 24 g/10 minutos. Isso levou à determinação de que uma proporção de 30% de pó virgem é necessária para obter um índice de fluidez de 21 g/10 minutos, enquanto uma proporção de 40% é necessária para um índice de fluidez de 18 g/10 minutos.

Tabela 2.2: Classificação do pó reciclado segundo Dotchev [44]

MFI (g/10min)	Classificação
> 50	A (pó virgem)
45-49	B1
40-44	B2
35-39	B3
30-34	B4
25-29	B5
18-24	B6 (problemas na qualidade superficial)
<18	C (pó inutilizável)

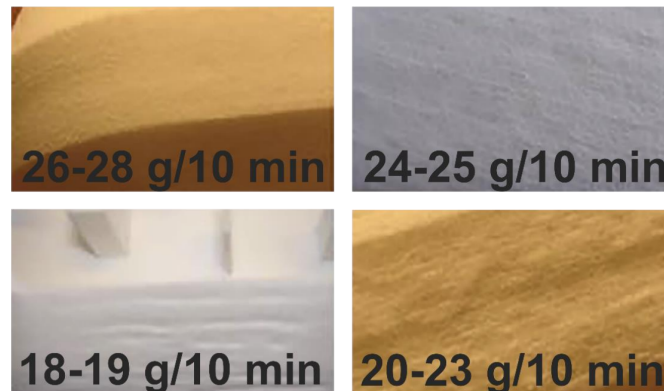


Figura 2.7: Qualidade superficial de peças impressas em SLS com índice de fluidez decrescente [44]

Este trabalho explora apenas a qualidade superficial da peça final e teria sido interessante para os mesmos parâmetros estudar a resistência mecânica, pois mesmo que haja um acabamento superficial aceitável, a peça vai ter propriedades mecânicas inferiores comparada às feitas com pó virgem, como provado anteriormente por Gornet [42] e Choren [45].

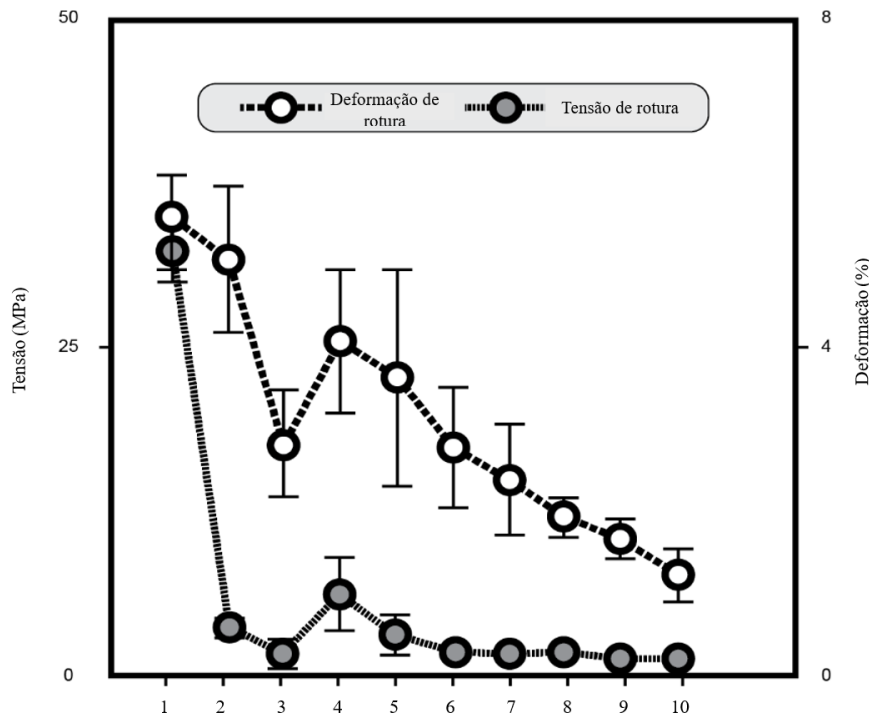


Figura 2.8: Propriedades mecânicas de peças impressas com pó reutilizado repetidamente, adaptado de [39]

#### 2.4.4 Condições de processamento

Choren *et al.*, explora superficialmente as propriedades mecânicas das peças realizadas em função da “idade” do pó e da potência do laser. Este estudo refere também que embora não haja uma análise rigorosa, a prática empírica mostra que a potência do laser precisa de ser aumentada quando é usado pó reutilizado. Os resultados obtidos por Choren confirmaram que com a utilização de pó reutilizado se produz peças de qualidade inferior. Este estudo, no entanto não chegou a nenhum resultado significativo devido à alteração simultânea das variáveis independentes, o envelhecimento do pó e a potência do laser [45].

É esperado que a degradação térmica afete negativamente as propriedades mecânicas do material. A melhor maneira de comprovar essa hipótese é a realização de provetes normalizados e medir propriedades como resistência à tração, a deformação de fratura, o módulo de elasticidade, entre outros.

A literatura prova que existe uma relação evidente entre as propriedades mecânicas e o número de reutilizações do pó, no entanto, a razão por qual esta ocorre não é ainda conhecida. Uma das hipóteses é que o pó reutilizado não sinteriza como o virgem devido à menor coalescência [46].

#### 2.4.5 Reutilizar a Poliamida 12 por tecnologias de produção alternativas

Como visto anteriormente, é de prática comum acrescentar uma certa percentagem de poliamida virgem à já utilizada de forma a prolongar a sua vida útil. Como esta técnica envolve a adição de material, não é a solução mais sustentável e por vezes nem a mais eficaz, pois só pode ser feita um reduzido número de vezes. Logo é de grande interesse averiguar a reutilização da PA12 por métodos alternativos, principalmente os quais não seja necessária a adição de material virgem.

Feng *et al* estuda a possibilidade de reutilizar a PA12 proveniente do SLS reprocessando-a por FDM. O estudo estende-se desde a estufagem prévia do material passando pela obtenção por extrusão de filamento e pellets, até à impressão por FDM e MI respetivamente. Durante a sua pesquisa Feng fez variar a velocidade e orientação das impressões com o propósito de encontrar os parâmetros ótimos. Foram, nesse sentido, realizados ensaios tração, flexão e resistência ao impacto, MFI e microscopia eletrónica de varrimento [23].

As conclusões derivadas deste artigo evidenciaram que, apesar da diminuição em 77% do Índice de fluidez do pó reciclado em comparação com o PA12 virgem, não foi registada uma acentuada redução das propriedades mecânicas. Foi observada uma redução de apenas 7% na resistência à tração, 20% na resistência ao impacto e praticamente nula no módulo de flexão. Além disso, constatou-se que tanto a velocidade quanto a orientação da impressão influenciam as propriedades mecânicas da peça, resultando em uma variedade de velocidades otimizadas. Ademais, verificou-se que as impressões realizadas na direção horizontal apresentaram as melhores propriedades mecânicas. Constatou-se que a cristalinidade entre as duas amostras não variava muito e que a proveniente do material virgem era ligeiramente superior [23].

Alves *et al* discerniu uma significativa perspectiva de globalmente reduzir custos em um estudo e subsequente registro de patente, intrinsecamente vinculado à reutilização do resíduo em pó proveniente da tecnologia de SLS por MI em colaboração com a *Ford Motor Company* [47].

Levando em consideração todas as propriedades físico-químicas inerentes ao termoplástico empregado, bem como após uma fase de pesquisa extensiva e meticolosos ensaios experimentais, Alves inventou uma metodologia inovadora para o reprocessamento do pó antes de sua reincorporação no âmbito do processo de MI. Um dos desafios preponderantes que a MI enfrenta reside na inaptidão das suas máquinas em lidar com pó refinado, uma vez que, tradicionalmente, o material é processado em forma de grânulos. O emprego do pó traz consigo uma série de imposições, incluindo a ocorrência de bloqueios no dispositivo de alimentação, a potencial contaminação do ambiente circundante, consequência da inadequação das máquinas para tratar partículas de tamanho diminuto, bem como a resistência dos operadores em manusear tal forma de matéria, dado o aumento da sua periculosidade para a saúde humana.

Para otimizar o processo de MI, quando empregando o pó advindo do processo de SLS, Alves avaliou a viabilidade de anteceder a fase de injeção por meio da compactação do pó em grânulos. Este intento foi concretizado através da conceção de um dispositivo prensador, equipado com dois cilindros que executam movimentos rotativos em direções opostas, cujas superfícies laterais se mostram mutuamente colidentes. O pó é direcionado para a área de compressão, onde as porções opostas e complementares dos cilindros o comprimem, ocasionando a agregação em grânulos. O contínuo movimento rotativo dos

cilindros resulta na ejeção dos recém-formados grânulos.

As pesquisas apresentadas neste estudo culminaram em um processo de reciclagem do pó residual, utilizando um aparelho desenvolvido especialmente para o processo, reduzindo o custo de processamento e otimizando as propriedades do material [47].

Com soluções como as descritas acima pode-se resolver em parte o problema reutilizando o material, mas esta é apenas uma solução para os resíduos, não uma solução que evite a criação de resíduos. Deveríamos desenvolver novos processos de fabrico aditivo que não criem resíduos a este ritmo.

## Capítulo 3

# Material e Metodologia

O material em estudo é a poliamida DuraForm® ProX PA produzida pela companhia 3D SYSTEMS e para utilização exclusiva em SLS. O material possui as propriedades apresentadas na seguinte Tabela 3.1 quando utilizado no seu estado virgem. No entanto, neste estudo, o material já foi reprocessado aproximadamente 3 vezes, sendo o critério de descarte o começo da visualização do fenômeno "casca de laranja" descrito anteriormente, isto é, quando a superfície externa começa a apresentar deformações superficiais.

Tabela 3.1: Propriedades da Poliamida 12

Propriedade	DuraForm® ProX PA
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,01
Módulo de Young (MPa)	1900
Tensão de cedência (MPa)	49
Tensão de Rutura (Mpa)	50-80
Deformação de rutura (%)	17
Temperatura de transição vítrea (°C)	46
Temperatura de fusão (°C)	180

De forma a encontrar alternativas ao descarte da poliamida e averiguar o nível de degradação do polímero, recorreu-se a análises reológicas, térmicas e mecânicas. Baseado nos objetivos do estudo e em trabalhos anteriores, estes que evidenciam fortemente o teste de Índice de fluidez (MFI) e também, mais recentemente, a importância da calorimetria diferencial de varrimento (DSC) na análise da degradação do material em estudo, foram, por isso, selecionados estes métodos de avaliação.

Foi elaborado e ordenado um plano experimental que visa, inicialmente, estudar a degradação do material e obter as suas condições de processamento, para isso foram conduzidos ensaios térmicos (DSC) e reológicos (MFI). Posteriormente, com um maior entendimento sobre o grau de degradação do polímero e as possíveis condições de processamento, a pesquisa concentrou-se no objetivo principal da dissertação, que seria estudar a processabilidade do pó rejeitado de SLS por meio de MI e FDM. Para isso, além de apenas verificar a viabilidade do reprocessamento, foram realizados testes de caracterização mecânica, de forma a aferir as suas possíveis utilidades. O esquema do estudo experimental representado na Figura 3.1 foi realizado para ambos, material virgem e

material degradado.

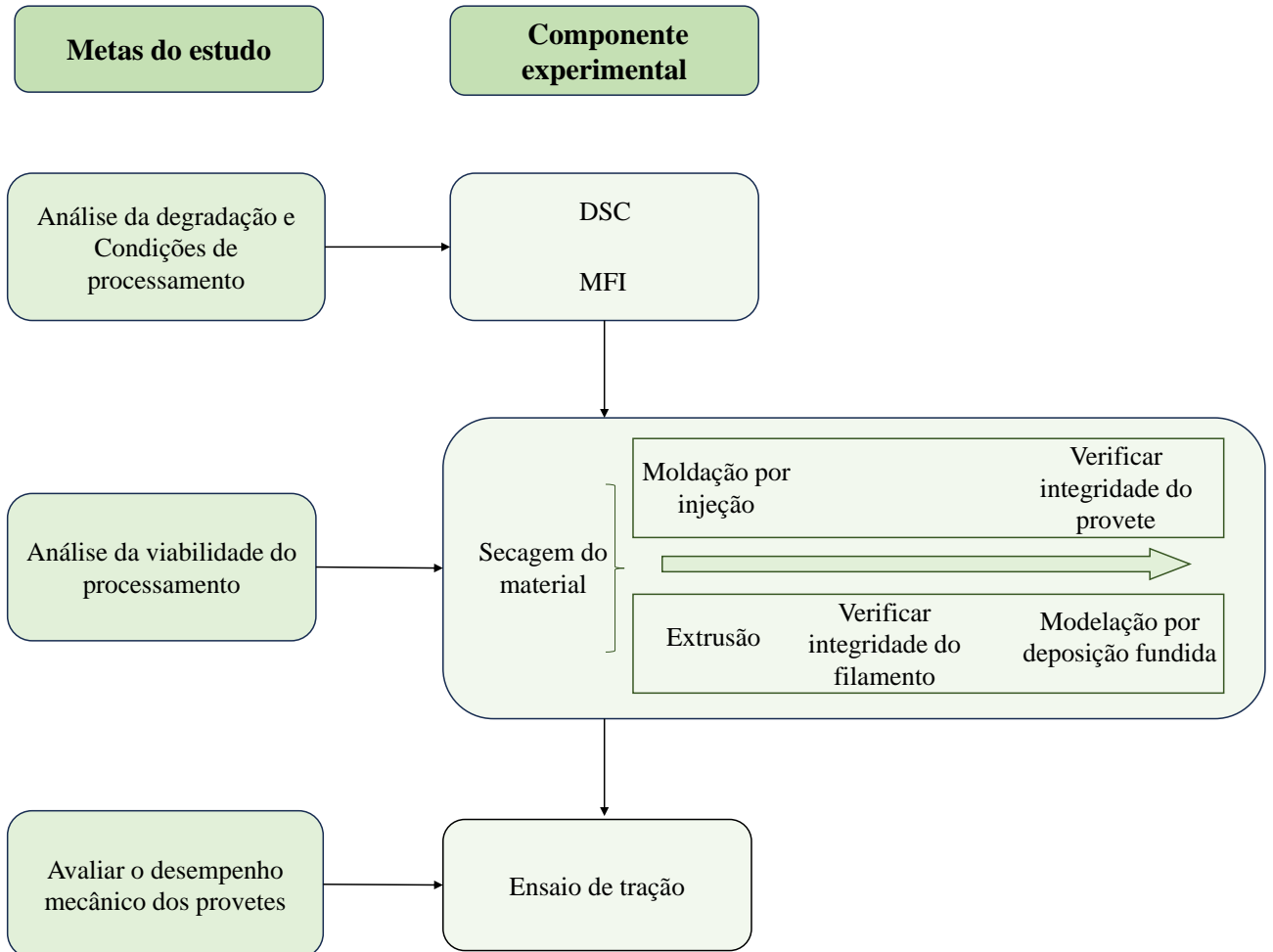


Figura 3.1: Esquema do trabalho experimental a executar

### 3.1 Calometria diferencial de varrimento (DSC)

O DSC é um teste de análise térmica que fornece informações sobre o fluxo de calor durante o processo de fusão e solidificação. As informações obtidas a partir dos processos endotérmicos e exotérmicos do material podem, em certos casos, fornecer informações sobre o grau de degradação térmica ocorrida a nível molecular [48]. A degradação térmica, no caso da PA12, pode resultar em desvios no peso molecular devido à ocorrência de processos como quebra da cadeia, polimerização adicional ou reticulação, o que resulta em diferenças significativas nas propriedades químicas e mecânicas. Este teste também permitirá saber a temperatura de fusão e cristalização do material e por isso ter uma



melhor ideia das temperaturas de processabilidade do material.

### 3.1.1 Procedimento

Como a PA12 absorve humidade do ambiente envolvente, antes de realizar o teste DSC foi necessário estufar o material no forno durante 4 horas a 80°C. Dung *et al* conclui que não há diferença significativa entre amostras estufadas durante 4 horas e 12 horas, logo neste estudo utilizou-se o menor intervalo de tempo possível [49]. A preparação da amostra a ser utilizada no teste passa pela separação de 5 a 10 mg de material, posteriormente colocados num cadinho de alumínio que posteriormente é fechado com uma tampa de forma a não perder quaisquer vapores que possam surgir do processo de aquecimento. O procedimento é constituído por dois ciclos de aquecimento, isto porque o primeiro tem como objetivo "apagar" o historial térmico do material e o segundo é feito para realmente retirar as propriedades térmicas do material. O teste DSC foi realizado no modelo TA Instruments, DSC250, da série Discovery segundo as indicações presentes na norma ASTM D3418-03, representado na figura 3.2 [50] e enumeradas em seguida:

- 1) Manter a temperatura constante durante 5 min, sob uma atmosfera de azoto
- 2) Elevar a temperatura a uma taxa de 10°C/min até serem atingidos os 210°C
- 3) Manter a temperatura constante durante 5 min
- 4) Reduzir a temperatura a uma taxa de 10°C/min até serem atingidos os 20°C
- 5) Elevar a temperatura a uma taxa de 10°C/min até serem atingidos os 210°C
- 6) Manter a temperatura constante durante 5 min
- 7) Reduzir a temperatura a uma taxa de 10°C/min até serem atingidos os 20°C

Os resultados dados pela máquina foram então analisados no software TRIOS. Este é o primeiro teste a realizar, pois dá informações relevantes sobre as condições de operação para outros ensaios. Neste teste não foram observados constrangimentos, pois o facto do material já se encontrar no formato de pó facilitou a escolha de uma amostra homogénea e a sua inserção do cadinho.



Figura 3.2: Calorímetro diferencial de varrimento, modelo TA Instruments-Discovery DSC250 [51]

## 3.2 Índice de fluidez (MFI)

A relação entre pó degradado, MFI e o peso molecular já é confirmado pela literatura [44]. A literatura sugere, que o aumento da viscosidade do material fundido é um indicativo de pó degradado [52].

O MFI mede a massa de material fundido que é extrudido através de um molde capilar em condições específicas de temperatura e carga em 10 minutos [44].

O valor do MFI relaciona-se inversamente com o valor da viscosidade e o peso molecular, isto é, quão maior o valor de MFI, menor o peso molecular e por consequência menor a viscosidade. Este teste em concreto não dá valores específicos sobre o peso molecular, no entanto, permite uma análise qualitativa quando em comparação com materiais de referência.

### 3.2.1 Procedimento

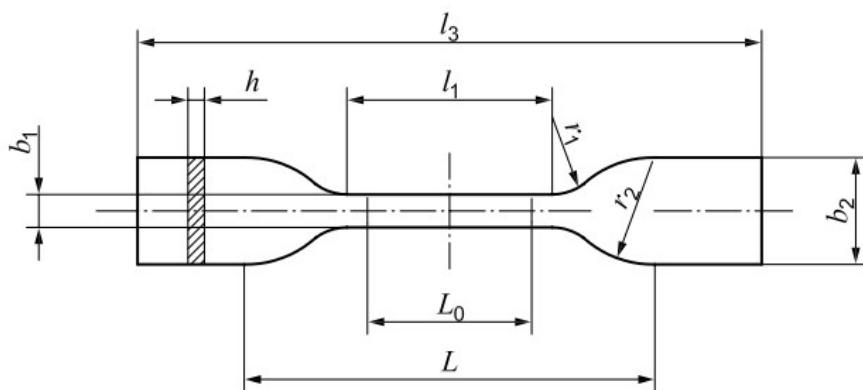
O material, tal como no processo que o antecede, é estufado de forma a retirar a humidade presente na PA12. Em seguida a medição do MFI é feita segundo a norma ASTM D123-04 num plastómetro da marca Göttfert, modelo MI-3, representado na figura 3.3. O plástico foi testado à temperatura de 230°C no cilindro e uma carga de 2,16 kg no pistão [53]. Foram realizados 5 ensaios de forma a verificar repetibilidade e a precisão dos resultados. É de notar que durante o ensaio, devido à baixa viscosidade do material e ao fato de o pó, como mencionado anteriormente, aderir mais às paredes do barril de aquecimento, surgiu um desafio adicional na limpeza do equipamento.



Figura 3.3: Plastómetro, modelo Göttfert MI-3 [54]

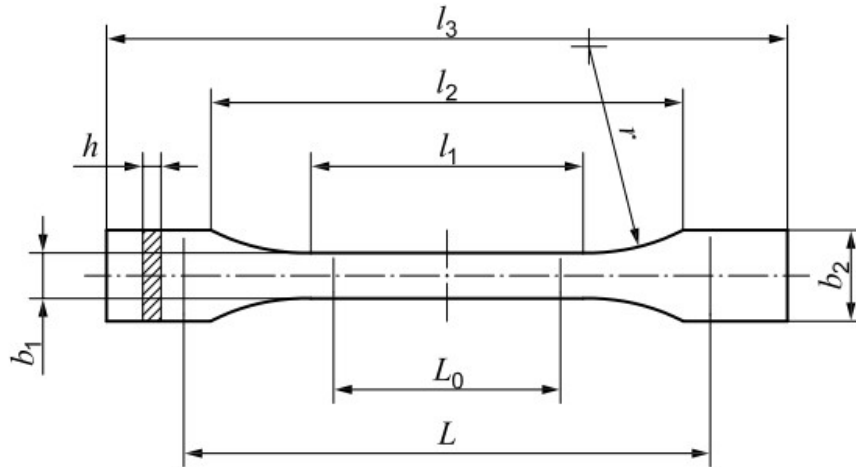
### 3.3 Análise da viabilidade do processamento

Em seguida na fase experimental procedeu-se ao processamento do material. Fase onde foi necessária mais pesquisa e principalmente uma abordagem experimental iterativa de forma a conhecer e aproximar de condições de processamento adequadas. O estudo do processamento começa com o fabrico de provetes segundo os processos que se pretende estudar, no caso moldação por injeção e modelagem por deposição fundida. Foram utilizados duas geometrias de provetes diferentes, ambas segundo a norma ISO 00527-2 [55]. Na MI utilizou-se a geometria 5A representada na Figura 3.4 e no FDM os provetes foram impressos segundo a geometria 1BA representada na Figura 3.5.



Dimensões em mm		
$l_2$	Comprimento total	$\geq 75$
$b_2$	Largura nas extremidades	$12,5 \pm 1$
$l_1$	Comprimento da parte estreita de faces paralelas	$25 \pm 1$
$b_1$	Largura na zona mais estreita	$4 \pm 0,1$
$r_1$	Raio pequeno	$8 \pm 0,5$
$r_2$	Raio grande	$12,5 \pm 1$
L	Comprimento inicial entre garras	$50 \pm 2$
$L_0$	Comprimento útil do corpo do provete	$20 \pm 0,5$
h	Espessura	$\geq 2$

Figura 3.4: Provette do tipo 5A. Adaptado de [55]



Dimensões em mm		
$l_3$	Comprimento total	$\geq 75$
$l_1$	Comprimento da parte estreita de faces paralelas	$30 \pm 0,5$
$r$	Raio	$\geq 30$
$l_2$	Distância entre as partes alargadas de faces paralelas	$58 \pm 2$
$b_2$	Largura na zona mais estreita	$5,0 \pm 0,5$
$b_1$	Largura nas extremidades	$12,5 \pm 1$
$h$	Espessura	$\geq 2$
$L_0$	Comprimento útil do corpo do provete	$25,0 \pm 0,5$
$L$	Comprimento inicial entre garras	$50 \pm 2$

Figura 3.5: Provete do tipo 1BA. Adaptado de [55]

### 3.3.1 Fabrico de provetes por moldação por injeção

O equipamento usado para a obtenção dos provetes foi a HAAKE MiniJet II. Os parâmetros de injeção foram em grande parte baseados em literatura, mas também na base da tentativa iterativa como dito anteriormente.

Na prática experimental, o procedimento envolveu a remoção do barril de aquecimento da mini-injetora, seguida da inserção do material em pó no seu interior. No entanto, notou-se uma considerável redução no volume do pó quando este se encontrava no estado fundido. Portanto, antes de reinserir o barril na máquina, foi necessário aguardar a fusão da primeira porção do pó e, em seguida, adicionar mais material, esperando novamente pela sua completa fusão. Para promover uma mistura mais homogênea, foi utilizado um arame fino para agitar o conteúdo, facilitando, assim, uma fusão uniforme. Esta adição sequencial de material visava garantir a disponibilidade adequada de material para o fabrico do provete, minimizando potenciais problemas resultantes de insuficiência de material. O conjunto deste processo resultou em um intervalo temporal aproximado de 5 minutos. Subsequentemente, o barril foi reinstalado na mini-injetora, e um pistão, configurado previamente com uma pressão específica, procedeu à injeção do material no molde, o qual se encontrava em pré-aquecimento durante o processo de fusão do material.

Após o período predefinido, o pistão ascende, e o provete é retirado do molde. Na repetição do procedimento, a quantidade de material adicionada ao barril de aquecimento dependia do que ainda permanecesse no interior. Em alguns casos, a adição de material era suficiente, pois o material anteriormente adicionado não era completamente consumido. No entanto, observou-se que, quando apenas se realizava essa adição de material, o provete resultante frequentemente apresentava uma aparência mais "queimada" em comparação ao inicial. Apesar disso, optou-se por continuar com esse processo, uma vez que a forma mais eficaz e rápida de esvaziar o barril era injetar o material no molde. No entanto, a qualidade visual dos provetes foi levada em consideração ao selecioná-los para os ensaios de tração.

Durante o trabalho experimental foi necessário adaptar as condições de processamento de forma a resolver problemas como o surgimento de bolhas por falta de pressão de injeção, representado na Figura 3.6 ou o facto de, por a PA12 estar a ser trabalhada em formato de pó, não fundir uniformemente e aderir às paredes do cilindro, sofrendo assim maior degradação térmica que o restante material como demonstrado na Figura 3.7.



Figura 3.6: Provete com defeito



Figura 3.7: Provetes realizados na mini-injetora

As condições necessárias a definir são a temperatura do cilindro, a temperatura do molde, o tempo e pressão de injeção e ainda o tempo e pressão de compactação representadas na seguinte tabela 3.2.

Tabela 3.2: Condições de processamento da moldação por injeção

Parâmetro	Valor
Temperatura do cilindro (°C)	230 [23]
Temperatura do molde (°C)	60
Tempo de injeção (s)	3
Pressão de injeção (bar)	500 [56]
Tempo de compactação (s)	15
Pressão de compactação (bar)	400

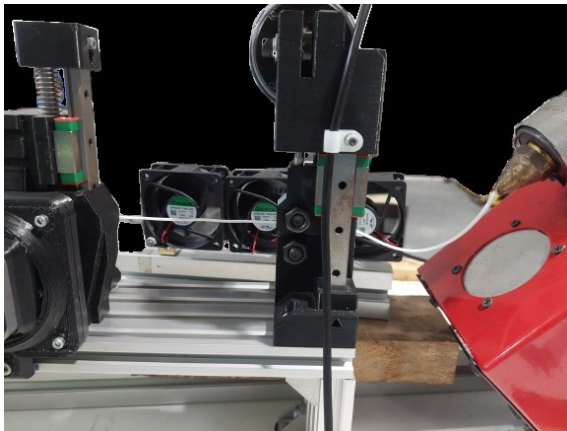


Figura 3.8: Processo de extrusão

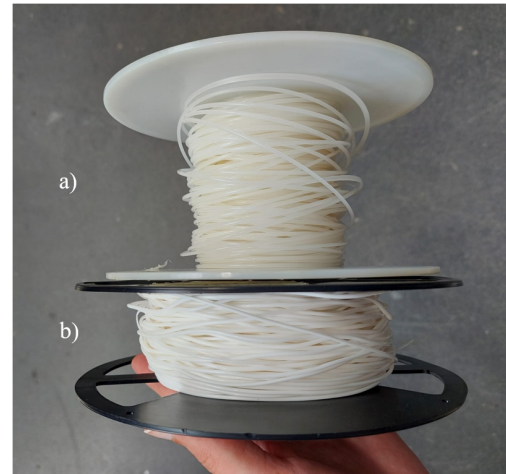


Figura 3.9: Filamento obtido com o pó rejeitado (a) e pó virgem (b)

### 3.3.2 Fabrico de provetes por modelagem por deposição fundida

Para ser possível imprimir por FDM a PA12 fornecida em pó, foi necessário extrudir filamento com recurso à extrusora NOZTEK PRO FILAMENT EX-TRUDER. Este equipamento funde e molda cilíndricamente termoplásticos, dispõe de um intervalo de controlo de temperatura que vai até aos 300°C e uma velocidade fixa do parafuso que garante uma taxa de extrusão de 2,5 m/min para a maioria dos materiais. O equipamento está instalado com um ângulo de 45°, estando a lidar com pó esta disposição é especialmente importante, pois facilita a alimentação garantindo que o material não fique preso nas paredes da tremonha. A extrusora foi operada a 230°C e o filamento idealmente teria o diâmetro do bocal que é 1,75 mm, mas como este estudo lida com material reciclado, que não tem um comportamento tão uniforme como materiais virgens mais comumente utilizados em FDM como ABS, PLA, PET, acaba por haver uma oscilação de diâmetro. O arrefecimento do filamento é feito por 3 ventoinhas e em seguida o filamento é colocado no enrolador automático de velocidade variável passando previamente por um controlador de diâmetro.

Experimentalmente, o diâmetro era controlado manualmente pelo operador ao variar a velocidade do enrolador e do sistema de tração do fio, que consistia em dois rolos que rodavam em direções opostas empurrando o filamento em direção ao enrolador. No entanto, observou-se que pequenas alterações na velocidade poderiam resultar em alterações significativas no diâmetro do fio e, por vezes, levar a um fluxo irregular que só se estabilizaria após um certo período. Portanto, o uso desse sistema exigia extrema cautela e precisão por parte do operador.

Após a obtenção de filamento foram selecionados, com a ajuda da utilização de um micrómetro, os trechos com diâmetro mais uniforme de forma a evitar problemas de sub-extrusão e propriedades mecânicas inferiores quando o diâmetro era menor do que o previsto ou sobre-extrusão quando o diâmetro é maior que o previsto.

A impressora utilizada foi a 3D Creality Ender 3 equipada com o Direct Drive Extruder Kit, este kit permite impressões com menor retração, utilização de materiais mais flexíveis evitando entupimento no tubo de alimentação como no sistema Bowden e uma

rápida mudança de filamento o que foi útil neste estudo devido ao pouco comprimento do filamento com diâmetro uniforme [57].

O ficheiro G-code com todos os parâmetros de processo e coordenadas da peça foi realizado no software UltiMaker Cura 5.3.0. Os parâmetros representados na tabela 3.3 foram obtidos em parte na revisão de literatura e em parte experimentalmente. Foram observados desafios relacionados à aderência à cama e à aderência entre camadas, conforme ilustrado na Figura 3.10. A impossibilidade de manter a impressora num ambiente completamente fechado resultou em adversidades, pois era necessário que a plataforma de impressão estivesse a uma temperatura elevada, enquanto o ambiente circundante permanecia à temperatura ambiente. Essa diferença de temperatura causava contração térmica, impactando adversamente o processo de impressão. Para solucionar esta adversidade experimentaram-se diversas plataformas de materiais diferentes como vidro, carboneto de silício (cama original da ender 3), vidro com um adesivo PEI sendo com esta que se obteve melhores resultados e por fim foi necessária ainda a utilização de um spray fixador adesivo para impedir a contração do material e flexão do mesmo.

Na Figura 3.9 e na Figura 3.11, é possível identificar discrepâncias visuais entre o filamento e os provetes impressos. Nota-se que o filamento proveniente do pó rejeitado apresenta uma tonalidade mais amarelada. Após o processo de impressão, o provete resultante apresenta-se mais translucido em comparação ao provete fabricado com filamento virgem, que preserva a sua coloração branca e opacidade.

Tabela 3.3: Condições de processamento da modelagem por deposição fundida

Parâmetro	Valor
Percursos de ferramenta	0 <sup>o</sup> - 0 <sup>o</sup>
Altura da camada (mm)	0.1
Temperatura do bico extrusor (°C)	225.0
Temperatura da cama (°C)	80.0
Número de linhas de parede	1
Número de camadas inferiores	20
Densidade do enchimento	100%
Velocidade de deslocação (mm/s)	30.0
Diâmetro do bocal (mm)	0.4
Largura da camada depositada (mm)	0.5
Velocidade de impressão da camada inicial (mm/s)	15
Velocidade de impressão (mm/s)	30



Figura 3.10: Provete com fraca aderência entre camadas



Figura 3.11: Provete 1BA obtido com o pó virgem (a) e pó rejeitado (b)

### 3.3.3 Fabrico de provetes por sinterização seletiva a laser

Os provetes feitos em SLS foram realizados no CENTIMFE, por um técnico do centro, com recurso ao equipamento SLS 380 da marca 3D systems como demonstrado na Figura 3.12, com um ângulo de impressão de  $0^\circ$ . Os provetes foram realizados em duas geometrias da norma ISO 00527-2 [55], nomeadamente a 1BA e 5A. A geometria do provete teoricamente não afeta as propriedades, mas foram testadas as duas geometrias para efetivamente provar a hipótese.





Figura 3.12: SLS 380 3D systems do CENTIMFE

### 3.4 Avaliar as propriedades mecânicas do material

As propriedades mecânicas são as propriedades que afetam a resistência mecânica e a capacidade de um material para ser moldado numa forma adequada. No caso dos polímeros semicristalinos, o peso molecular, a reticulação e a cristalinidade são os principais fatores microestruturais que afetam a resistência à tração dos termoplásticos. A cristalinidade tem especial impacto na rigidez e tensão de cedência e estas relacionam-se diretamente, isto é, um aumento da cristalinidade levará a um aumento da rigidez e tensão de cedência [58].

A resistência de um material sob tensão é, desde há muito, considerada uma das características mais importantes para a conceção e o controlo da qualidade de produção [59] e por isso é importante fazer este tipo de ensaio mecânico.

#### 3.4.1 Ensaios de tração

Já com todas as amostras necessárias feitas pode-se passar aos respetivos ensaios de tração. O ensaio de tração é efetuado utilizando uma carga aplicada uniaxialmente ao longo do eixo perpendicular à secção transversal de um provete até este se deformar.

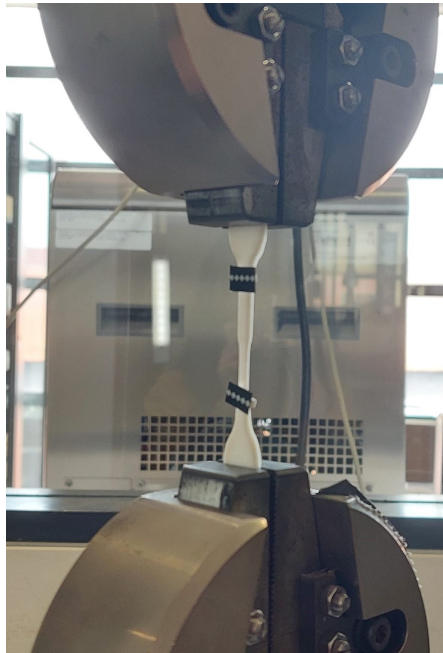


Figura 3.13: Provete durante o ensaio de tração

Quando é aplicada uma força que exceda a sua resistência à tração, uma determinada área da secção transversal começa a diminuir, esta deformação é conhecida como estrição, observado na Figura 3.13. A zona do provete que está sujeito à maior tensão durante o ensaio. O estrangulamento aumentará com a continuação da carga e finalmente, partirá o provete em duas partes. Este ensaio permite retirar certos valores particulares ao material em estudo tais como o módulo de Young, tensão e deformação de cedência e quando possível ainda a tensão e deformação de rutura.

O equipamento utilizado nos ensaios de tração foi a Shimadzu AGS-X-10kN. De forma a conhecer o valor real da deslocação e conseqüentemente o valor real da extensão recorreu-se à utilização de um extensómetro. Os ensaios foram feitos segundo a norma ISO 527-1 [60] sendo usadas duas velocidades distintas. Inicialmente a máquina operou a 0,2mm/min para se obter uma maior quantidade de dados e assim poder calcular o módulo de elasticidade com mais exatidão. O restante ensaio foi operado a 10mm/min até ao momento de rutura [2] e com estes dados foram posteriormente calculados os valores da deformação e tensão de cedência e quando possível rutura. Foram realizados cerca de 12 ensaios para cada material e processo, de forma a obter um valor mais preciso e ter pelo menos os 5 ensaios exigidos pela norma nas melhores condições possíveis sem qualquer erro humano ou da máquina.

A realização deste número de testes foi uma necessidade decorrente de diversos constrangimentos durante a operação. Isso incluiu limitações relacionadas à capacidade de visualização do extensómetro, que não possuía uma amplitude necessária para detetar o ponto de rutura. Além disso, houve desafios em manter as marcações no local adequado, uma vez que elas tendiam a girar ou se deslocar durante o teste, tornando necessário repeti-lo várias vezes.

## Capítulo 4

# Resultados e Discussão

### 4.1 Calorimetria diferencial de varrimento

Através do ensaio de calorimetria diferencial de varrimento foi possível retirar propriedades tais como, a temperatura de fusão e cristalização e as respectivas entalpias, bem como o grau cristalização.

No figura 4.1 é possível observar o segundo ciclo de aquecimento para ambos a PA12 virgem e PA12 rejeitada. Como previamente mencionado, o primeiro ciclo tem a finalidade de eliminar o histórico térmico da amostra, portanto, não contribui para a análise das propriedades intrínsecas do material. Contudo, essa fase inicial não é desprovida de importância, pois possibilita a identificação de impurezas ou contaminações e oferece informações sobre os processos prévios aos quais o material foi submetido. No contexto do ensaio de DSC cada pico do gráfico representa uma transição térmica específica, sendo neste caso observado um pico endotérmico durante a rampa de aquecimento, este que representa uma absorção de calor pela amostra necessária para a mudança de fase, fusão e um pico exotérmico, este que representa a liberação de calor quando a amostra passa de uma fase líquida para uma fase sólida e mais cristalina.

Não foi notado mais nenhum pico, inclusive o associado à transição vítrea, embora teoricamente a temperatura de transição vítrea seja aproximadamente 50°C [17]. Este resultado pode ser explicado por uma alta taxa de aquecimento utilizada, o que pode tornar a transição vítrea indistinta. Ademais, a resolução do equipamento empregue pode não ser suficientemente elevada para discernir esse fenômeno com clareza.

#### 4.1.1 Temperatura de fusão e cristalização

Como é possível observar na figura 4.2, houve uma ligeira descida na temperatura de fusão ao transitar do material virgem para o rejeitado, uma descida de apenas de 1,7°C. A temperatura de cristalização conta com uma ligeira, mas mais considerável, subida de 4,4°C. Estes resultados corroboram com investigações antecedentes, como ilustrado por Gomes *et al* [2] e Duddleston *et al* [61].

Cabe destacar que, considerando a escassa discrepância entre esses valores, conclusões concretas acerca do grau de degradação do material não podem ser prontamente inferidas. No entanto, a análise das temperaturas demonstrou utilidade ao apurar a viabilidade do processamento de ambos os materiais sob equivalentes parâmetros térmicos devido à ausência de mudanças significativas nessas propriedades térmicas.

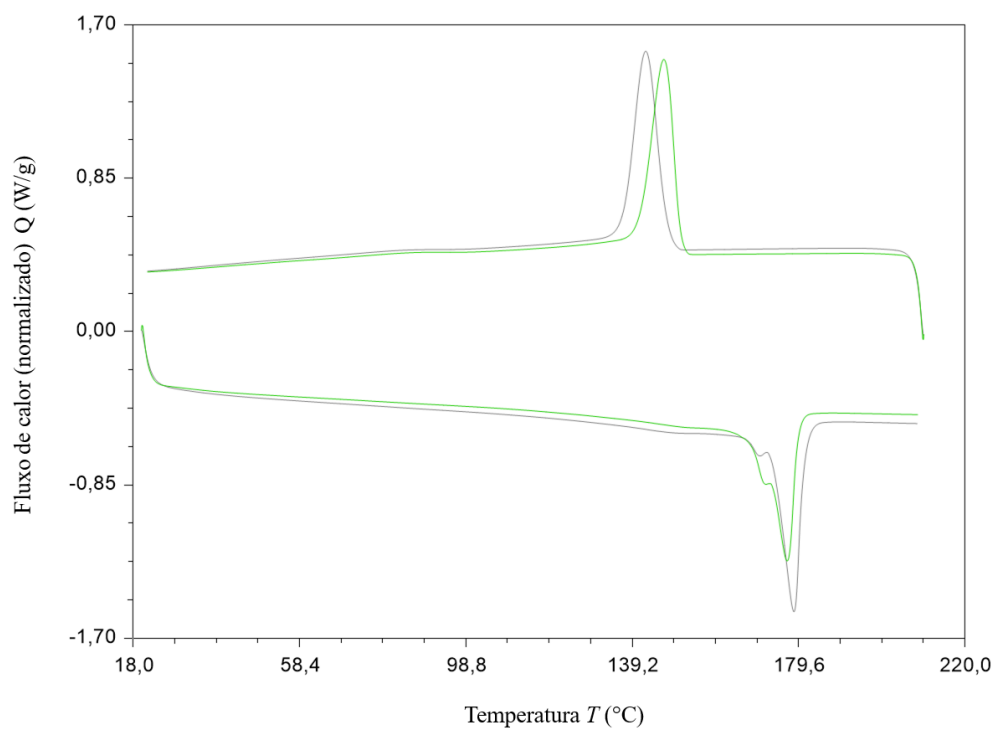


Figura 4.1: Representação da segunda curva de aquecimento e arrefecimento para o material virgem (cinza) e para o material rejeitado (verde)

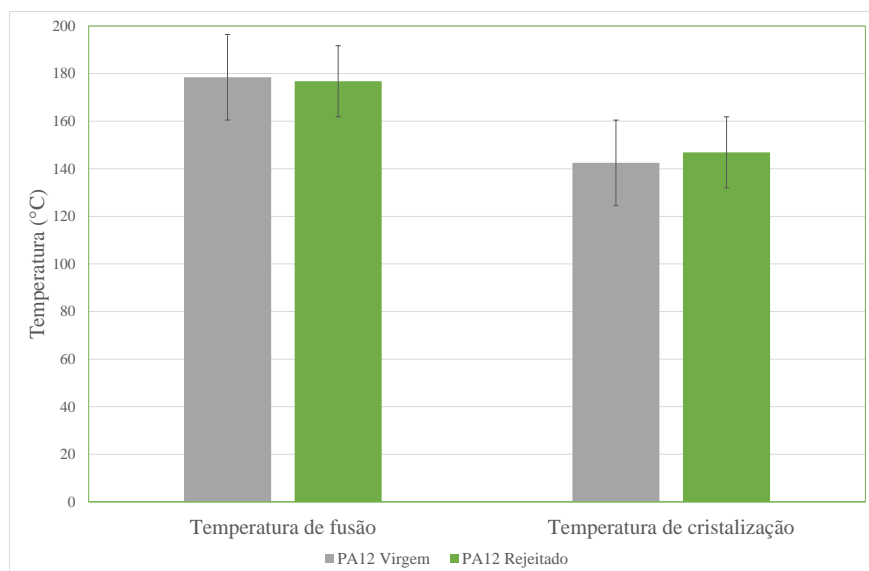


Figura 4.2: Temperatura de fusão e cristalização da PA12 virgem (cinza) e PA12 rejeitado (verde)

### 4.1.2 Entalpia de fusão e cristalização

Relativamente às entalpias de fusão e cristalização, cujos valores derivados das análises experimentais estão expostos na figura 4.3, observa-se que tais grandezas, quando comparadas com o material virgem, apresentaram uma redução. Tendo em vista que as entalpias de fusão e cristalização estão intrinsecamente relacionadas à energia requerida para a fusão e solidificação da fração cristalina do material, e considerando que a amostra rejeitada de PA12 demonstra valores inferiores em relação à sua contraparte virgem, é possível inferir uma alteração, mais precisamente diminuição, na magnitude da fase cristalina da PA12. Tal alteração sugere a ocorrência de modificações a escala molecular, suscitando considerações sobre a possibilidade de degradação da PA12 em análise.

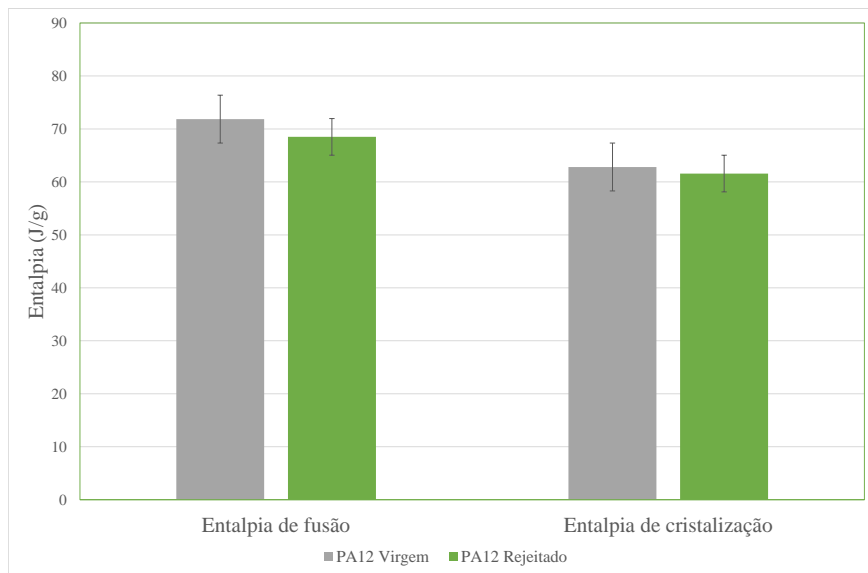


Figura 4.3: Entalpia de fusão e cristalização da PA12 virgem (cinza) e PA12 rejeitado (verde)

### 4.1.3 Cristalinidade

A quantificação da cristalinidade foi realizada mediante a utilização dos valores das entalpias de fusão, conforme expresso na equação 2.1. Nesse contexto, o valor teórico  $\Delta H_m^0$ , estabelecido em 209.3 J/g [62], foi empregue. Como é possível observar na figura 4.4, ocorre uma redução de 1,6 J/g na cristalinidade, correspondendo a uma diminuição de cerca de 4,5%. Embora esta discrepância seja muito pequena, quando somada às restantes conclusões obtidas, pode já indicar a possibilidade de indícios de quebra da cadeia molecular. Uma diminuição semelhante foi encontrada na literatura por Chen *et al* [63] e Feng *et al* [23].

É relevante mencionar que o calor gerado durante a fase de construção na máquina de Sinterização Seletiva a Laser (SLS) induz tensões nas ligações intracadeia. Essa condição

é ocasionada pelas vibrações intramoleculares de maior amplitude, que podem culminar na rutura das ligações cristalinas, resultando na formação de fragmentos e grupos de radicais livres [31].

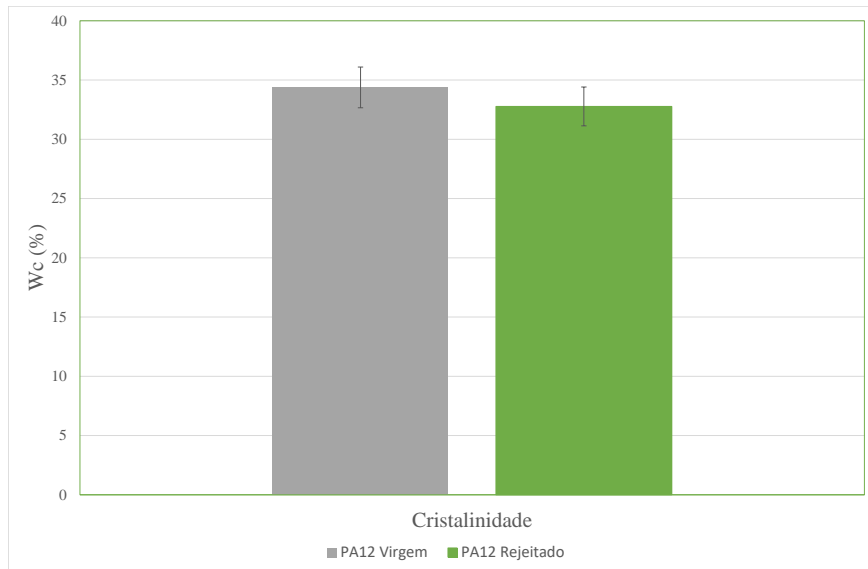


Figura 4.4: Cristalinidade da PA12 virgem (cinza) e PA12 rejeitado (verde)

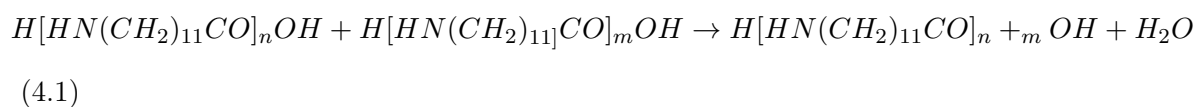
## 4.2 Índice de fluidez

Neste estudo foi empreendida uma análise comparativa que teve como objetivo avaliar a capacidade de escoamento da PA12 virgem e da PA12 derivada de material rejeitado. Os resultados, apresentados na figura 4.5 e na tabela 4.1, indicam uma notável diminuição de aproximadamente 61% no Índice de fluidez da PA12 rejeitada. O valor do MFI dessa amostra situou-se em torno de uma média de 16 g/10min, o que é inferior aos 18 g/10min estabelecidos como o limite mínimo viável para a obtenção de peças com boa qualidade superficial em processos de (SLS). Essa descoberta corrobora a abordagem empírica de rejeição do pó proveniente do CENTIMFE. Como a fluidez do material diminuiu consideravelmente, isto significa que a viscosidade do material aumentou bastante.

No que concerne à influência das elevadas temperaturas, os radicais livres presentes no polímero passam por um processo de degradação, desencadeando um ciclo termo-oxidativo automático [23]. Esse ciclo compreende, por um lado, uma reação de crescimento em cadeia e, por outro, a decomposição de compostos carbonílicos. O efeito preponderante dessas reações consiste na clivagem das cadeias poliméricas, ocasionando uma diminuição no peso molecular. Em teoria, tal fenômeno deveria corresponder a um aumento na taxa de fluxo da massa fundida [23].

A redução global na fluidez do pó rejeitado pode ser atribuída à execução do processo de SLS em um ambiente com um teor de oxigênio substancialmente reduzido. A tempe-

ratura de pré-aquecimento utilizada nos carris de alimentação do sistema, é próxima à temperatura de fusão do material, sendo que a reação de condensação da PA12 ocorre a altas temperaturas e em condições isentas de oxigênio. Esse conjunto de fatores resulta na formação de moléculas de maior complexidade e na libertação de uma molécula de água no processo, como delineado na Equação 4.2 [23]



A reação de condensação desencadeia uma ampliação significativa do peso molecular da PA12. À medida que o peso molecular aumenta e a temperatura na qual as cadeias poliméricas passam de um estado altamente móvel para um estado mais entrelaçado e interligado a complexidade do emaranhamento molecular das cadeias poliméricas intensifica-se. Consequentemente, essa interação intrincada de cadeias resulta numa diminuição substancial da fluidez e, por conseguinte, numa redução na taxa de fluxo da massa fundida [23].

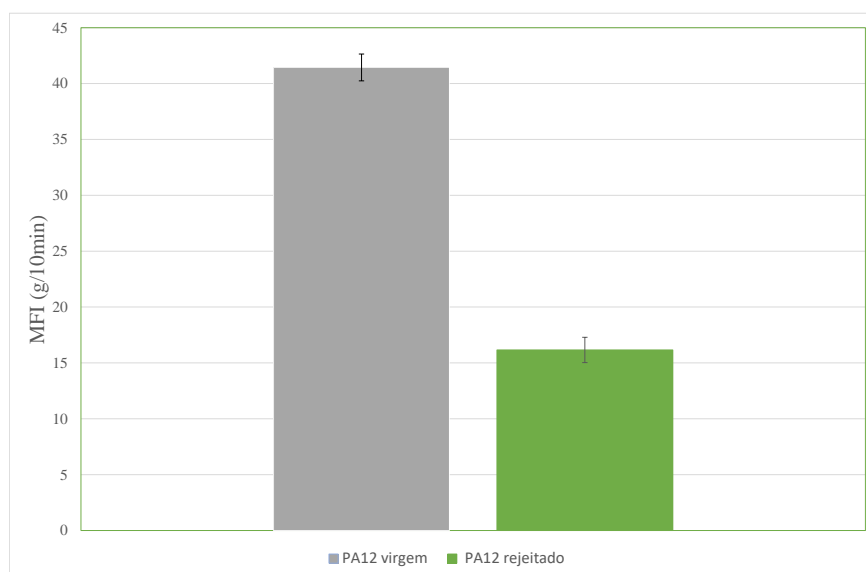


Figura 4.5: Índice de fluidez

Tabela 4.1: Dados estatísticos relativos ao índice de fluidez

	PA12 virgem	PA12 rejeitado
Média (g/min)	41,44	16,16
Desvio Padrão	1,2	1,133
Tamanho da amostra	5	5
Intervalo de confiança	1,259	10,175

### 4.3 Ensaio de tração

Antes de procedermos à análise dos resultados de forma concreta, é imperativo abordar algumas considerações e dificuldades que poderiam ter exercido influência sobre os resultados obtidos. De modo geral, os resultados mostraram-se altamente congruentes, evidenciando uma notável repetibilidade nas curvas de tensão-deformação. Isso confere um nível substancial de confiabilidade aos resultados, permitindo a extração de conclusões significativas.

No entanto, ressalta-se uma exceção notável nos ensaios realizados com PA12 rejeitada, processada por FDM, conforme ilustrado na figura 4.7. Observou-se que, embora a porção elástica da deformação tenha demonstrado consistência, a parte plástica, e, principalmente, a extensão da ruptura, variaram consideravelmente entre os diferentes ensaios. Essa disparidade suscita questões quanto à integridade do processo de impressão, sugerindo a possível má adesão entre camadas. Essa conclusão é corroborada pela observação na Figura 4.6 e Figura 4.7, onde certos provetes partem camada a camada, não resultando em uma ruptura total simultânea. O material virgem, representado na Figura 4.8, em contraste, reage de maneira mais expectável e uniforme, sendo possível explicar a melhor aderência entre camadas devido à sua menor viscosidade, que resulta na formação de camadas contínuas, desprovidas de vazios e irregularidades, ao contrário de materiais com alta viscosidade.

Como referido anteriormente a extrusão do material virgem foi dificultada devido à sua baixa viscosidade o que demanda maior controle e rapidez por parte do operador da extrusora. Essa dificuldade resultou numa discrepância ao longo dos diâmetros do filamento, conforme evidenciado na Figura 4.9. Os valores máximos e mínimos obtidos na extrusão do filamento virgem foram, respectivamente, 2,68 mm e 1,36 mm. Em contraste, no filamento produzido a partir de material rejeitado, os valores oscilam apenas entre 1,95 mm e 1,73 mm.

Em contraste com as curvas relacionadas à tecnologia de FDM, as curvas representando o MI, conforme ilustrado nas Figuras 4.10 e 4.11, mostram semelhanças notáveis entre ambas PA12 virgem e a PA12 rejeitada. Além disso, essas curvas exibem uma notável repetibilidade. Ambas apresentam um comportamento interessante, onde a tensão aumenta consideravelmente na fase plástica da curva antes de atingir o ponto de ruptura. Isso sugere que a tensão máxima corresponde à tensão de ruptura.

As curvas obtidas pelo fabrico por SLS, representadas na Figura 4.12 e Figura 4.13, são quase idênticas, uma vez que envolvem o mesmo material e método de fabrico, variando apenas no formato do corpo de prova. A diferença está principalmente associada à concentração de tensões decorrente da discrepância nos raios de concordância entre a parte fixada na garra da máquina de tração e a secção útil do corpo de prova. No entanto, é importante ressaltar que a alteração na geometria não tem um impacto significativo nos





Figura 4.6: Provete feito por FDM que quebrou camada a camada

resultados, conforme previsto, uma vez que ambas as geometrias estão em conformidade com as diretrizes especificadas na norma aplicada.

Nas seções seguintes, proceder-se-á à análise e comparação das propriedades mecânicas individualmente. Isso proporcionará uma compreensão mais aprofundada do comportamento da PA12 rejeitada em relação aos diversos métodos de processamento e potenciais aplicações.

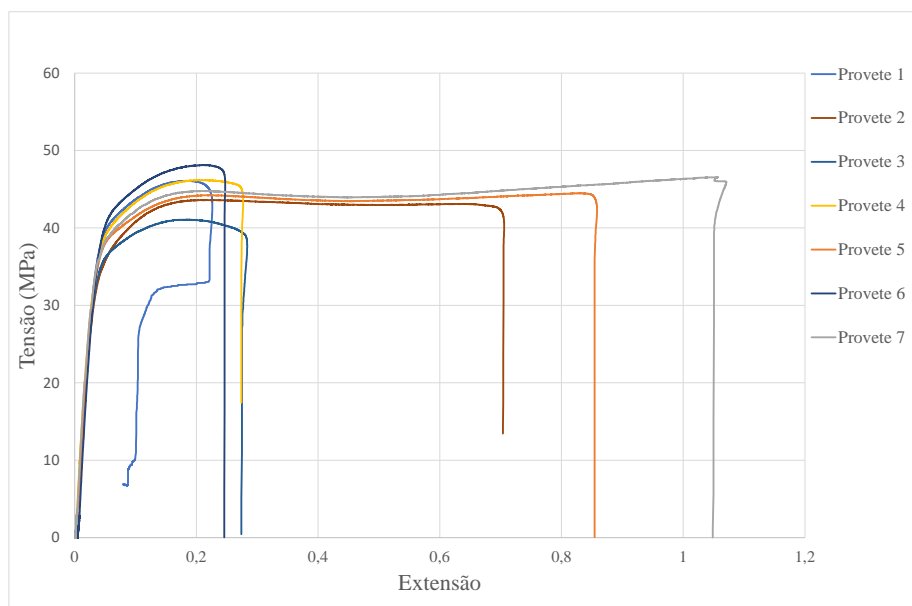


Figura 4.7: Curva tensão-deformação da PA12 rejeitada processada por FDM

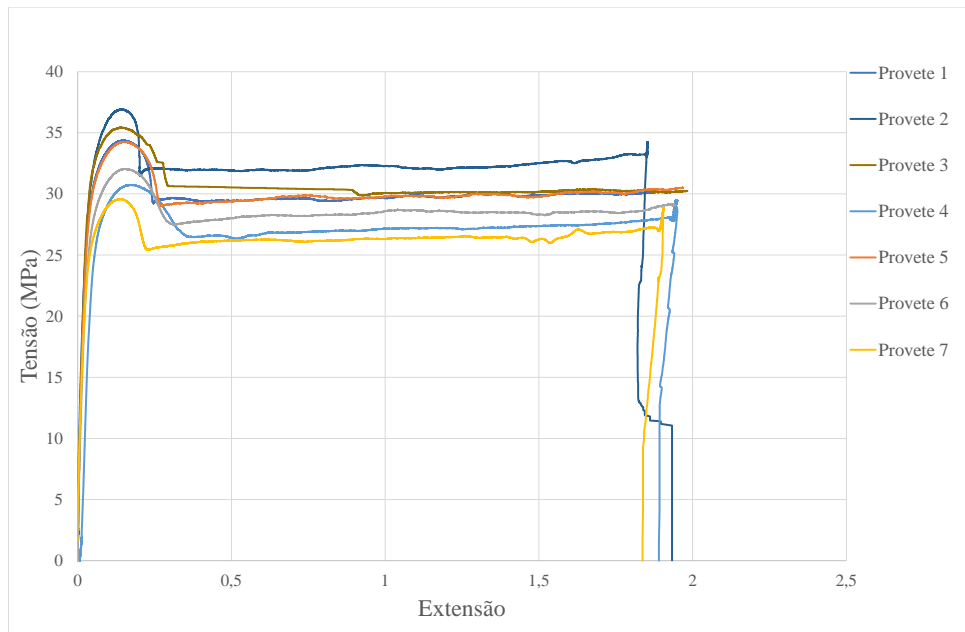


Figura 4.8: Curva tensão-deformação da PA12 virgem processado por FDM

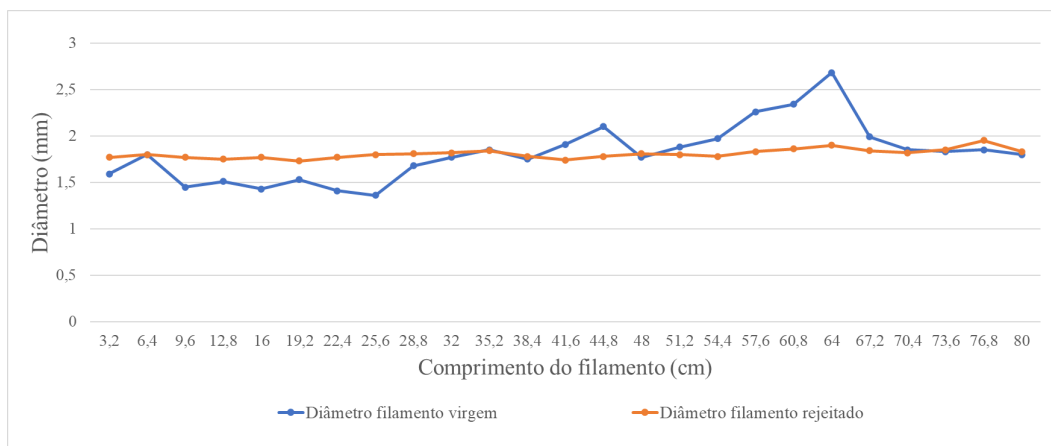


Figura 4.9: Diâmetros do filamento medidos ao longo de um trecho de 0,8m

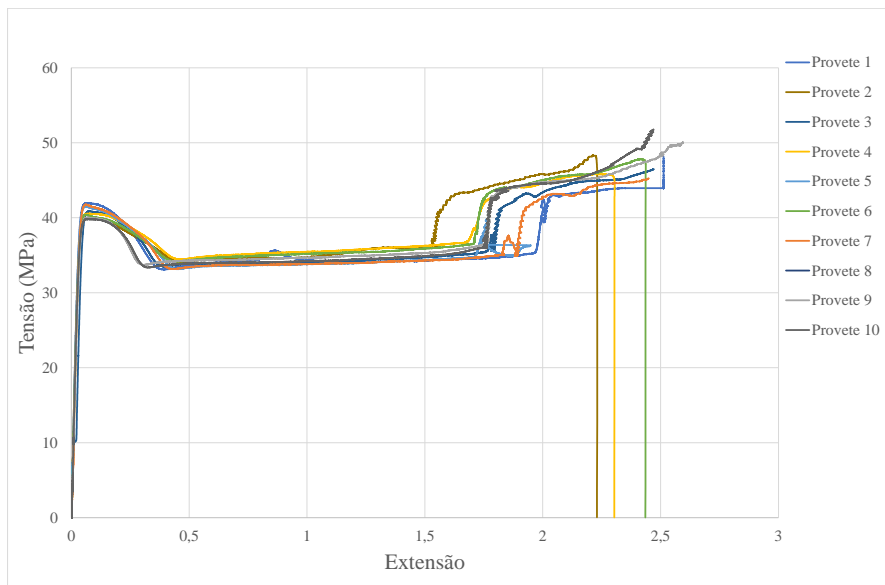


Figura 4.10: Curva tensão-deformação da PA12 virgem processada por MI

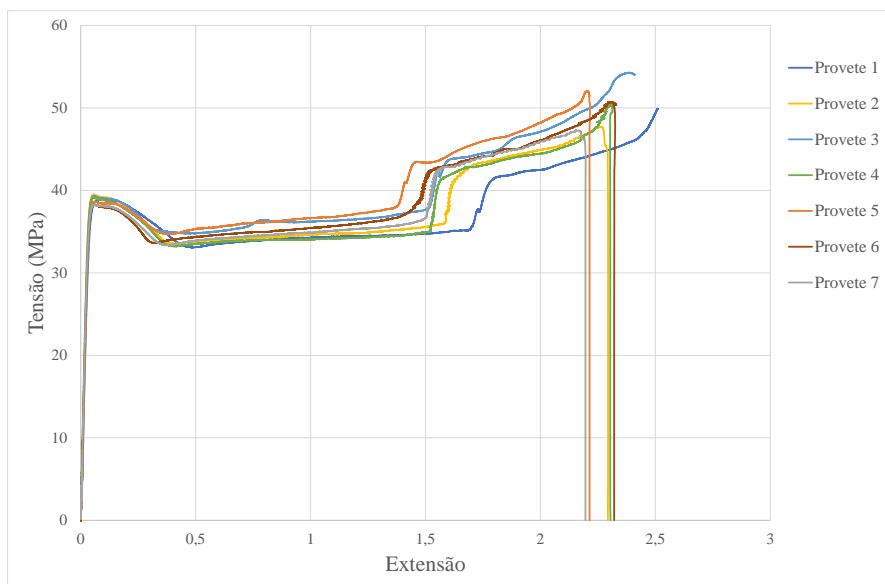


Figura 4.11: Curva tensão-deformação da PA12 rejeitada processada por MI

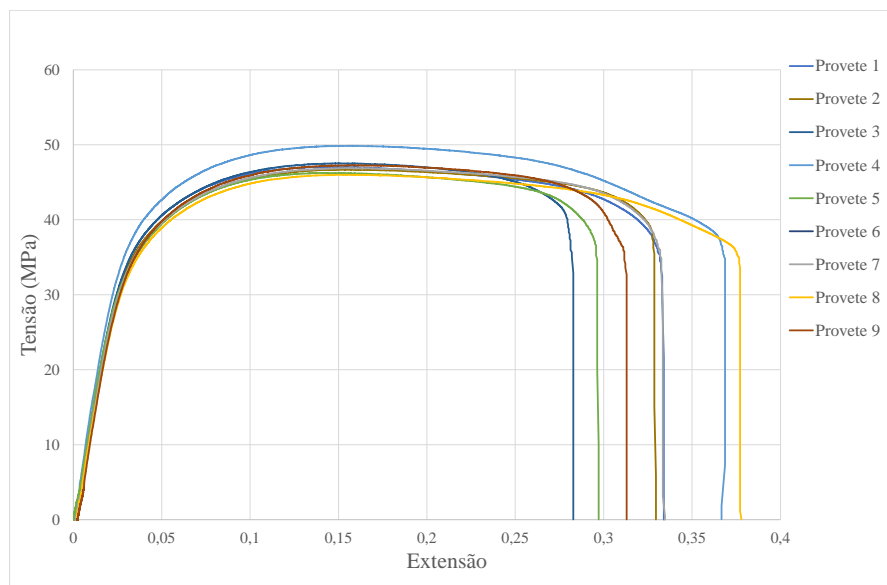


Figura 4.12: Curva tensão-deformação da PA12 virgem processada por SLS no formato 1BA

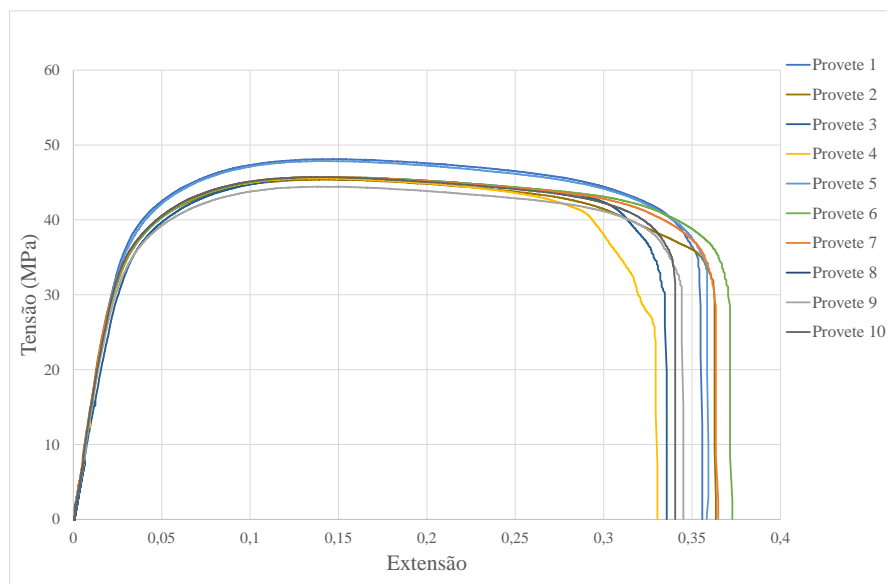


Figura 4.13: Curva tensão-deformação da PA12 virgem processada por SLS no formato 5A

### 4.3.1 Módulo de Young

Na Figura 4.14 e na Tabela 4.2, são apresentados os dados experimentais relativos ao módulo de Young. O valor teoricamente esperado para o módulo de Young, conforme indicado na ficha técnica, é de 1900 MPa. No entanto, os valores práticos obtidos ficaram significativamente abaixo dessa média. Essa disparidade levantou questões sobre a influência da forma do material, considerando que, como mencionado anteriormente, nem a MI nem a extrusão estão otimizadas para lidar com esse formato de material. Além disso, no caso da manufatura por FDM, há a introdução de um processo adicional e aumento da degradação térmica. Mesmo com essas considerações, a diferença observada ainda pareceu substancial, o que motivou a avaliação prática do módulo de Young da PA12 processada por SLS. Como pode ser observado, o valor prático é consideravelmente inferior, com uma média em torno de 1450 MPa.

Destaca-se também que o valor do módulo de Young do material rejeitado processado por FDM é superior ao virgem. Este fenômeno pode ser atribuído à qualidade do filamento gerado, uma vez que, durante a sua produção, dado que o material rejeitado têm uma maior viscosidade, foi possível obter um controle mais preciso do diâmetro, resultando num filamento mais uniforme. É razoável supor que, se o processo de extrusão fosse realizado de forma mais adequada e automatizada, os valores seriam menos discrepantes. Curiosamente, um aumento semelhante foi observado no estudo de Gomes *et al* [2] e Vidakis *et al* [64], que explicam este fenômeno pela falta de homogeneidade do pó e defeitos no filamento. Além disso, é digno de nota que o valor do módulo de Young do pó rejeitado é semelhante nos dois processos, reforçando a teoria de que os valores da PA12 virgem processada por FDM é que possam estar discrepantes. Adicionalmente, este valor ainda é o que apresenta o maior desvio padrão percentual.

No contexto da MI, mesmo diante das dificuldades de fusão não uniforme do material, os resultados obtidos corroboram com o estudo de Salazar *et al* [65]. e demonstram menores erros associados em comparação com os outros processos avaliados.

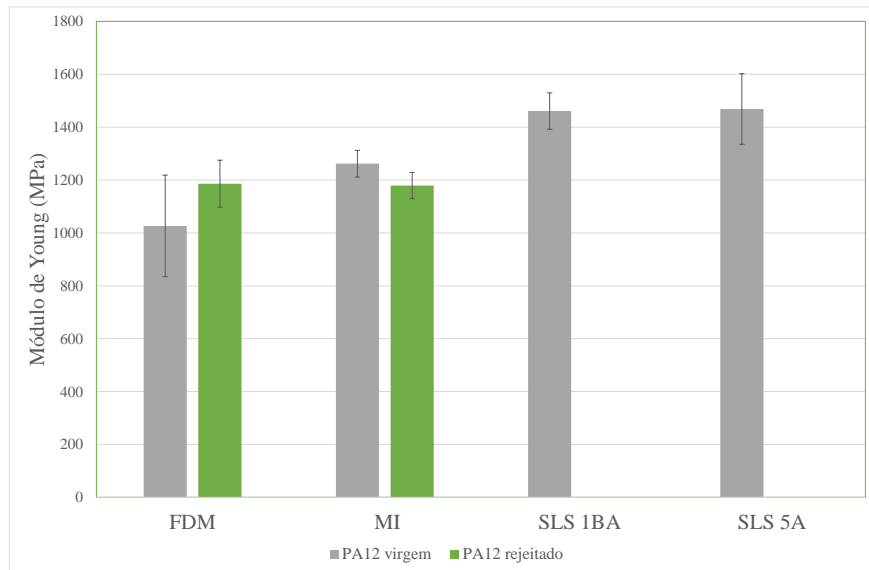


Figura 4.14: Módulo de Young

Tabela 4.2: Dados estatísticos relativos ao Módulo Young

	PA12v FDM	PA12r FDM	PA12v MI	PA12r MI	PA12v 1BA SLS	PA12v 5A SLS
Média (MPa)	1026,61	1213,26	1261,82	1179,05	1460,91	1468,66
Desvio Padrão	192,073	56,32	50,49	49,66	68,78	133,50
Tamanho da amostra	7	7	10	7	9	10
Intervalo de confiança	72,60	21,29	15,97	18,77	22,93	42,22

### 4.3.2 Tensão de cedência

Os dados experimentais associados à tensão limite de cedência encontram-se demonstrados na Figura 4.15 e o tratamento estatístico dos mesmos está representado na Tabela 4.3. Na sua maioria, os resultados estão em conformidade com o expectável, incluindo os resultados obtidos com o processo de SLS, que estão em acordo com a ficha técnica do material.

As amostras de MI são as mais precisas, havendo uma pequena diminuição esperada estando de acordo com os resultados de Salazar *et al* [65].

Já a PA12 rejeitada processada por FDM apresenta o maior valor absoluto. Vidakis *et al* [64] relata um ligeiro aumento à medida que o material é reutilizado, no entanto a tensão de cedência máxima atingida para o processo de FDM foi 39,1 MPa o que continua a ser ligeiramente inferior ao obtido neste estudo. O estudo de Feng *et al* [23] também se encontra congruente com o discutido anteriormente e por isso também com um valor ligeiramente inferior ao deste estudo.

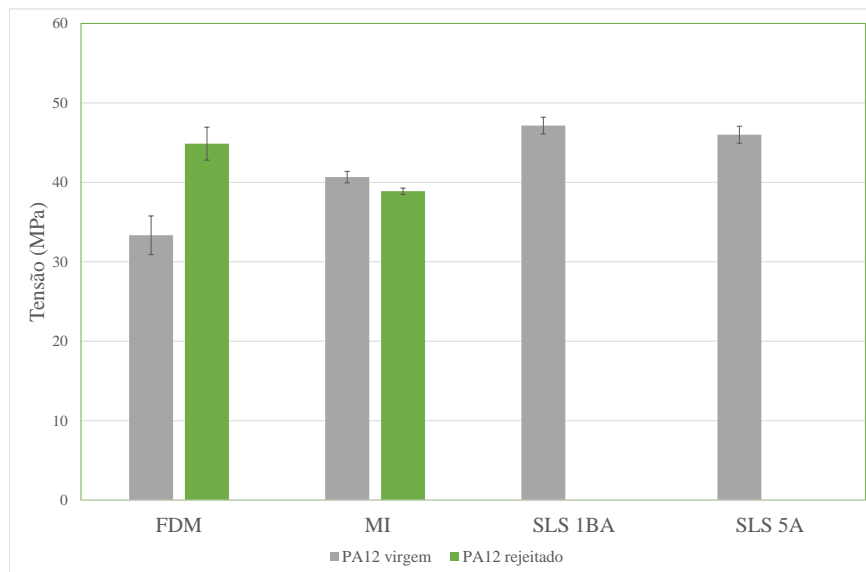


Figura 4.15: Tensão de cedência

Tabela 4.3: Dados estatísticos relativos à Tensão de Cedência

	PA12v FDM	PA12r FDM	PA12v MI	PA12r MI	PA12v 1BA SLS	PA12v 5A SLS
Média (MPa)	33,33	44,87	40,66	38,89	47,14	45,99
Desvio Padrão	2,44	2,08	0,72	0,39	1,06	1,07
Tamanho da amostra	7	7	10	7	9	10
Intervalo de confiança	0,92	0,79	0,72	0,15	0,35	0,34

### 4.3.3 Deformação de cedência

Como é possível observar na Figura 4.16 e nos respetivos dados estatísticos na Tabela 4.4 o aumento de propriedades da PA12 processada por FDM mantém-se. Já o valor obtido para a PA12 virgem processada por SLS permanece em consonância com a respetiva ficha técnica.

Observa-se uma redução considerável quando comparamos o material virgem nos processos de SLS e MI, o que reforça a constatação de que o processo de MI não está adequadamente preparado para lidar com o formato específico deste material. Este valor demonstra que a PA12 processada por MI tem uma fase elástica muito reduzida mostrando um comportamento mais dúctil quando processado por MI. Em contrapartida, a PA12 rejeitada processada por MI apresenta uma diminuição inferior a 6%, o que representa uma redução ligeira que não teria um impacto significativo na reutilização do material.

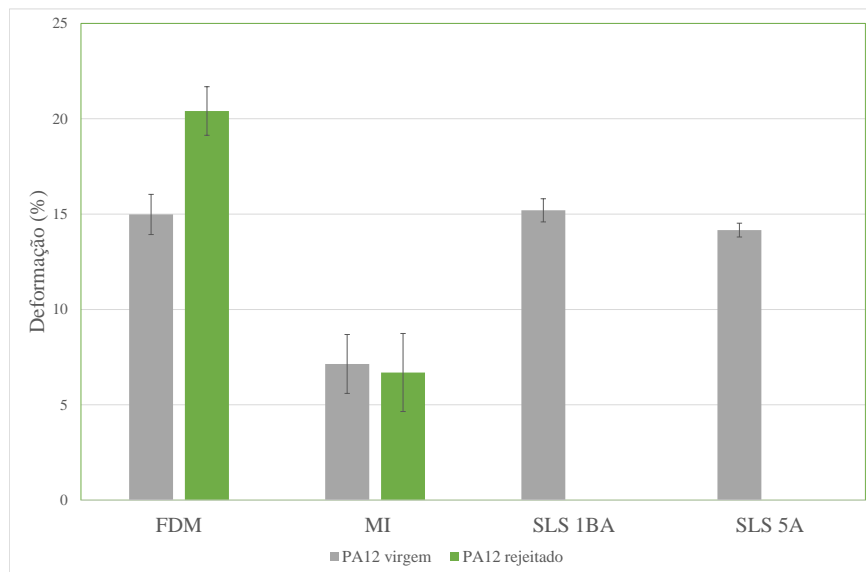


Figura 4.16: Deformação de cedência

Tabela 4.4: Dados estatísticos relativos à Deformação de Cedência

	PA12v FDM	PA12r FDM	PA12v MI	PA12r MI	PA12v 1BA SLS	PA12v 5A SLS
Média (%)	14,98	20,41	7,14	6,69	15,20	14,16
Desvio Padrão	1,05	1,28	1,54	2,05	0,61	0,36
Tamanho da amostra	7	7	10	7	9	10
Intervalo de confiança	0,40	0,48	0,49	0,77	0,20	0,11

#### 4.3.4 Tensão de rutura

Como mencionado anteriormente, devido à disposição e limitações do extensómetro vídeo digital, a obtenção da tensão e da deformação de rutura tornou-se uma tarefa altamente desafiadora. Isso ocorria devido ao facto de que o provete se alongava a ponto de sair do campo de visão do extensómetro ou as marcas aplicadas na amostra simplesmente deslizavam.

É possível observar na Figura 4.17 e nos dados estatísticos associados na Tabela 4.5 que, ao contrário dos padrões anteriores, nos quais os provetes processados por MI geralmente apresentavam propriedades inferiores aos produzidos por SLS, esse cenário se inverteu quando se trata da tensão de rutura. Além disso, é de notar o facto de que o material rejeitado apresentou uma maior tensão de rutura em comparação com o material virgem.

A conclusão a ser destacada é que as amostras de PA12 rejeitada exigem forças superiores para atingir a rutura. No entanto, esse aumento na tensão de rutura não se traduz em um melhor desempenho mecânico.



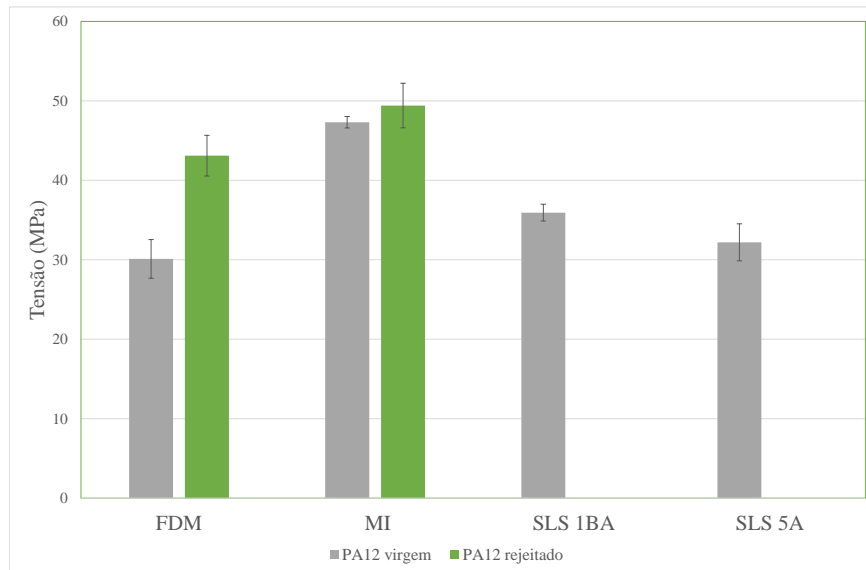


Figura 4.17: Tensão de rutura

Tabela 4.5: Dados estatísticos relativos à Tensão de Rutura

	PA12v FDM	PA12r FDM	PA12v MI	PA12r MI	PA12v 1BA SLS	PA12v 5A SLS
Média (MPa)	30,11	43,10	47,31	49,41	35,93	32,20
Desvio Padrão	2,99	2,56	1,06	2,80	1,06	5,00
Tamanho da amostra	7	7	3	5	9	10
Intervalo de confiança	1,13	0,97	0,62	1,06	0,35	1,58

### 4.3.5 Deformação de rutura

Como evidenciado na Figura 4.18 e nos correspondentes dados estatísticos representados na Tabela 4.6, na PA12 virgem nos processos alternativos e na PA12 processada por MI, observam-se deformações de quase 100%, o que significa que o material se deformou tanto quanto o seu comprimento original, isto é, duplicou o seu comprimento até à rutura. Este considerável aumento de comprimento representou um desafio para o extensómetro vídeo digital, uma vez que o provete se estendia tanto que saía do campo de visão do dispositivo.

Analisando esses dados, é possível notar que a deformação de rutura do material processado por SLS está em conformidade com as especificações da ficha técnica, com um valor aproximado de 17%.

No que diz respeito à MI, os resultados revelam que o material rejeitado apresenta uma deformação de rutura ligeiramente superior à do material virgem. No entanto, essa pequena diferença está dentro do desvio padrão, indicando que não há uma alteração significativa na propriedade. Tanto o material virgem quanto o rejeitado exibiram deformações de rutura muito superiores quando em comparação com o processo SLS. No

estudo conduzido por Salazar *et al* [65] obteve um valor para a deformação de rutura para a PA12 virgem de apenas 64%. Embora a ausência de outros valores de comparação não permita uma confirmação definitiva da exatidão dos resultados desta dissertação, os valores obtidos para a deformação de rutura demonstram-se coerentes quando contextualizados em relação ao panorama global.

Relativamente aos resultados do processo FDM, o do material virgem apresenta uma deformação de rutura muito semelhante ao material virgem processado por MI por outro lado, os resultados da PA12 rejeitada, como já referido anteriormente, são os que apresentam maior irrepetibilidade, conclui-se que o material da maneira como foi processado é imprevisível e por isso impossível de chegar a conclusões quanto às limitações da processabilidade.

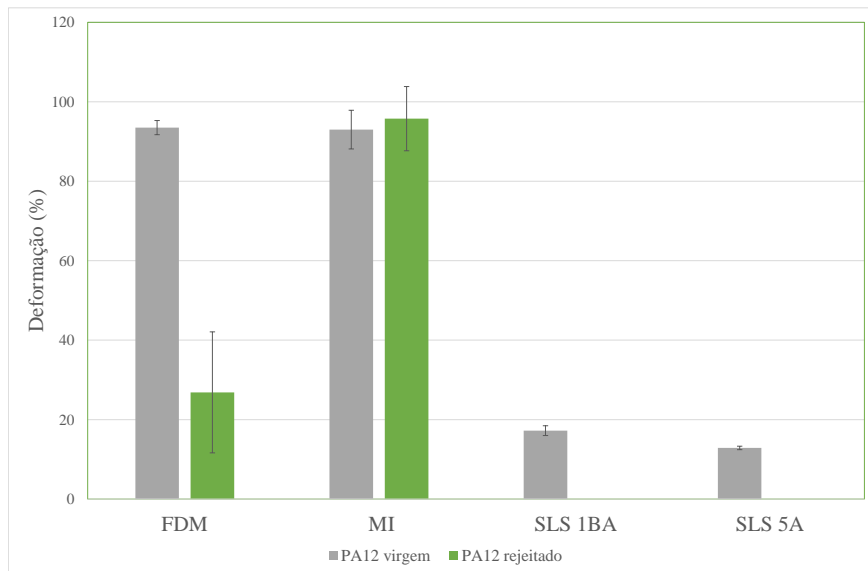


Figura 4.18: Deformação de rutura

Tabela 4.6: Dados estatísticos relativos à Deformação de rutura

	PA12v FDM	PA12r FDM	PA12v MI	PA12r MI	PA12v 1BA SLS	PA12v 5A SLS
Média (%)	93,50	26,86	92,99	95,75	17,22	12,87
Desvio Padrão	1,78	15,23	4,87	8,08	1,23	0,438
Tamanho da amostra	7	7	3	5	9	10
Intervalo de confiança	0,67	5,76	2,81	3,06	0,41	0,14

## Capítulo 5

# Conclusão e trabalhos futuros

### 5.1 Conclusão

Este estudo, que visa avaliar o grau e mecanismos de degradação da Poliamida 12, bem como a viabilidade do reprocessamento do resíduo por processos alternativos e as suas propriedades resultantes, demonstrou que, de facto, existem indícios de degradação do resíduo rejeitado após o processo de sinterização seletiva a laser. No entanto, não foi observada uma deterioração significativa das suas propriedades intrínsecas que inviabilize a sua reutilização.

Através do ensaio de calorimetria diferencial de varrimento, foi constatado que não houve uma mudança significativa nas temperaturas de fusão e cristalização, e que ambas as entalpias diminuíram apenas ligeiramente, o que afetou a cristalinidade no sentido de uma pequena diminuição. Embora essa diminuição, por si só, não seja conclusiva suficiente quando associada à pesquisa feita na revisão bibliográfica, sugere uma tendência de redução da cristalinidade devido ao corte de cadeia que tem propensão para acontecer quando exposta a altas temperaturas. Esta análise também demonstrou que, devido à pequena variação nas temperaturas de fusão e cristalização, ambos os estados do material podem ser processados sob as mesmas condições térmicas. Esta característica é uma grande vantagem na aplicação industrial, uma vez que não requer ajustes nas linhas de montagem, resultando num menor custo. Além disso, possibilita a utilização simultânea do material virgem e rejeitado.

O ensaio de Índice de fluidez revelou a maior diferença de propriedade entre o material virgem e rejeitado, tal como a literatura já previa. Houve uma diminuição de aproximadamente 61% na fluidez do material rejeitado em comparação com o material virgem. Isso indica que a Poliamida 12 sofre um processo de degradação denominado por pós-condensação [23], resultando num aumento do peso molecular e na formação de moléculas mais complexas. Essa redução na fluidez pode ser problemática no processo de sinterização seletiva a laser, onde o material em pó deve ser fundido e depois solidificado em camadas finas de modo a criar a peça desejada. Se o material se tornar muito viscoso, pode não fluir adequadamente durante o processo de fusão e solidificação, resultando em problemas de qualidade, como falta de fusão entre camadas, superfícies irregulares ou defeitos na peça final. Como descrito anteriormente a viscosidade do material também afetou a sua processabilidade. Nomeadamente no processo de extrusão, onde se constatou que o material rejeitado, ou seja o com maior viscosidade, apresentava um fluxo mais constante, produzindo um filamento mais uniforme.

Durante o processamento conclui-se que o facto do material ser processado em pó trazia certas adversidades à MI pois a granulometria do material acabava por proporcionar uma maior aderência às paredes do barril, contribuindo para uma fusão não uniforme. Experimentalmente utilizando a mini-injetora, notou-se ao fabricar o terceiro provete sem esvaziar completamente o barril, ocorria um aumento significativo do material carbonizado.

Durante o procedimento por FDM também se obtiveram informações relevantes sobre o processamento. Observou-se uma dificuldade significativa do material em aderir à mesa, sendo preciso reaplicar o spray fixador de duas em duas impressões, mesmo após utilizar um material de cama adequado para o material. E com o uso do spray conseguiu-se ultrapassar certos desafios como a falta de ambiente fechado durante a impressão.

Os ensaios de tração foram conduzidos com o objetivo de avaliar as propriedades mecânicas do material quando reprocessado por moldação por injeção e modelagem por deposição fundida. No caso da moldação por injeção é de notar apenas um pequeno decréscimo nas propriedades mecânicas do material rejeitado em relação ao material virgem, incluindo módulo de Young, tensão e deformação de cedência, bem como um ligeiro aumento na tensão e deformação de rutura. No entanto, essas variações foram mínimas, indicando que não houve deterioração das propriedades mecânicas nesse processo e o reprocessamento do material rejeitado é adequado e produz peças com qualidade, principalmente se for necessário trabalhar o material na sua parte plástica.

No que diz respeito ao processo de modelagem por deposição fundida, devido às dificuldades na extrusão do material virgem, obtendo um filamento com grande variação de diâmetro, constata-se que os resultados do material rejeitado, embora aparentemente superiores, podem ser imprevisíveis e não representativos da realidade, devido à extrusão inadequada. Conclui-se então que as propriedades intrínsecas da Poliamida 12 virgem são superiores, mas que devido à extrusão inadequada os resultados assim não o demonstram e que o material rejeitado embora aparentemente tenha boas propriedades em geral apresenta irrepetibilidade.

É relevante destacar que o material virgem se comportou de acordo com a ficha técnica, com exceção o módulo de Young.

Em resumo, este estudo evidencia que a Poliamida 12 sofre um grau de degradação, porém esse processo não afeta significativamente as suas propriedades quando processada por MI e o processamento por FDM não representa a melhor alternativa para a reutilização deste material devido à sua imprevisibilidade. Portanto, outros métodos de processamento podem ser viáveis para a reutilização do material rejeitado, ao invés da solução já implementada na indústria que consiste na mistura e adição de material virgem, que é uma solução limitada em termos de repetição e exige o constante acréscimo de matéria-prima virgem. A solução abordada neste estudo representa uma solução sustentável, evitando o descarte inadequado desse material em aterros.

## 5.2 Trabalhos futuros

De forma a complementar este estudo e obter uma compreensão mais aprofundada do tipo de degradação que a Poliamida 12 sofre, a fim de determinar como melhor a aplicar, seria vantajoso fazer ensaios de Cromatografia de permeação em gel. Isso permitiria avaliar as variações do peso molecular e entender como este fator afeta o processamento

da Poliamida 12.

Como sugestão para futuras investigações, seria pertinente explorar a utilização de pellets produzidos a partir do pó rejeitado no processo de moldação por injeção. Essa abordagem poderia simplificar o processo e resultar numa fusão mais homogênea, potencialmente gerando assim peças com propriedades mecânicas aprimoradas.

De forma a aprimorar este estudo, seria necessário produzir filamento a partir do material virgem de forma mais automatizada e estável. Isso permitiria confirmar a hipótese de que as propriedades intrínsecas do material virgem são ligeiramente superiores às do material rejeitado. Dessa forma, poder-se-ia determinar se os resultados deste estudo foram influenciados pela extrusão deficiente.

Seria interessante investigar métodos para minimizar a degradação do material rejeitado, procurando eliminar o pó mais problemático e observar como isso afetava a processabilidade do material e as suas propriedades mecânicas. Para isso, poderia ser aplicado um tratamento pós-processamento envolvendo etapas como trituração, filtração e homogeneização. Essas medidas seriam seguidas pela análise das propriedades mecânicas, térmicas e reológicas e qualidade superficial das peças.

Página intencionalmente deixada em branco.

# Referências

- [1] F. Yang, N. Zobeiry, R. Mamidala, and X. Chen, “A review of aging, degradation, and reusability of pa12 powders in selective laser sintering additive manufacturing,” 3 2023.
- [2] P. C. Gomes, O. G. Piñeiro, A. C. Alves, and O. S. Carneiro, “On the reuse of sls polyamide 12 powder,” *Materials*, vol. 15, 8 2022.
- [3] S. Kumar, “Selective laser sintering: A qualitative and objective approach,” *JOM*, vol. 55, pp. 43–47, 10 2003.
- [4] D. V. Konstantinos Tziantopoulos, Naoum Tsolakis and L. Tsironis, “Supply chain reconfiguration opportunities arising from additive manufacturing technologies in the digital era,” *Production Planning & Control*, vol. 30, no. 7, pp. 510–521, 2019.
- [5] D. T. Pham, K. D. Dotchev, and W. A. Y. Yusoff, “Deterioration of polyamide powder properties in the laser sintering process,” *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, vol. 222, no. 11, pp. 2163–2176, 2008.
- [6] D. S. Thomas and S. W. Gilbert, “Costs and cost effectiveness of additive manufacturing,” 12 2014.
- [7] V. Goodship, “Introduction to plastics recycling,” p. 174, 2007.
- [8] W. Callister, “Ciência e engenharia de materiais,” p. 620, 2002.
- [9] Z. Mester and R. Sturgeon, “Comprehensive analytical chemistry,” 2003.
- [10] M. Kutz, “Plastics, elastomeric and nanocomposite materials,” in *Applied Plastics Engineering Handbook*, Plastics Design Library, p. ii, Oxford: William Andrew Publishing, 2011.
- [11] H. F. Giles, J. R. Wagner, and E. M. Mount, “Extrusion-the-definitive-processing-guide-and-handbook,” 2005.
- [12] G. W. G. W. Ehrenstein, G. Riedel, and P. Trawiel, “Thermal analysis of plastics : theory and practice,” p. 368.
- [13] R. Hsissou, R. Seghiri, Z. Benzekri, M. Hilali, M. Rafik, and A. Elharfi, “Polymer composite materials: A comprehensive review,” *Composite Structures*, vol. 262, p. 113640, 4 2021.

- [14] M. M. Nassar, K. I. Alzebeleh, T. Pervez, N. Al-Hinai, A. Munam, F. Al-Jahwari, and I. Sider, "Polymer powder and pellets comparative performances as bio-based composites," *Iranian Polymer Journal (English Edition)*, vol. 30, pp. 269–283, 3 2021.
- [15] M. Narkis and N. Rosenzweig, "Polymer powder technology," p. 633.
- [16] C. Schäfer, S. P. Meyer, and T. A. Osswald, "A novel extrusion process for the production of polymer micropellets," *Polymer Engineering Science*, vol. 58, pp. 2264–2275, 12 2018.
- [17] G. V. Salmoria, I. Michelena, G. M. O. Barra, L. F. Vieira, and R. A. Paggi, "Flowability of powders for selective laser sintering (sls) investigated by round robin test," *High Value Manufacturing : Proceedings of the 6th International Conference on Advanced Research in Virtual and Rapid Prototyping, Leiria, Portugal, 1-5 October, 2013*, pp. 95–99, 2014.
- [18] "A study on recycling of waste polyamide 12 powder into 3d printing filaments title: Supervisor (arcada)."
- [19] M. I. R. . Advisory, "Selective laser sintering market size share analysis - growth trends forecasts (2023 - 2028)."
- [20] *Fundamentals Modern Manufacturing*. JOHN WILEY SONS INC, 7 2021.
- [21] S. K. Tiwari, S. Pande, S. Agrawal, and S. M. Bobade, "Selection of selective laser sintering materials for different applications," *Rapid Prototyping Journal*, vol. 21, pp. 630–648, 10 2015.
- [22] A. Airoidi, "Evaluation of sls-made pa12 under uniaxial tensile test school of industrial and information engineering master of science in aeronautical engineering," 2017.
- [23] L. Feng, Y. Wang, and Q. Wei, "Pa12 powder recycled from sls for fdm," *Polymers*, vol. 11, 4 2019.
- [24] "Selective laser sintering of solid oral dosage forms with copovidone and paracetamol using a co2 laser," *Pharmaceutics 2021, Vol. 13, Page 160*, vol. 13, p. 160, 1 2021.
- [25] A. International and files indexed by mero, "Standard terminology for additive manufacturing – general principles – terminology."
- [26] B. Redwood, F. Schffer, and B. Garret, *The 3D Printing Handbook: Technologies, Design and Applications*. 1st ed., 2017.
- [27] T. A. Osswald and J. P. J. P. Hernandez-Ortiz, *Polymer processing : modeling and simulation*. Hanser Publishers, 2006.
- [28] D. V. Rosato and D. V. Rosato, *Plastics Processing Data Handbook*. Springer Netherlands, 1990.
- [29] V. R. Sastri, *Plastics in medical devices : properties, requirements and applications*. William Andrew, 2010.



- [30] L. S. Prior, “Estudo da influência de degradação nas propriedades de plásticos reciclados,” 7 2021.
- [31] “Polymer degradation: A short review,” *Chemistry Teacher International*, vol. 3, pp. 213–220, 6 2021.
- [32] N. S. Rudolph, R. Kiesel, and C. Aumanate, “Understanding plastics recycling : economic, ecological, and technical aspects of plastic waste handling,” p. 117.
- [33] K. Zhang, A. H. Hamidian, A. Tubić, Y. Zhang, J. K. Fang, C. Wu, and P. K. Lam, “Understanding plastic degradation and microplastic formation in the environment: A review,” *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, vol. 274, 4 2021.
- [34] L. Lundquist, “Life cycle engineering of plastics : technology, economy and the environment,” p. 206, 2000.
- [35] S. Mavila, O. Eivgi, I. Berkovich, and N. G. Lemcoff, “Intramolecular cross-linking methodologies for the synthesis of polymer nanoparticles,” *Chemical Reviews*, vol. 116, pp. 878–961, 2 2016.
- [36] C. A. C. Coaquira, “Grau de cisão de cadeia na degradação termomecânica de polímeros sob múltiplas extrusões,” 9 2004.
- [37] M. H. Casimiro, L. M. Ferreira, J. P. Leal, C. C. L. Pereira, and B. Monteiro, “Ionizing radiation for preparation and functionalization of membranes and their biomedical and environmental applications,” *Membranes*, vol. 9, 12 2019.
- [38] G. W. Ehrenstein and S. Pongratz, “Resistance and stability of polymers 2 volumes go ried ehrenstein sonja pongratz,”
- [39] K. Wudy, D. Drummer, F. Kühnlein, and M. Drexler, “Influence of degradation behavior of polyamide 12 powders in laser sintering process on produced parts,” *AIP Conference Proceedings*, vol. 1593, pp. 691–695, 2014.
- [40] M. L. Science, “The principle and method of chromatography.”
- [41] C. Mielicki, B. Gronhoff, and J. Wortberg, “Effects of laser sintering processing time and temperature on changes in polyamide 12 powder particle size, shape and distribution,” vol. 1593, pp. 728–731, American Institute of Physics Inc., 2014.
- [42] T. Stiller, M. Berer, A. K. Katta, B. Haar, E. Truszkiewicz, W. Kraschitzer, H. Stephanovsky, G. Pinter, and J. Lackner, “Powder ageing of polyamide 6 in laser sintering and its effects on powder and component characteristics,” *Additive Manufacturing*, vol. 58, p. 102987, 2022.
- [43] L. Duddleston, A. Puck, A. Harris, N. Doll, and T. Osswald, “Differential scanning calorimetry (dsc) quantification of polyamide 12 (nylon 12) degradation during the selective laser sintering (sls) process,” 05 2016.
- [44] K. Dotchev and W. Yusoff, “Recycling of polyamide 12 based powders in the laser sintering process,” *Rapid Prototyping Journal*, vol. 15, pp. 192–203, 6 2009.

- [45] O. Kerbrat, F. Le Bourhis, P. Mognol, and J. Hascoet, *Environmental Impact Assessment Studies in Additive Manufacturing*, pp. 31–63. 04 2016.
- [46] H. Zarringhalam, C. Majewski, and N. Hopkinson, “Degree of particle melt in nylon-12 selective laser-sintered parts,” *Rapid Prototyping Journal*, vol. 15, pp. 126–132, 4 2009.
- [47] B. Alves and S. Fava, “Nobel process of recycling selective laser sintering powder for high injection molding a dissertation,” 2021.
- [48] L. Duddleston, N. Doll, T. Osswald, L. J. L. Duddleston, A. T. Puck, A. Harris, N. P. Doll, and T. A. Osswald, “Differential scanning calorimetry (dsc) quantification of polyamide 12 (nylon 12) degradation during the selective laser sintering (sls) process failure criteria in polymer and composite structures view project cae analysis of manufacturing processes view project differential scanning calorimetry (dsc) quantification of polyamide 12 (nylon 12) degradation during the selective laser sintering (sls) process,” 2016.
- [49] D. Ha, H. Thi, T. Dung, M. Virtanen, L. Villela, P. Examinor, and M. Andersson, “A study on recycling of waste polyamide 12 powder into 3d printing filaments title: Supervisor (arcada).”
- [50] A. International and files indexed by mero, “Standard test method for transition temperatures of polymers by differential scanning calorimetry 1.”
- [51] “Dsc 250.” <https://www.tainstruments.com/dsc-250/>. Acessado: 2023-07-06.
- [52] L. Duddleston, “Polyamide (nylon) 12 degradation during the selective laser sintering (sls) process: A quantification for recycling optimization,”
- [53] A. International and files indexed by mero, “Standard test method for transition temperatures of polymers by differential scanning calorimetry 1.”
- [54] “Plastómetro mi-3.” <https://www.directindustry.com/pt/prod/goettfert-werkstoff-pruefmaschinen/product-38165-1252621.html>. Co-nectado: 2023-07-06.
- [55] ISO, “Iso 527-2 plastics-determination of tensile properties - part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics,” 1996.
- [56] “Effect of cyclic reprocessing on nylon 12 under injection molding: working toward more efficient recycling of plastic waste,” *Materials Today Sustainability*, vol. 11-12, 3 2021.
- [57] M. Hoque, M. H. Kabir, and M. Jony, “Design and construction of a bowden extruder for a fdm 3d printer uses 1.75mm filament,” *International Journal of Technical Research Science*, vol. 3, 10 2018.
- [58] S. S. Murugan, “Mechanical properties of materials: Definition, testing and application,” *International Journal of Modern Studies in Mechanical Engineering (IJMSME)*, vol. 6, pp. 28–38.

- 
- [59] M. S. Loveday, T. Gray, and J. Aegerter, “Tensile testing of metallic materials: A review,” 2001.
- [60] ISO, “Iso 527-1 plastics-determination of tensile properties - part 1: General principles,” 2012.
- [61] L. Duddleston, “Polyamide (nylon) 12 degradation during the selective laser sintering (sls) process: A quantification for recycling optimization,”
- [62] H. J. O. Connor and D. P. Dowling, “Comparison between the properties of polyamide 12 and glass bead filled polyamide 12 using the multi jet fusion printing process.”
- [63] P. Chen, H. Wu, W. Zhu, L. Yang, Z. Li, C. Yan, S. Wen, and Y. Shi, “Physical–mechanical properties and morphological study on nylon-6 recycling by injection molding - lozano-gonzález - 2000 - journal of applied polymer science - wiley online library,” 2018.
- [64] N. Vidakis, M. Petousis, L. Tzounis, A. Maniadi, E. Velidakis, N. Mountakis, and J. D. Kechagias, “Sustainable additive manufacturing: Mechanical response of polyamide 12 over multiple recycling processes,” *Materials*, vol. 14, pp. 1–15, 1 2021.
- [65] A. Salazar, A. J. Cano, and J. Rodríguez, “Mechanical and fatigue behaviour of polyamide 12 processed via injection moulding and selective laser sintering. analysis based on kitagawa-takahashi diagrams,” *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 275, 11 2022.

Página intencionalmente deixada em branco.

## Apêndice A

### Ficha técnica da Poliamida 12



## DuraForm® ProX PA

Nylon/Polypropylene-like

Production grade nylon 12 plastic provides high performance combination of toughness, heat resistance, chemical, and biocompatibility for end-use applications.

Selective Laser Sintering

### A DURABLE, TOUGH THERMOPLASTIC WITH BALANCED MECHANICAL PROPERTIES AND FINE-FEATURE SURFACE RESOLUTION

Designed for real world functional testing and low-to mid-volume production runs, DuraForm ProX PA offers a balanced mix of properties including durability, toughness, impact strength, accuracy, and fine-feature surface resolution. DuraForm ProX PA is capable of meeting USP Class VI requirements, and with its white finish is ideal for a range of functional medical device components as well as surgical aids and guides.

DuraForm ProX PA is engineered for long-term environmental stability of mechanical properties, and is tested for up to 8 years indoor and 1.5 years outdoor use, per ASTM methods. Vapor-honed DuraForm ProX PA parts display an enhanced, smooth surface finish, more comparable to injection molded plastic parts. In addition, vapor honing helps to seal the porous surface of SLS parts, making them suitable for air and water tight applications.

*Note: Not all products and materials are available in all countries — please consult your local sales representative for availability.*

### APPLICATIONS

- Prototypes that require good durability and strength
- Low to mid volume direct manufacturing of end-use parts
- Medical parts that require USP Class VI compliance or sterilization
- Complex, thin-walled ducts
- Aircraft and motorsports parts
- Enclosures and housings
- Parts with snap-fits and living hinges
- Automotive dashboards, grilles and bumpers

### BENEFITS

- Long-term stability of mechanical properties
- Balanced mechanical properties and processability
- Build prototypes that withstand functional testing
- Produce durable end-use parts without tooling
- Create accurate and repeatable parts as demanded by manufacturers
- Machinable and paintable for demonstration parts

### FEATURES

- Excellent surface resolution and feature detail
- Easy-to-process
- Good isotropic properties
- Compliant with USP Class VI testing
- Compatible with autoclave sterilization
- Compatible with automotive fluids and chemicals



## DuraForm ProX PA



## MATERIAL PROPERTIES

The full suite of mechanical properties is given per ASTM and ISO standards where applicable. In addition, properties such as flammability, dielectric properties, and 24 hour water absorption are provided. This allows for better understanding of the material capability to aid in design decisions for the material. All parts are conditioned per ASTM recommended standards for a minimum of 40 hours at 23 °C, 50% RH.

Solid material properties reported were printed along X-axis.

SOLID MATERIAL						
METRIC	ASTM METHOD	METRIC	ENGLISH	ISO METHOD	METRIC	ENGLISH
PHYSICAL			PHYSICAL			
Color		Natural				
Sintered Part Density	ASTM D792	0.95 g/cm <sup>3</sup>	0.034 lbs/in <sup>3</sup>	ISO 1183	0.95 g/cm <sup>3</sup>	0.034 lb/in <sup>3</sup>
24 Hour Water Absorption	ASTM D570	0.65 %	0.65 %	ISO 62	0.65%	0.65%
Blend Ratio - % Fresh		40%				
MECHANICAL			MECHANICAL			
Tensile Strength Ultimate	ASTM D638 Type I	48 MPa	7000 psi	ISO 37	49 MPa	7100 psi
Tensile Strength at Yield	ASTM D638 Type I	48 MPa	7000 psi	ISO 37	49 MPa	7100 psi
Tensile Modulus	ASTM D638 Type I	2100 MPa	300 ksi	ISO 37	1900 MPa	273 ksi
Elongation at Break	ASTM D638 Type I	19 %	19 %	ISO 37	17 %	17 %
Elongation at Yield	ASTM D638 Type I	13 %	13 %	ISO 37	12.3 %	12.3 %
Flex Strength	ASTM D790	63 MPa	9100 psi	ISO 178	60 MPa	8100 psi
Flex Modulus	ASTM D790	1700 MPa	240 ksi	ISO 178	1700 MPa	244 ksi
Izod Notched Impact	ASTM D256	47 J/m	0.9 ft-lb/in	ISO 180-A	3.7 kJ/m <sup>2</sup>	1.8 ft-lb/in <sup>2</sup>
Izod Unnotched Impact	ASTM D4812	460 J/m	9 ft-lb/in	ISO 180-U	22 kJ/m <sup>2</sup>	1.7 ft-lb/in <sup>2</sup>
Shore Hardness	ASTM D2240	74D	74D	ISO 7619	74D	74D
THERMAL			THERMAL			
Tg (DMA, E")	ASTM E1640 (E" Peak at 1C/min)	46 °C	115 °F	ISO 6721-1/11 (E" Peak)	46 °C	115 °F
HDT @ 0.455 MPa/66 PSI	ASTM D648	176 °C	349°F	ISO 75- 1/2 B	153°C	308 °F
HDT @ 1.82 MPa/264 PSI	ASTM D648	82 °C	180 °F	ISO 75-1/2 A	58 °C	136°F
CTE -20 to 70°C	ASTM E831	91 ppm/°C	51 ppm/°F	ISO 11359-2	91 ppm/K	51 ppm/°F
CTE 95 to 180°C	ASTM E831	201 ppm/°C	112 ppm/°F	ISO 11359-2	201 ppm/K	112 ppm/°F
Specific Heat Capacity	ASTM E1269	1.55 J/g-°C	0.37 BTU/lb-°F			
Thermal Conductivity	ASTM E1530	0.21 W/m-K	1.46 BTU-in/hr-ft-°F			
UL Flammability Rating	UL94	HB	HB			
ELECTRICAL			ELECTRICAL			
Dielectric Strength (kV/mil) @ 3mm thickness	ASTM D149	15				
Dielectric Constant @ 1kHz	ASTM D150	2.85				
Dissipation Factor @ 1kHz	ASTM D150	0.022				
Volume Resistivity (ohm-cm)	ASTM D257	1.5x10 <sup>15</sup>				
Surface Resistivity (ohm/sq)	ASTM D257	4.7x10 <sup>15</sup>				

## DuraForm ProX PA



### ISOTROPIC PROPERTIES

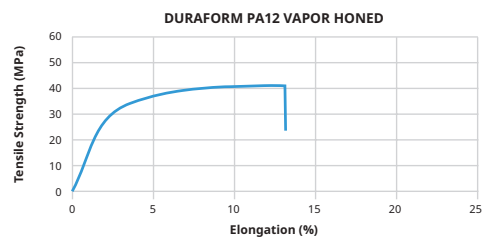
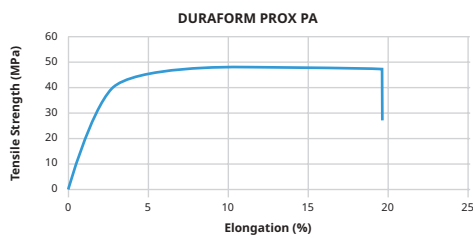
Parts are tested in the XYZ and angled orientations to determine the degree of isotropy within the mechanical properties.

Vapor-honed parts do not need to be oriented to get the highest mechanical properties, further improving the degree of freedom for part orientation for mechanical properties.

DURAFORM PROX PA						DURAFORM PROX PA VAPOR HONED				
	METHOD	METRIC					METRIC			
		MECHANICAL					MECHANICAL			
		X	Y	Z	Z45		X	Y	Z	Z45
Tensile Strength Ultimate	ASTM D638 Type I	48 MPa	48 MPa	42 MPa	46 MPa	ASTM D638 Type I	41 MPa	35 MPa	46 MPa	47 MPa
Tensile Strength at Yield	ASTM D638 Type I	48 MPa	48 MPa	N/A	N/A	ASTM D638 Type I	41 MPa	34 MPa	46 MPa	47 MPa
Tensile Modulus	ASTM D638 Type I	1900 MPa	2000 MPa	2100 MPa	2000 MPa	ASTM D638 Type I	1500 MPa	1200 MPa	1600 MPa	1800 MPa
Elongation at Break	ASTM D638 Type I	19 %	21 %	5 %	8 %	ASTM D638 Type I	13 %	13 %	14 %	20 %
Elongation at Yield	ASTM D638 Type I	13 %	13 %	N/A	N/A	ASTM D638 Type I	13 %	13 %	14 %	15 %
Flex Strength	ASTM D790	63 MPa	58 MPa	62 MPa	60 MPa	ASTM D790	52 MPa	55 MPa	60 MPa	56 MPa
Flex Modulus	ASTM D790	1700 MPa	1500 MPa	1700 MPa	1600 MPa	ASTM D790	1400 MPa	1500 MPa	1700 MPa	1500 MPa
Izod Notched Impact	ASTM D256	47 J/m	42 J/m	42 J/m	48 J/m	ASTM D256	38 J/m	36 J/m	42 J/m	42 J/m
Shore Hardness	ASTM D2240	74D	74D	75D	N/A	ASTM D2240	73D	73D	73D	74D
24hr Hour Water Absorption	ASTM D570	0.65%	0.65%	0.65%	0.65%	ASTM D570	0.23%	0.23%	0.23%	0.23%

### STRESS-STRAIN CURVE

The graph represents the stress-strain curve for DuraForm ProX PA plastic per ASTM D638 testing.





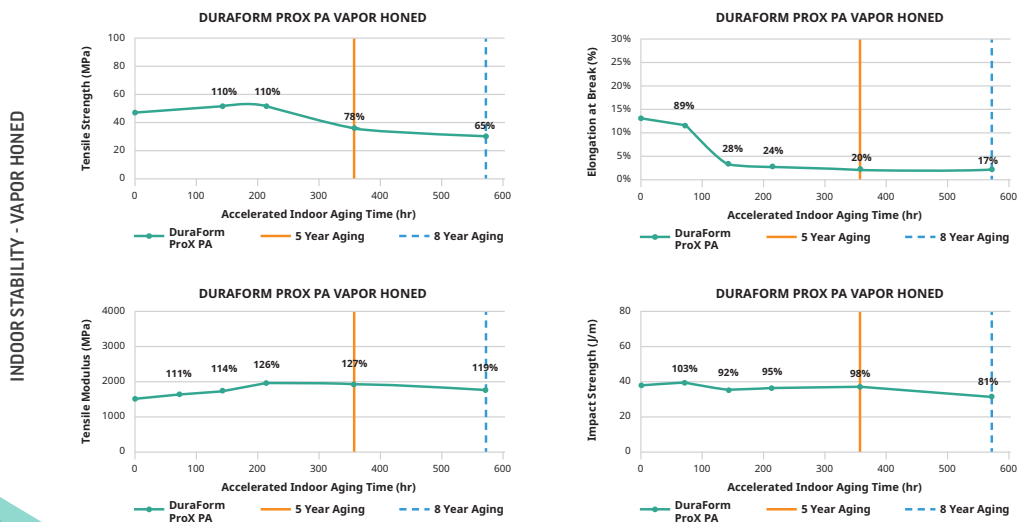
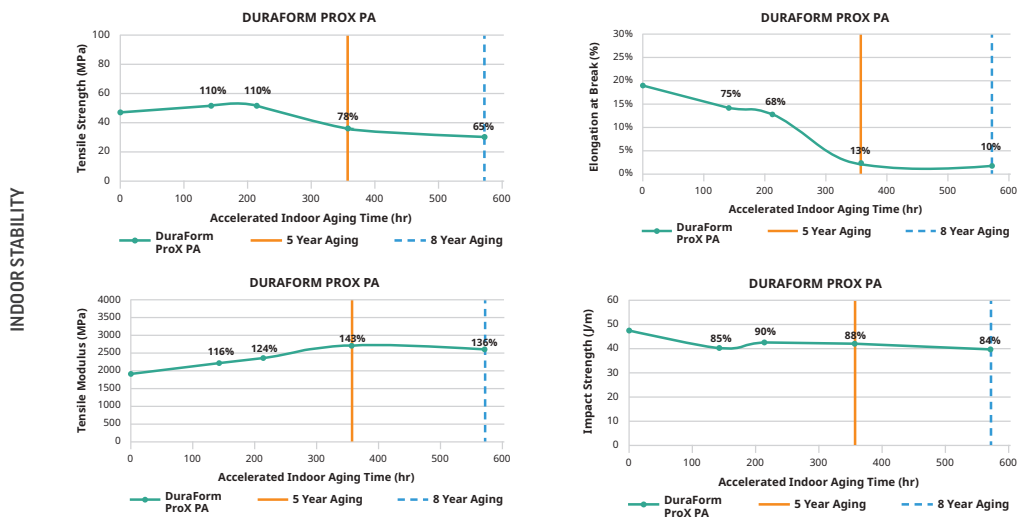
DuraForm ProX PA



LONG-TERM ENVIRONMENTAL STABILITY

DuraForm ProX PA is engineered to give long-term environmental UV and humidity stability. This means the material is tested for the ability to retain a high percentage of the initial mechanical properties over a given period of time. This provides real design conditions to consider for the application or part. **Actual data value is on Y-axis, and data points are % of initial value.**

INDOOR STABILITY: Tested per ASTM D4329 standard method.



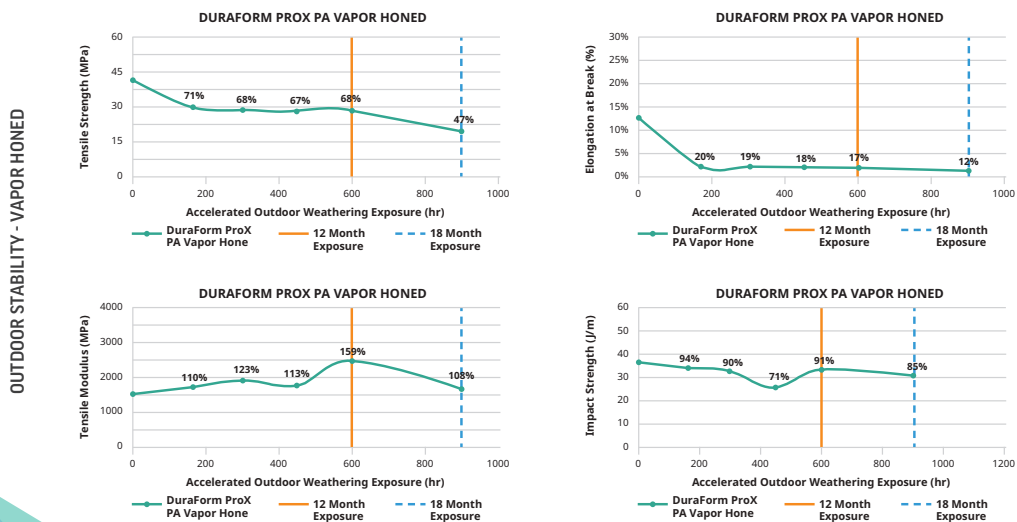
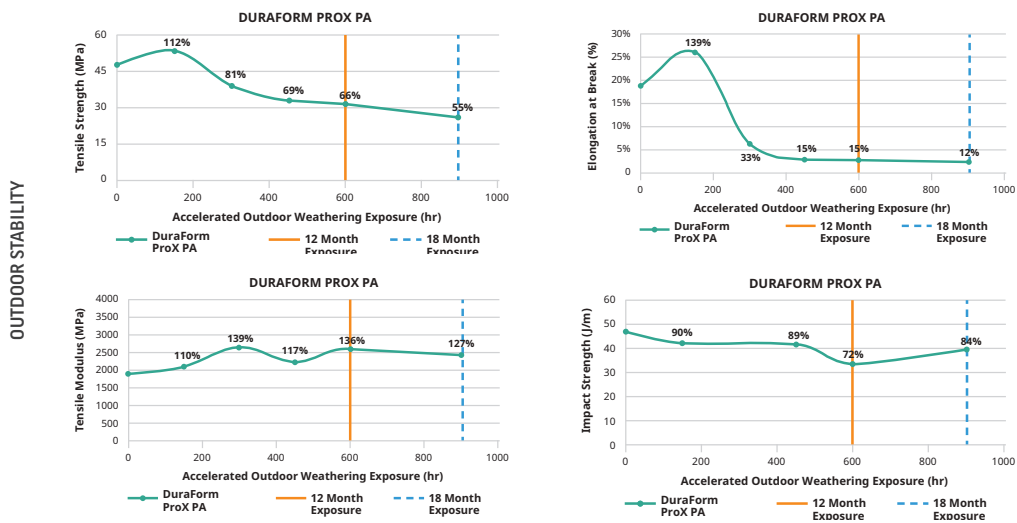
DuraForm ProX PA



LONG-TERM ENVIRONMENTAL STABILITY

DuraForm ProX PA is engineered to give long-term environmental UV and humidity stability. This means the material is tested for the ability to retain a high percentage of the initial mechanical properties over a given period of time. This provides real design conditions to consider for the application or part. **Actual data value is on Y-axis, and data points are % of initial value.**

OUTDOOR STABILITY: Tested per ASTM G154 standard method.



DuraForm ProX PA



AUTOMOTIVE FLUID COMPATIBILITY

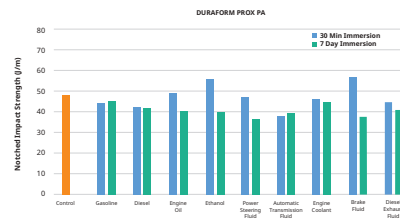
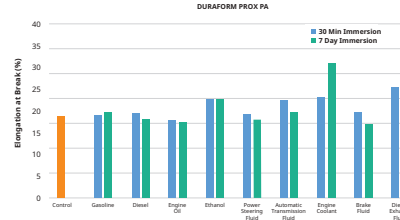
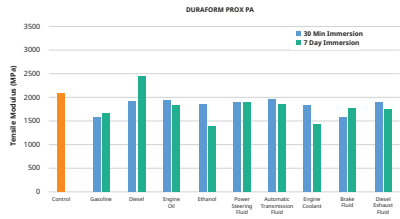
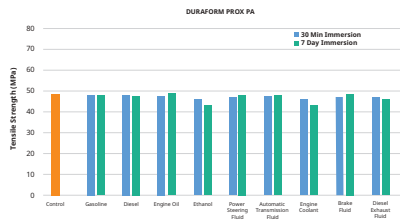
The compatibility of a material with hydrocarbons and cleaning chemicals is critical to part applications. DuraForm ProX PA plastic parts have been tested for sealed and surface contact compatibility per USCAR2 test conditions. The fluids below were tested in two different ways per the specs.

- Immerse for 7-days, then take mechanical property data for comparison.
- Immerse for 30-minutes, remove, and take mechanical property data for comparison in 7-days.

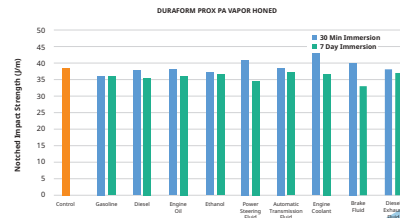
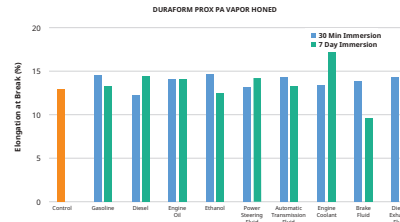
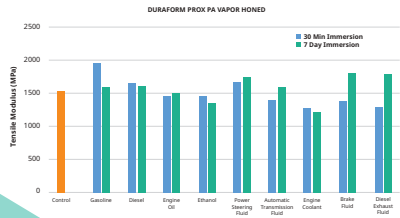
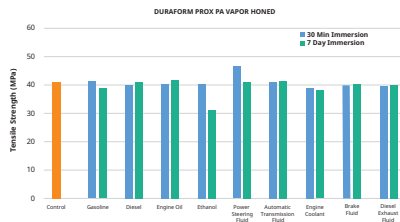
AUTOMOTIVE FLUIDS		
FLUID	SPECIFICATION	TEST TEMP °C
Gasoline	ISO 1817, liquid C	23 ± 5
Diesel Fuel	905 ISO 1817, Oil No. 3 + 10% p-xylene*	23 ± 5
Engine Oil	ISO 1817, Oil No. 2	50 ± 3
Ethanol	85% Ethanol + 15% ISO 1817 liquid C*	23 ± 5
Power Steering Fluid	ISO 1917, Oil No. 3	50 ± 3
Automotive Transmission Fluid	Dexron VI (North American specific material)	50 ± 3
Engine Coolant	50% ethylene glycol + 50% distilled water*	50 ± 3
Brake Fluid	SAE RM66xx (Use latest available fluid for xx)	50 ± 3
Diesel Exhaust Fluid (DEF)	API certified per ISO 22241	23 ± 5

\*Solutions are determined as percent by volume

Data reflects the measured value of properties over that period of time.



VAPOR HONED



### DuraForm ProX PA



#### CHEMICAL COMPATIBILITY

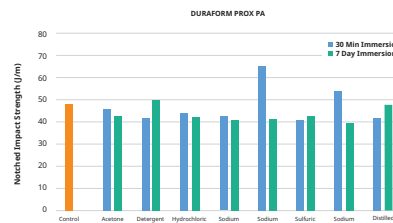
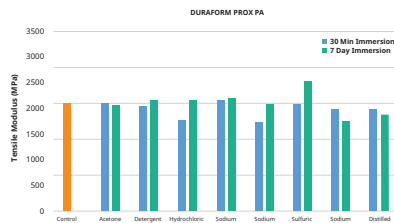
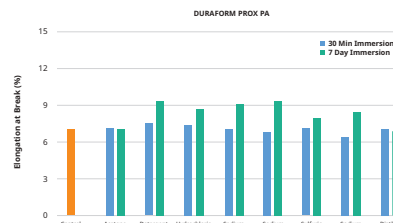
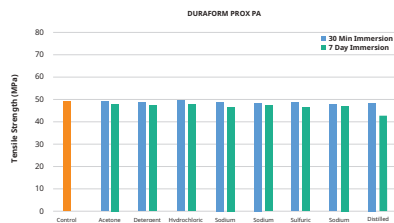
The compatibility of a material with cleaning chemicals is critical to part applications. DuraForm ProX PA parts have been tested for sealed and surface contact compatibility per ASTM D543 test conditions. The fluids below were tested using two different methods per the specs.

- Immerse for 7-days, then take mechanical property data for comparison.
- Immerse for 30-minutes, remove, and take mechanical property data for comparison in 7-days.

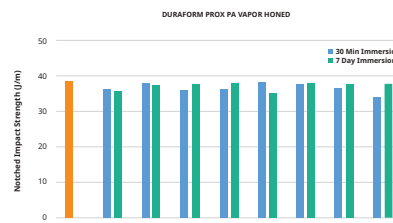
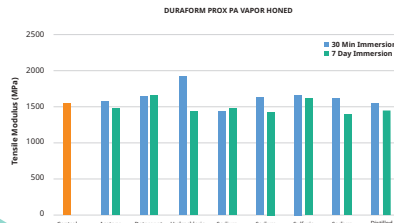
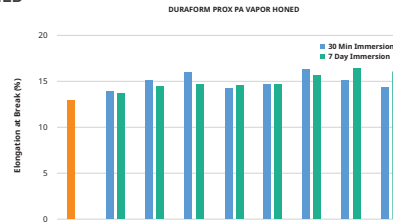
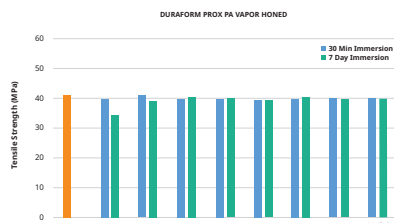
Data reflects the measured value of properties over that period of time.

\*Denotes materials did not go through 7-day soak conditioning.

CHEMICAL COMPATIBILITY
6.3.3 Acetone
6.3.12 Detergent Solution, Heavy Duty
6.3.23 Hydrochloric Acid (10%)
6.3.38 Sodium Carbonate Solution (20%)
6.3.44 Sodium Hypochlorite Solution
6.3.46 Sulfuric Acid (30%)
6.3.42 Sodium Hydroxide Solution (10%)
6.3.15 Distilled Water



#### VAPOR HONED



## DuraForm ProX PA



### BIOCOMPATIBILITY STATEMENT

DuraForm ProX PA test coupons printed and processed according to the standard methods were provided to an external biological testing laboratory for evaluation in accordance with *ISO 10993-5, Biological evaluation of medical devices - Part 5: Tests for in vitro cytotoxicity, and ISO 10993-10, Biological evaluation of medical devices - Part 10: Tests for irritation and skin sensitization (GPMT)*. The test results indicate that DuraForm ProX PA has passed the requirements for biocompatibility according to the above tests.

It is the responsibility of each customer to determine that its use of DuraForm ProX PA material is safe, lawful and technically suitable to the customer's intended applications. Customers should conduct their own testing to ensure that this is the case. Because of possible changes in the law and in regulations, as well as possible changes in these materials, 3D Systems cannot guarantee that the status of these materials will remain unchanged or that it will qualify as biocompatible in any particular use. Therefore, 3D Systems recommends that customers continuing to use these materials verify their status on a periodic basis.



[www.3dsystems.com](http://www.3dsystems.com)

3DS-30103A 02-22

Warranty/Disclaimer: The performance characteristics of these products may differ according to variations in printing and post processing conditions, test equipment, product application, operating conditions, or with end use. 3D Systems makes no warranties of any type, express or implied, including, but not limited to, the warranties of merchantability or fitness for a particular use.

© 2022 by 3D Systems, Inc. All rights reserved. Specifications subject to change without notice. 3D Systems, the 3D Systems logo, ProX and DuraForm are registered trademarks of 3D Systems, Inc.

