

1 2 9 0



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Ana Micaela Barbosa de Sousa

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE
POLÍMEROS, APÓS IMPRESSÃO 3D, PARA
APLICAÇÃO EM PROTETORES BUCAIS**

Dissertação no âmbito do Mestrado em Engenharia de Materiais orientada pela Professora Doutora Ana Paula da Fonseca Piedade e pela Doutora Ana Catarina da Silva Pinho ao Departamento de Engenharia Mecânica.

Julho de 2020



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE
COIMBRA

Avaliação das Propriedades de Polímeros, após Impressão 3D, para Aplicação em Protetores Bucais

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais

3D Printed Polymers: Evaluation of the properties for Mouthguards Manufacturing

Autor

Ana Micaela Barbosa de Sousa

Orientadores

Professora Doutora Ana Paula da Fonseca Piedade

Doutora Ana Catarina da Silva Pinho

Júri

Presidente	Professora Doutora Ana Paula Bettencourt Martins Amaro Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra
Orientador	Professora Doutora Ana Paula da Fonseca Piedade Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra
Vogais	Professora Doutora Ana Lúcia de Pereira Neves Messias Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra

Coimbra, Julho, 2020

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

Cofinanciado por:



UNIÃO EUROPEIA
Fundo Europeu
de Desenvolvimento Regional

e pelo projeto PTDC/CTM-COM/30767/2017 (Da impressão 3D à 4D: poderá a celulose bacteriana efetuar a ligação?), cofinanciado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do Programa-2020 (PT2020), no âmbito do Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI-01-0145-FEDER-030767) e pela Fundação para a Ciência e Tecnologia I.P./MCTES através de fundos nacionais (PIDDAC).

Cofinanciado por:



UNIÃO EUROPEIA
Fundo Europeu
de Desenvolvimento Regional



“A persistência é o caminho do êxito”

Charles Chaplin

Aos meus pais

Agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer à minha orientadora, Professora Doutora Ana Paula Piedade, por todo o apoio, confiança, disponibilidade e sobretudo por ter acreditado no meu trabalho. Um grande obrigado e espero continuar a aprender consigo, nesta longa caminhada académica.

Quero agradecer à Doutora Ana Catarina Pinho por estes meses em que, para além de todo o conhecimento que partilhou comigo, me ajudou a ultrapassar imensos obstáculos, me deu sempre uma palavra de conforto e a quem eu hoje posso chamar de amiga. Obrigada por tudo e obrigado por seres quem és.

Quero agradecer aos meus colegas de mestrado e do CEMMPRE, pela amizade que se construiu ao longo destes meses, pelo apoio e pela partilha de conhecimentos.

Não poderia deixar de agradecer a todos os meus amigos e amigas que de algum modo contribuíram neste meu percurso académico. Obrigada ao meu clã de Bioquímica, aos meus amigos de sempre, que confiaram nas minhas capacidades e sobretudo que sempre me animaram nos piores momentos. Obrigada aos meus amigos que não são de vida, mas são para a vida, por todas as tardes e noites divertidas nesta bela cidade, por me colocarem um sorriso na cara e por me fazerem ver que a vida é muito mais do que preocupações e ansiedade. Obrigado por serem a minha família de Coimbra, irei sempre guardar-vos com saudade.

Porque em último fica o mais importante, quero agradecer à minha família por todo o apoio que me deram desde sempre. Sobretudo aos meus pais que me proporcionaram todas as experiências que tive e que me ajudaram a crescer enquanto pessoa. Obrigada por nunca desistirem de mim e por serem quem mais acredita que no futuro existe um lugar especial. Só nós sabemos o quão difícil foi esta jornada e se a superei a vocês o devo. Quero agradecer ao meu irmão, Diogo, por nunca deixar morrer a criança em mim, por ser a pessoa mais divertida que eu conheço e pela presença dele já me alegrar o dia por completo.

A todos vocês, mesmo os que não mencionei, **UM ENORME OBRIGADO.**

Resumo

Os atletas, quando expostos a impactos e colisões decorrentes da proximidade física, têm uma maior probabilidade de sofrerem lesões orofaciais. Para atuar na prevenção deste tipo de lesões, o uso de protetores bucais poliméricos mostrou-se útil, uma vez que tem como objetivo absorver e dissipar a energia de impacto. Apesar do que se encontra já reportado na literatura, o protetor bucal ideal ainda está para ser criado, pois os métodos de fabrico ainda não são capazes de produzir um dispositivo com um *design* adequado e os materiais poliméricos utilizados ainda têm algumas limitações.

O principal objetivo da presente dissertação é avaliar as potencialidades da técnica de impressão 3D no fabrico de protetores bucais. É uma tecnologia sustentável, não necessita de moldes e tem a grande vantagem de produzir dispositivos completamente personalizados. Deste modo a adaptação do protetor à arcada do atleta é otimizada. Simultaneamente, é também estudada a utilização de novos materiais poliméricos, para além do normalmente utilizado nos protetores bucais (EVA- copolímero de etileno e acetato de vinilo). Um dos parâmetros considerados no estudo é a influência da espessura do componente impresso na rigidez e na capacidade de absorção da energia de impacto.

Os materiais testados incluem o poli(ácido láctico) (rPLA) reciclado a partir de embalagens de alimentos, o poli(metil metacrilato) (PMMA), o poliestireno de elevado impacto (HIPS) e a poliuretana (TPU). Os provetes foram impressos utilizando duas alturas de camada impressa (0,2 mm e 0,1 mm) e duas espessuras finais distintas (2 mm e 4 mm), a fim de estudar a influência destes parâmetros nas propriedades dos provetes impressos. A caracterização englobou as vertentes química, térmica, de superfície e mecânica dos filamentos comerciais e dos componentes impressos.

Os resultados permitem concluir que as amostras impressas com 0,1 mm de camada originam um módulo de elasticidade à flexão superior e, conseqüentemente, apresentam uma maior rigidez. Quanto às diferenças entre espessuras, as amostras com 4 mm também têm um valor superior de módulo de elasticidade à flexão em comparação com as de 2 mm.

Em relação à absorção da energia de impacto, com a exceção da TPU, todos os materiais demonstraram uma diminuição da resiliência com o aumento da espessura do

provete. Por outro lado, a influência da altura da camada não seguiu a mesma tendência em todos materiais. Apenas foram observadas diferenças significativas para os provetes de 2 mm de HIPS, nos quais a absorção de energia é superior nas amostras impressas com 0,1 mm de camada. Em comparação com o EVA (material comumente utilizado nos protetores bucais comerciais), a TPU tem uma absorção de energia semelhante enquanto os restantes materiais apresentam valores superior. Apesar do dano causado pelo impacto, os provetes de HIPS com 2 mm de espessura final e os de PMMA impressos com 0,1 mm de camada são os que apresentam maior absorção e dissipação de energia e, por isso, são os potenciais candidatos para o fabrico de protetores bucais. Esta informação é corroborada pelos dados adquiridos nos testes de flexão em três pontos e pelos valores do cálculo da energia da superfície.

Este estudo forneceu indicações favoráveis quanto ao sucesso de utilizar a impressão 3D e outros materiais poliméricos para fabricar protetores bucais, nomeadamente no que concerne à capacidade de absorção de energia e redução da espessura. Uma possível solução seria combinar dois materiais de modo a reduzir o dano e aumentar a resiliência.

Palavras-chave: Protetores Bucais, Polímero, Impressão 3D, Influência da Espessura, Absorção de Energia.

Abstract

When exposed to impacts and collisions resulting from physical proximity, athletes are more likely to suffer orofacial injuries. To act in the prevention of this type of injuries, the use of polymeric mouthguards proved to be useful, since it aims to absorb and dissipate the impact energy. Despite what is already reported in the literature, the ideal mouth guard is yet to be created, as the manufacturing methods do not yet produce a device with an adequate design, and the polymeric materials used still have some limitations.

The main objective of this dissertation is to use the 3D printing technique to manufacture mouthguards, as it is a sustainable technology, does not require molds, and has the great advantage of producing completely customized devices. Therefore, the adaptation of the protector to the athlete's arch is optimized. At the same time, it is also proposed to use new polymeric materials, besides that used in mouthguards (EVA-copolymer of ethylene-vinyl acetate). One of the parameters considered in the study is the influence of the thickness of the printed component on the stiffness and impact energy absorption capacity.

The tested materials include poly (lactic acid) (rPLA) recycled from food packaging, poly (methyl methacrylate) (PMMA), high impact polystyrene (HIPS), and polyurethane (TPU). The specimens were printed using two layer heights (0.2 mm - LQ and 0.1 mm - NQ) and two different thicknesses (2 mm and 4 mm) to study the influence of these parameters on the properties of the printed specimens. The characterization included the chemical, thermal, surface, and mechanical aspects of pre-printed filaments and printed components.

The results allow us to conclude that the samples printed with NQ originate a modulus of elasticity at the top flexion and, consequently, present a higher rigidity. As for the differences between thicknesses, samples with 4 mm also have a higher flexural modulus value than 2 mm.

Regarding impact energy absorption, except for TPU, all materials showed a decrease in resilience with increasing sample thickness. On the other hand, the influence of the height of the layer did not follow the same trend in all materials. Only significant differences were observed for the 2 mm HIPS specimens, in which the energy absorption is higher in the samples printed in NQ. Compared with EVA, TPU has a similar energy

absorption, while the other materials have a higher value. Despite the damage caused by the impact, the 2 mm test pieces of HIPS and PMMA printed in NQ, are the ones that present higher energy absorption and dissipation and, therefore, are the potential candidates for the manufacture of mouthguards. This information is corroborated by the data from the three-point bending tests and by the energy of the surface.

This study provided favorable indications about the success of using 3D printing and other polymeric materials for manufacturing mouth guards, namely concerning the energy absorption capacity and thickness reduction. One possible solution would be to combine two materials in order to reduce damage and increase resilience.

Keywords Mouthguards, Polymer, 3D-Printing, Thickness Influence, Energy Absorption

Índice

Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas	xi
Simbologia e Siglas	xiii
Simbologia.....	xiii
Siglas	xiv
Introdução.....	1
1. Revisão Bibliográfica	3
1.1. Protetor Bucal: Propriedades e <i>Design</i> Ideal	3
1.2. Tipos de Protetores Bucais.....	4
1.2.1. Protetor Bucal Pré-Fabricado (“ <i>stock mouthguard</i> ”).....	5
1.2.2. Protetor bucal moldado pelo calor (“ <i>boil and bite mouthguard</i> ”)	6
1.2.3. Protetor bucal personalizado (“ <i>custom-made mouthguard</i> ”).....	7
1.3. Materiais do Protetor Bucal	9
1.3.1. Copolímero de Etileno e Acetato de Vinilo (EVA).....	9
1.3.2. Poliolefinas	10
1.3.3. Outros Materiais	10
1.4. Processos Convencionais de Fabrico do Protetor Bucal Personalizado	11
1.4.1. Termoformação por Pressão.....	12
1.4.2. Termoformação em Vácuo	13
1.5. Estratégia Diferenciadora.....	14
1.5.1. Impressão 3D.....	14
1.5.2. Materiais	15
2. Procedimento Experimental	19
2.1. Materiais	19
2.2. Técnicas de Caracterização dos Filamentos	19
2.2.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	19
2.2.2. Análise Termogravimétrica	20
2.2.3. Calorimetria Diferencial de Varrimento.....	20
2.2.4. Resistência à Tração	21
2.3. Processamento por Impressão 3D.....	22
2.4. Caracterização dos Materiais após Impressão	23
2.4.1. Ensaio de Flexão em 3 Pontos	23
2.4.2. Ensaio de Impacto Transversal.....	24
2.4.3. Ângulos de Contacto	26
2.4.4. Microscopia de Focagem Infinita	29
3. Análise e Discussão de Resultados.....	31
3.1. Caracterização dos Filamentos	31
3.1.1. Composição Química	31
3.1.2. Caracterização Térmica	32
3.1.3. Propriedades Mecânicas	36
3.2. Caracterização dos Materiais após Impressão	37

3.2.1. Propriedades Mecânicas.....	37
3.2.2. Caracterização da Superfície.....	45
Conclusões e Perspectivas Futuras.....	51
Conclusões	51
Perspetivas Futuras.....	52
Referências Bibliográficas	53
APÊNDICE A – Resultados dos Ensaio Preliminares	63
APÊNDICE B – Ensaio de Flexão em 3 Pontos	65
APÊNDICE C – Ensaio de Resistência ao Impacto.....	67
APÊNDICE D – Morfologia dos Provetes.....	69
APÊNDICE E – Comparação dos Valores Médios de Resiliência e Rercentage de Energia Absorvida das Amostras Poliméricas	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Dentes e superfícies da arcada dentária superior (adaptado de [16]).	4
Figura 1.2. Protetor bucal pré-fabricado: (a) <i>ex situ</i> e (b) <i>in situ</i> [20].	5
Figura 1.3. Processo de moldação de um protetor bucal modelado pelo calor (“ <i>boil and bite</i> ”): (a) antes; (b) e (c) durante o processamento; (d) depois da formação e com o formato da boca do atleta [20].	7
Figura 1.4. Protetor bucal personalizado: a) frente; b) lado [20].	8
Figura 1.5. Esquema da síntese do copolímero EVA (adaptado de [37]).	9
Figura 1.6. Equipamento de termoformação por pressão: a) unidade de aquecimento; b) material selado na unidade de pressão; c) local para colocar o molde da boca; d) a unidade de aquecimento aquece o material; e) a unidade de pressão com o material é movida para o local onde está o molde e imobilizada nessa posição (adaptado de [22]).	12
Figura 1.7. Equipamento de termoformação em vácuo: a) unidade de aquecimento; b) folha de material fixada no suporte; c) unidade de vácuo; d) molde da boca do atleta; e) aquecimento do material até à cedência da folha (adaptado de [22]).	13
Figura 1.8. Ilustração da técnica de FDM com recurso a uma impressora 3D (adaptado de [62]).	14
Figura 1.9. Estrutura química do PLA.	16
Figura 1.10. Estrutura química do PMMA.	16
Figura 1.11. Estrutura química do HIPS.	17
Figura 1.12. Estrutura química da TPU.	17
Figura 2.1. Equipamento de resistência à tração durante um ensaio.	21
Figura 2.2. Ensaio de flexão em 3 pontos segundo a norma ASTM D790 (adaptado de [79]).	23
Figura 2.3. Dimensões dos provetes para o teste de flexão em três pontos, segundo a norma ASTM D790.	23
Figura 2.4. Equipamento de Impacto com um martelo tipo Charpy (adaptado de [84]).	25
Figura 2.5. Dimensões dos provetes para o teste de resistência ao impacto, segundo a norma Charpy ISO 179.	25
Figura 2.6. Dimensões dos provetes para o ângulo de contacto e IFM.	27
Figura 2.7. Gota de água numa superfície sólida ideal. (γ_{SV} – energia livre da interface sólido-vapor; γ_{SL} – energia de superfície da interface sólido-líquido; γ_{LV} – energia livre da interface líquido-vapor) (adaptado de [88]).	27
Figura 3.1. Espectro FTIR de filamentos poliméricos.	31
Figura 3.2. Curvas TGA/DTG dos filamentos poliméricos.	33
Figura 3.3. Curvas de fluxo de calor dos filamentos poliméricos.	35

Figura 3.4. Curvas representativas da variação da tensão de flexão das amostras impressas em função do deslocamento.	38
Figura 3.5. Valor máximo da tensão de flexão dos provetes impressos (TPU*: Valor da tensão no final do ensaio). Os valores estão apresentados como média \pm desvio padrão.	39
Figura 3.6. Módulo de elasticidade à flexão dos provetes impressos. Os valores estão apresentados como média \pm desvio padrão.	39
Figura 3.7. Valores médios da resiliência dos provetes sujeitos a impacto transversal. Os valores estão apresentados como média \pm desvio padrão.	42
Figura 3.8. Valores médios da energia absorvida pelos provetes sujeitos a impacto transversal. Os valores estão apresentados como média \pm desvio padrão.	43
Figura 3.9. Topografia dos provetes impressos: a) rPLA LQ; b) rPLA NQ; c) PMMA LQ; d) PMMA NQ; e) HIPS LQ; f) HIPS NQ; g) TPU LQ; h) TPU NQ.	46
Figura D.1. Morfologia do dano após o impacto nos provetes de rPLA: a) LQ2; b) NQ2; c) LQ4; d) NQ4.	69
Figura D.2. Morfologia do dano após o impacto nos provetes de PMMA: a) LQ2; b) NQ2; c) LQ4; d) NQ4.	69
Figura D.3. Morfologia do dano após o impacto nos provetes de PMMA: a) LQ2; b) NQ2; c) LQ4; d) NQ4.	70
Figura E.1. Valores médios da resiliência dos provetes sujeitos a impacto transversal. Os valores estão apresentados como média \pm desvio padrão.	71
Figura E.2. Valores médios da energia absorvida pelos provetes sujeitos a impacto transversal. Os valores estão apresentados como média \pm desvio padrão.	71

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1. Classificação dos protetores bucais segundo a norma ASTM F697-16 (adaptado de [17]).	5
Tabela 2.1. Resumo das condições de impressão dos provetes.....	22
Tabela 2.2. Média das dimensões reais dos provetes impressos para ensaios de flexão em 3 pontos.	24
Tabela 2.3. Dimensões dos provetes impressos para os ensaios de resistência ao impacto.	26
Tabela 2.4. Dimensões médias medidas dos provetes impressos em diferentes materiais para avaliação de propriedades de superfície.	27
Tabela 3.1. Identificação das bandas nos espectros de FTIR dos filamentos de rPLA, PMMA, HIPS e TPU.....	32
Tabela 3.2. Temperaturas das curvas TGA/DTG.	34
Tabela 3.3. Temperaturas as quais ocorrem os eventos térmicos nas curvas de DSC dos filamentos poliméricos.	35
Tabela 3.4. Propriedades mecânicas dos filamentos poliméricos.	36
Tabela 3.5. Parâmetros de rugosidade dos provetes impressos.....	47
Tabela 3.6. Valores médios e respetivo desvio padrão dos ângulos de contacto estáticos determinados nas superfícies dos provetes impressos.....	48
Tabela 3.7. Tensão Superficial dos líquidos utilizados na determinação dos ângulos de contacto.	49
Tabela 3.8. Energia de superfície e respetivas componentes polar e dispersiva.	49
Tabela A.1. Parâmetros de impressão e respetivos resultados após ensaio de impacto transversal.....	63
Tabela B.1. Valores médios e respetivos desvios padrão resultantes do ensaio de flexão em 3 pontos.	65
Tabela C.1. Valores médios e respetivos desvio padrão resultantes do ensaio de impacto transversal.....	67

SIMBOLOGIA E SIGLAS

Simbologia

b – Largura do Provete

E – Módulo de Elasticidade (a partir do ensaio de tração)

E – Módulo de Elasticidade à Flexão

h – Espessura do Provete

I – Momento de Inércia

L – Distância entre Apoios

P – Carga Aplicada

r – Rácio entre área superficial verdadeira e a área superficial projetada

S_a – Rugosidade Média da Superfície

S_q – Rugosidade Quadrática Médica da Superfície

$T_{5\%}$ – Temperatura à qual o polímero perde 5% da sua massa total

$T_{10\%}$ – Temperatura à qual o polímero perde 10% da sua massa total

T_{cc} – Temperatura de Cristalização a Frio

T_g – Temperatura de Transição Vítrea

T_m – Temperatura de Fusão

T_{on} – Temperatura de *onset*

T_p – Temperatura de Pico da Derivada Termogravimétrica

V - Velocidade de Impressão

γ_L – Tensão Superficial do Líquido

γ_L^d – Componente Dispersiva do Líquido

γ_L^p – Componente Polar do Líquido

γ_{LV} – Energia Livre da Interface Líquido–Vapor

γ_S – Energia de Superfície de um Sólido

γ_S^d – Componente Dispersiva da Energia de Superfície de um Sólido

γ_{SL} - Energia de Superfície da Interface Sólido-Líquido

γ_S^p – Componente Polar da Superfície do Provete

γ_{SV} – Energia Livre da Interface Sólido–Vapor

ΔH_{cc} – Variação da Entalpia do Processo de Cristalização a Frio

ΔH_m – Variação da Entalpia de Fusão

ε – Deformação

θ – Ângulo de Contacto

σ – Tensão

χ – Cristalinidade

Siglas

3D – *Three Dimensional*

ADA – *American Dental Association*

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

ATR – Reflexão Total Atenuada

CAD – *Computer Aided Design*

DEM – Departamento de Engenharia Mecânica

DSC – Calorimetria Diferencial de Varrimento

DTG – Derivada da Curva Termogravimétrica

EVA – Poli(etileno e acetato de vinilo)

FCTUC – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

FDM – Modelagem por Deposição de Fundido

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

HIPS – Poliestireno de Elevado Impacto

HQ – *High Quality*

ISO – International Organization for Standardization

LQ – *Low Quality*

NQ – *Normal Quality*

PEEK – Poli(éter éter cetona)

PETG – Poli(etileno tereftalato glicol)

PMMA – Poli(metil metacrilato)

PVC – Poli(cloreto de vinilo)

rPLA – Poli(ácido láctico) reciclado

SLA – Estereolitografia
SLM – Fusão Seletiva por Laser
SLS – Sinterização Seletiva por Laser
STL – *Standard Triangle Language*
TGA – Análise Termogravimétrica
TPU – Poliuretana Termoplástica
VA - Acetato de Vinilo

INTRODUÇÃO

Os protetores bucais são dispositivos que se colocam na boca dos atletas e que têm como função absorver e dissipar a energia proveniente de impactos que o atleta sofre durante a atividade física, prevenindo possíveis lesões nos dentes e nas estruturas circundantes. Os bucais devem ter uma espessura que confira o máximo de proteção sem comprometer o conforto ou o desempenho do desportista. Além disso, devem ser fabricados com um material base que seja resiliente e facilmente processado.

Atualmente existem 3 tipos de protetores bucais: os pré-fabricados, os moldados pelo calor e os personalizados. Os protetores personalizados são os que conferem mais conforto ao atleta, todavia, o seu método de fabrico requer um molde da arcada dentária. O processamento, para além de não ser simples, tem um elevado custo e, por vezes, origina protetores com uma espessura inadequada, por ser excessiva. No que concerne aos materiais base dos protetores, o EVA é o mais utilizado devido ao seu fácil processamento, porém tem algumas limitações, tais como, a absorção de água da cavidade oral e a baixa rigidez que pode conduzir a uma menor distribuição das forças resultantes do impacto.

Para ultrapassar estas limitações é proposto, no presente trabalho, a técnica de impressão 3D (FDM) que poderá permitir a impressão de protetores personalizados com um *design* exclusivo para um único atleta, sem a necessidade de moldes. Concomitantemente é também proposto a utilização de novos materiais poliméricos que visam melhorar tanto a rigidez do material como a capacidade de absorver e dissipar a energia de impacto. Outro parâmetro a otimizar é a espessura do bucal de modo a conferir um maior conforto ao atleta sem comprometer a sua capacidade de proteção.

A presente dissertação está organizada em três capítulos: o primeiro faculta um enquadramento bibliográfico em que são abordadas as propriedades ideais e *design* de um protetor bucal, os tipos de protetores bucais comercializados, os materiais e as técnicas de fabrico aplicadas atualmente, bem como uma breve descrição do método de fabrico (Impressão 3D) e os materiais a utilizar no presente trabalho. No segundo capítulo são descritas as condições de impressão para cada material, assim como, as técnicas de caracterização dos filamentos e dos materiais após a impressão. No terceiro capítulo são apresentados e discutidos os resultados decorrentes das caracterizações efetuadas.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O termo “lesão orofacial” é a designação dada a um conjunto de lesões que incluem a fratura dentária, a luxação, a avulsão ou a laceração de tecidos moles (língua e gengiva) e, em casos mais graves, danos na articulação temporomandibular [1,2]. O seu tratamento é, frequentemente, bastante dispendioso e pode mesmo provocar danos irreversíveis e permanentes [3].

Este tipo de lesões é particularmente recorrente em atletas devido à exposição ao choque e ao impacto consequente do contacto físico, tanto em ambiente competitivo como de treino [4]. De facto, este tipo de ocorrência representa cerca de 18% de todas as lesões associadas à prática desportiva, sendo que 50% destas estão diretamente relacionadas com lesões dentárias [5]. Modalidades que envolvem contacto físico entre atletas estão associadas a uma maior taxa de incidência de lesões orofaciais. A percentagem de atletas afetados tem a seguinte distribuição: luta livre (83,3%), boxe (73,7%), basquetebol (70,6%), karaté (60,0%), jiu-jitsu (41,2 %), andebol (37,1%), futebol (23,3%), judo (22,3%) e hóquei em campo (11,5%) [6,7].

Com o objetivo de mitigar estas ocorrências, em 1950, a Associação Dentária Americana (do inglês “*American Dental Association*” – ADA) recomendou, pela primeira vez, o uso de um dispositivo denominado protetor bucal desportivo [8]. Em 1960 foi imposta a obrigatoriedade do seu uso em desportos com elevado contacto físico [9]. Atualmente, a ADA recomenda o uso do protetor bucal em 29 atividades físicas e modalidades desportivas entre as quais se destacam as artes marciais, *wrestling*, boxe, hóquei, futebol americano, basquetebol, andebol, polo aquático, voleibol, patinagem, ginástica, entre outras [10].

1.1. Protetor Bucal: Propriedades e *Design* Ideal

Os protetores bucais foram concebidos para proteger a arcada dentária, mas, dado o seu posicionamento, o conforto é também um fator chave na conceção destes dispositivos. Deste modo, durante a sua fase de projeto, alguns requisitos devem ser tidos em consideração [11]. No que concerne a escolha do material, este deve ser obviamente biocompatível e não tóxico, mas também insípido. Para além disso, deve absorver energia e resistir ao impacto, de modo a redistribuir as forças resultantes do choque por uma elevada área, reduzindo assim a probabilidade de lesão [8,12]. Outras características que devem ser

avaliadas no material a utilizar incluem a resistência à compressão, rigidez e a facilidade de processamento do material [13].

Dado que a maioria dos protetores bucais são desenhados para serem colocados no maxilar superior, o seu correto ajuste é imperativo por forma a garantir o posicionamento adequado e a sua retenção nesta posição [14]. A espessura do protetor também é um dos fatores a ter em consideração visto que tem influência na sua retenção final, bem como no conforto e no desempenho do atleta [15]. Por estes motivos, o estudo das superfícies a serem protegidas, tanto na boca como na arcada dentária, deve ser cuidadosamente efetuado. Para além dos dentes e correspondentes faces (Figura 1.1), a margem gengival também deve ser considerada.

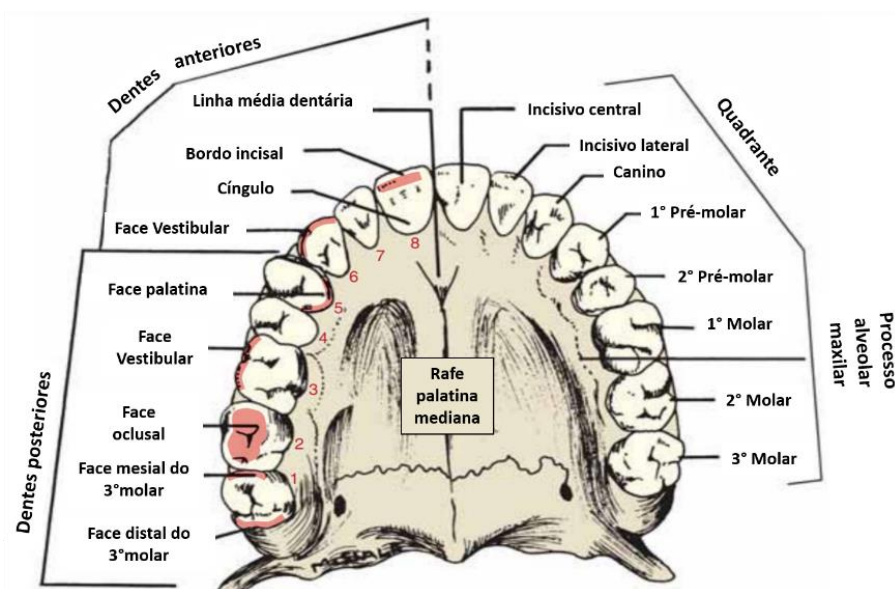


Figura 1.1. Dentes e superfícies da arcada dentária superior (adaptado de [16]).

1.2. Tipos de Protetores Bucais

Atualmente, segundo a norma ASTM F697-16 intitulada “*Standard Practice for Care and Use of Athletic Mouth Protectors*”, existem três principais tipos de protetores bucais que se dividem nas respetivas classes de acordo com o apresentado na Tabela 1.1 [17].

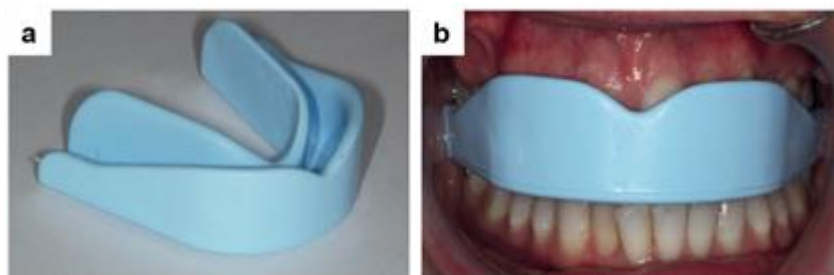
Tabela 1.1. Classificação dos protetores bucais segundo a norma ASTM F697-16 (adaptado de [17]).

Tipo	Classe
I – Termoplástico (<i>Thermoplastic type</i>)	I – Formação por Vácuo (<i>Vacuum-formed</i>)
	II – Formação pela Boca (<i>Mouth-formed</i>)
II – Termoendurecido (<i>Thermosetting type</i>)	I – Formação pela Boca (<i>Mouth-formed</i>)
III – Pré-fabricado (<i>Stock type</i>)	

Contudo, tanto na literatura como no meio desportivo, a designação imposta pela norma ASTM não é a mais utilizada. Em alternativa, os protetores bucais são apenas separados em três tipos diferentes, a saber, protetor bucal pré-fabricado (do inglês “*stock mouthguard*”), o protetor bucal moldado pelo calor (do inglês “*boil and bite*”) e o protetor bucal personalizado (do inglês “*custom-made*”) [18]. Estas designações estão associadas ao método de fabrico e *design* de cada tipo de bucal, o que facilita a sua correta identificação. Por este motivo, na presente dissertação, a descrição dos protetores bucais será realizada de acordo com os termos mais comuns a fim de favorecer a sua compreensão e comparação com a literatura. Apesar das diferenças, todos os tipos partilham algumas características de *design* correspondentes à área anatómica da boca na qual são colocados [19].

1.2.1. Protetor Bucal Pré-Fabricado (“*stock mouthguard*”)

Os protetores bucais pré-fabricados apresentam o *design* mais simples comparativamente aos restantes. Estes dispositivos, como o próprio nome sugere, são pré-fabricados e estão disponíveis em diversos tamanhos. Deste modo, o atleta tem a possibilidade de escolher o protetor que melhor se ajusta à sua arcada dentária [20]. A Figura 1.2 apresenta um exemplo de protetor bucal pré-fabricado.

**Figura 1.2.** Protetor bucal pré-fabricado: (a) *ex situ* e (b) *in situ* [20].

A principal vantagem deste tipo de protetor bucal está relacionada com o seu valor comercial, uma vez que é bastante reduzido o que torna o seu uso bastante acessível à grande maioria dos atletas. No entanto, este protetor bucal apresenta simultaneamente algumas desvantagens associadas, particularmente, com o seu ajuste [20]. Visto que a sua superfície interior é plana e sem a impressão da arcada dentária, o seu ajuste é deficiente o que poderá ter como consequência um constante reposicionamento do dispositivo e até a sua perda. Em ambas as situações o atleta fica mais exposto ao impacto aumentando a probabilidade de lesão. Outra desvantagem do uso deste dispositivo está relacionada com o conforto proporcionado aos atletas. Num estudo conduzido por Queiróz et al., 100% dos atletas afirmam que não é possível comunicar com seus colegas, acrescentando ainda que sentem náuseas e dificuldade em respirar, quando usam este tipo de protetor [21].

Por estes motivos, genericamente, o uso deste tipo de protetor não é aconselhado por médicos dentistas exceto em alguns casos pontuais como, por exemplo, em situações de tratamento ortodôntico [22]. Também em alguns casos esporádicos, este bucal serve como alternativa em caso de perda ou destruição do dispositivo que o atleta geralmente utiliza, servindo como protetor de substituição.

1.2.2. Protetor bucal moldado pelo calor (“*boil and bite mouthguard*”)

Os protetores bucais moldáveis pelo calor são comumente conhecidos como protetores “*boil and bite*” devido ao modo como se faz a impressão da arcada dentária. Este tipo de bucal é fabricado a partir de um polímero base termoplástico que é posteriormente moldado com a impressão da arcada dentária, na superfície interna do bucal, através da ação do calor [23]. Apesar da dificuldade já reportada em produzir uma boa impressão da arcada dentária, este método é bastante simples e não necessita de intervenção de um profissional de saúde dentária [22]. A moldação deste dispositivo é iniciada através da sua imersão em água quente até o material se tornar maleável. Em seguida, o atleta coloca o protetor na boca alinhando o dispositivo com a linha central da sua arcada dentária e pressiona o protetor contra os tecidos moles e duros. Para concluir, o atleta morde a estrutura do bucal de modo a imprimir a área da superfície oclusal na superfície interna do dispositivo [24]. A Figura 1.3 esquematiza este procedimento de moldação.

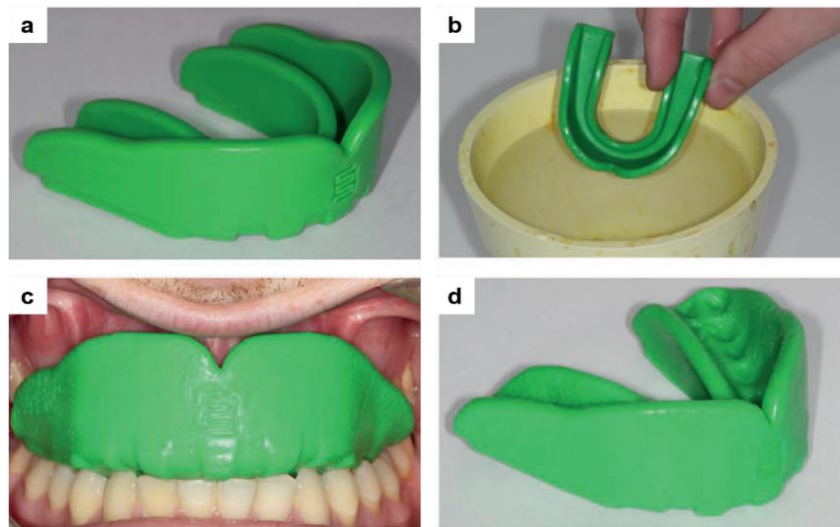


Figura 1.3. Processo de moldação de um protetor bucal modelado pelo calor (“*boil and bite*”): (a) antes; (b) e (c) durante o processamento; (d) depois da formação e com o formato da boca do atleta [20].

O bucal “*boil and bite*” é utilizado por cerca de 90% dos atletas que optam por usar um protetor, visto que, tal como os protetores pré-fabricados, estão disponíveis no mercado a preços acessíveis [23]. No entanto, o “*boil and bite*” confere maior conforto e a sua capacidade de proteção é superior aos bucais pré-fabricados [24]. Não obstante, depoimentos de atletas referem que também sentem dificuldade em respirar e falar durante a atividade física [25]. No que concerne o seu processo de moldação, ficou provado que quando o dispositivo é mordido com uma força considerável, a espessura oclusal pode diminuir e comprometer a proteção [26]. O uso continuado deste protetor pode também provocar a diminuição da sua espessura, visto que o material base utilizado é um polímero termoplástico [27].

1.2.3. Protetor bucal personalizado (“*custom-made mouthguard*”)

Os protetores bucais personalizados são os mais recomendados pelos especialistas em medicina dentária pois são fabricados em laboratórios especializados por profissionais de saúde e são preparados a partir de um molde individual, e consequentemente personalizado, da boca do atleta [28]. Deste modo, é garantido um maior ajuste e acomodação à arcada dentária, conferindo conforto sem prejudicar a capacidade de resistir ao impacto e à absorção de choque [29].

O processo de fabrico destes dispositivos começa com a impressão da arcada dentária do atleta, para a criação de um molde, que será posteriormente coberto com um polímero termoplástico, e sujeito a pressão ou vácuo para adquirir a forma da arcada dentária. Finalmente, é feito o aperfeiçoamento do protetor para que o ajuste à boca do atleta seja maximizado. De referir que as características finais do protetor bucal feito por medida podem diferir dependendo do processo de termoformação utilizado [22]. A Figura 1.4 apresenta um protetor bucal personalizado.

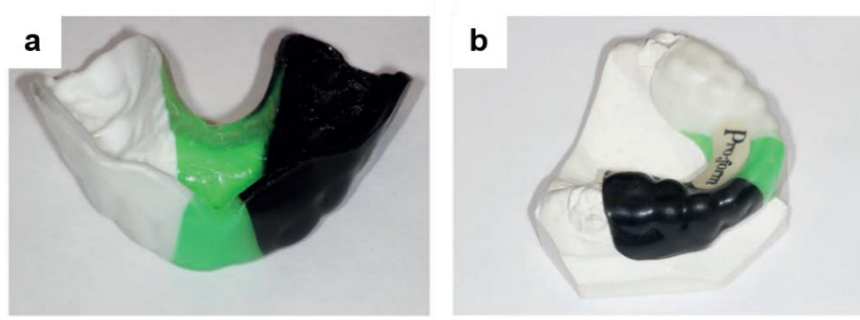


Figura 1.4. Protetor bucal personalizado: a) frente; b) lado [20].

Os protetores personalizados podem ser classificados consoante o número de camadas, sendo que quando apresentam apenas uma camada são denominados de camada única. Quando o protetor possui várias camadas é designado por protetor laminado. A principal vantagem dos protetores laminados está relacionada com a capacidade de manutenção da espessura do protetor, o que se traduz numa maior estabilidade, garantindo melhor capacidade de absorção de choque [30]. Contudo, também pode ocorrer a delaminação deste tipo de protetor ao longo do tempo de utilização [31].

Vários autores afirmam que os protetores bucais personalizados são os mais eficazes pois proporcionam maior retenção, proteção e conforto sem prejudicar a respiração, a facilidade de comunicação e, conseqüentemente, o desempenho do atleta durante a atividade física [32].

No entanto, apesar de se adaptarem melhor à boca do atleta, estes dispositivos apresentam algumas desvantagens tais como o seu valor comercial elevado, principalmente para o tipo laminado, visto que se trata de um artigo personalizado e feito apenas por encomenda [22]. Outra desvantagem está relacionada com a técnica de fabrico pois frequentemente são produzidos dispositivos com espessura insuficiente ao longo da estrutura do dispositivo, causando variações nas características finais do protetor bucal [33].

1.3. Materiais do Protetor Bucal

O fabrico de protetores bucais exige algumas especificações que só podem ser colmatadas com materiais poliméricos. Neste sentido, a secção seguinte apresenta uma breve descrição dos materiais poliméricos mais utilizados para o fabrico de bucais, bem como as suas propriedades e vantagens associadas ao seu uso.

1.3.1. Copolímero de Etileno e Acetato de Vinilo (EVA)

Atualmente, o material mais utilizado na preparação de protetores bucais é o copolímero de etileno e acetato de vinilo (do inglês “*ethylene vinyl acetate*” – EVA), pois é considerado não tóxico e biocompatível, podendo ser adaptado ao *design* de qualquer tipo de bucal [8].

O EVA tem elevada resistência à corrosão e capacidade de absorção do choque, bem como, boa adesão a uma vasta gama de materiais [34,35]. Este material termoplástico é sintetizado através da polimerização dos monómeros de etileno e de acetato de vinilo (do inglês “*vinyl acetate*” – VA) (Figura 1.5) [36].

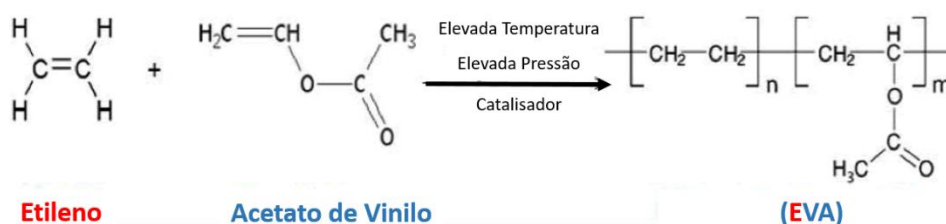


Figura 1.5. Esquema da síntese do copolímero EVA (adaptado de [37]).

O comportamento deste material depende da proporção das unidades de VA e etileno, sendo que, segundo a literatura, quanto maior a percentagem de VA menos cristalino será o material final. Vários autores indicam também que para percentagens superiores a 50% de VA, o polímero é considerado amorfo [36]. A maioria dos protetores bucais é fabricado com, aproximadamente, 28% de unidades de VA, uma vez que com esta razão o material apresenta elevada absorção do choque resultante de um impacto [19]. Está também reportado que poderá haver um aumento da absorção da energia de impacto quando o material é exposto à temperatura corporal [13].

As propriedades físicas do EVA também podem ser ajustadas através da incorporação de aditivos no material base. Num estudo conduzido por de Del Rossi et al. foi

demonstrado que a adição de um pigmento escuro ao EVA melhorou a retenção e ajuste comparativamente ao material transparente [38].

No sentido de melhorar o desempenho deste material a adição de inclusões de ar ou outros polímeros, como poliamida, poli(etileno tereftalato glicol) (do inglês “*polyethylene terephthalate glycol*” – PETG) ou poliuretana, nos protetores tem vindo a ser testada [39,40].

No entanto, algumas limitações podem ser apontadas ao uso de EVA em protetores bucais. Em comparação com outros materiais, o EVA absorve uma maior quantidade de água da cavidade oral aumentando a probabilidade de variações dimensionais e, conseqüentemente, proporcionar desconforto ao atleta [41]. Além disso, o EVA possui baixa rigidez o que pode conduzir a uma menor dissipação de energia e distribuição da tensão, aquando do impacto [42]. Por estas razões vários estudos têm sido feitos com o objetivo de avaliar materiais alternativos ao EVA, para o fabrico de protetores bucais.

1.3.2. Poliolefinas

Outra classe de polímeros que recentemente tem sido equiparada ao EVA são as poliolefinas. Uma olefina, também conhecida como alceno, é uma molécula insaturada que possui, pelo menos, uma ligação dupla entre dois carbonos [43]. Estes materiais poliméricos são bastante versáteis, fáceis de processar e possuem um custo reduzido o que permite o seu uso em inúmeras aplicações [44].

Na medicina dentária, estes polímeros foram inicialmente utilizados para produzir próteses dentárias. Recentemente, as poliolefinas demonstraram possuir propriedades adequadas para o uso em protetores bucais personalizados [45]. Comparativamente com o EVA, estes polímeros absorvem menos água da cavidade oral, há uma maior preservação da espessura após o processo de termoformação e a adesão entre camadas (tipo laminado) é superior [45,46]. Contudo, ainda não existem estudos que avaliem o conforto e o desempenho dos atletas quando utilizam protetores bucais personalizados à base de poliolefinas.

1.3.3. Outros Materiais

Para além dos materiais mencionados anteriormente, outros materiais poliméricos foram apontados para o fabrico de protetores bucais, tais como o poli(cloreto de vinilo) (do inglês “*polyvinyl chloride*” – PVC), as resinas acrílicas, as poliuretanas

termoplásticas (do inglês “*thermoplastic polyurethanes*” – TPU), o silicone e a borracha natural, entre outros [47]. No entanto, alguns deles foram excluídos devido à sua potencial toxicidade, como, por exemplo, o PVC [26].

As poliuretanas termoplásticas são frequentemente sugeridas como material base para protetores bucais. Estes polímeros são fáceis de processar e, tal como o EVA, apresentam capacidade de absorção da energia de impacto tornando o material adequado para aplicar no fabrico destes dispositivos [48,49]. Além disso, a capacidade de absorção da energia de impacto pode aumentar quando as TPU são intercaladas com o EVA em protetores laminados [13].

Vários tipos de silicone também foram indicados como material base para bucais pois há estudos que demonstram que a sua capacidade de absorção da energia de impacto é superior à do EVA [50].

Outros autores testaram ainda a possibilidade de utilizar polímeros termoendurecíveis com base em sistemas ternários de tioleno modificados com uretana (UMTEN) ou acrilato (AMTEN). Contudo, estes sistemas apresentaram uma absorção de água superior ao EVA, o que pode influenciar a integridade dimensional do dispositivo [27].

Recentemente, alguns polímeros de engenharia como o poli(éter éter cetona) (PEEK) foram reportados para o fabrico destes dispositivos utilizando novas abordagens relacionadas com o seu processamento. Contudo, o PEEK demonstrou não ser adequado para protetores bucais [51].

1.4. Processos Convencionais de Fabrico do Protetor Bucal Personalizado

O processo de fabrico de um protetor bucal personalizado é o resultado de uma série de etapas que incluem: i) a preparação do molde da boca, ii) a escolha da folha do material base e iii) o processo final de formação. Alguns dos fatores que influenciam o *design* final do protetor são o tipo de processo, a forma e a espessura inicial da folha de polímero, a temperatura e o tempo de aquecimento, entre outros [52,53]. As folhas do material polimérico são disponibilizadas em várias formas, cores e dimensões, com espessuras que variam entre 1 e 4 mm [54].

Vários processos e equipamentos para moldar e fabricar um protetor bucal personalizado são reportados na literatura, sendo os mais comuns a termoformação por pressão e a termoformação em vácuo [55]. Após a etapa de termoformação, é necessário ter

também em consideração o tempo de arrefecimento do protetor bucal antes de o retirar do molde, para evitar a sua deformação e a variação dimensional [15]. Na secção seguinte é apresentada uma breve descrição das técnicas convencionais de fabrico de bucais.

1.4.1. Termoformação por Pressão

Existem vários tipos de equipamentos de termoformação por pressão, contudo todos compartilham o mesmo princípio de funcionamento. Este tem por base a enformação de uma folha polimérica pré-aquecida sobre um molde, por ação de pressão. Além do suporte, onde a folha é selada, o aparelho também possui uma unidade de aquecimento e pressão. O processo de fabrico inicia-se com o aquecimento da folha através da unidade de aquecimento até atingir uma temperatura pré-definida. Na etapa seguinte, a unidade de pressão, juntamente com a folha aquecida, é movida para o local onde se encontra o molde e é imobilizada nessa posição. De seguida, é aplicada pressão de modo a empurrar a folha contra o molde para adquirir a forma da boca do atleta. Após o período de arrefecimento, o protetor bucal pode ser aperfeiçoado ou podem ser adicionadas mais camadas [22]. A Figura 1.6 apresenta o equipamento e o processo de termoformação por pressão.

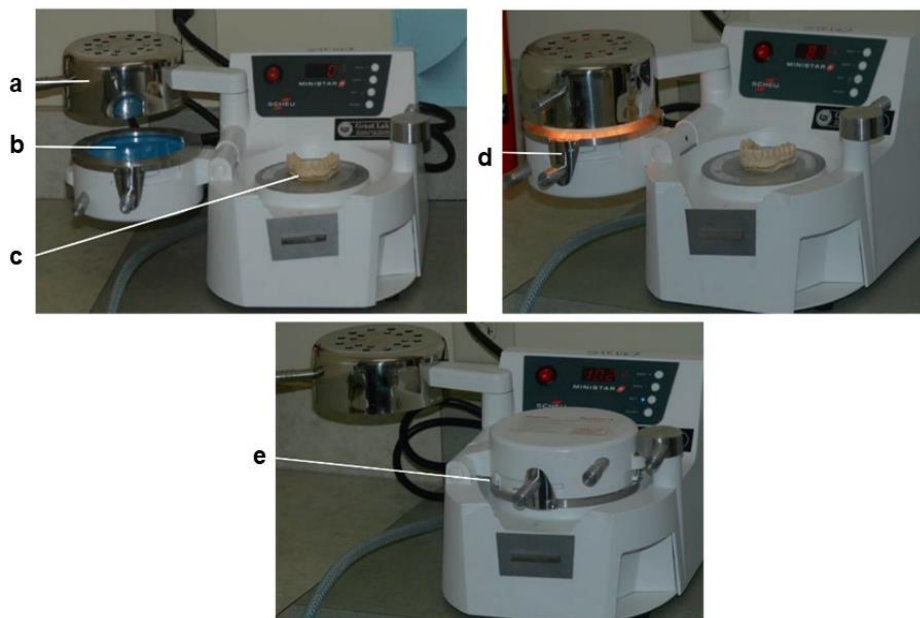


Figura 1.6. Equipamento de termoformação por pressão: a) unidade de aquecimento; b) material selado na unidade de pressão; c) local para colocar o molde da boca; d) a unidade de aquecimento aquece o material; e) a unidade de pressão com o material é movida para o local onde está o molde e imobilizada nessa posição (adaptado de [22]).

1.4.2. Termoformação em Vácuo

O equipamento de termoformação em vácuo é constituído por uma unidade de aquecimento, um suporte para colocar a folha do material polimérico, um local para o molde e uma unidade de vácuo (Figura 1.7).



Figura 1.7. Equipamento de termoformação em vácuo: a) unidade de aquecimento; b) folha de material fixada no suporte; c) unidade de vácuo; d) molde da boca do atleta; e) aquecimento do material até à cedência da folha (adaptado de [22]).

Este processo começa com o aquecimento da folha e termina quando esta cede e descai, uma certa distância, em relação à posição inicial. De seguida, a unidade de vácuo é ligada puxando a folha contra o molde. Este procedimento permite que todo o ar seja removido da interface entre o molde e a folha, diminuindo a probabilidade de ocorrência de defeitos. Após o arrefecimento, o bucal é aperfeiçoado manualmente. Findo este processo podem ser adicionadas mais camadas de material [22].

Em comparação à termoformação por pressão, o procedimento assistido por vácuo está associado a protetores bucais com um pior ajuste ao molde [56]. Independentemente da técnica utilizada (vácuo ou pressão), o processo de termoformação causa uma redução da espessura original da folha de polímero. No entanto, a termoformação em vácuo é a técnica que causa menor variação da espessura [57]. De referir que na superfície labial a redução é de cerca de 35-60% e na superfície oclusal é de 25%, o que pode ser insuficiente para garantir a proteção da boca do atleta [46].

Embora os processos de termoformação sejam as técnicas mais utilizadas para fabricar protetores bucais personalizados, e de acordo com o referido anteriormente, permanece a necessidade de padronização dos mesmos para garantir a qualidade dos protetores bucais.

1.5. Estratégia Diferenciadora

1.5.1. Impressão 3D

A impressão 3D (do inglês “*three-dimensional printing*”) faz parte das tecnologias de fabrico aditivo e permite fabricar objetos tridimensionais complexos, construídos camada a camada, a partir de dados de um modelo digital tridimensional [58]. A produção de um modelo 3D é constituída por três etapas principais: criação do ficheiro digital correspondente à peça a imprimir, o processamento das imagens através do designado corte em fatias (do inglês “*slicing*”) e a impressão dos objetos físicos [59].

Existem várias tecnologias de impressão 3D que são classificadas de acordo com a técnica, material ou processo de deposição, a saber; a estereolitografia (SLA), a sinterização seletiva por laser (SLS), a fusão seletiva por laser (SLM), a modelação por deposição de fundido (FDM), entre outras [60]. No presente trabalho foi escolhida a técnica de FDM que consiste na deposição camada a camada de um material polimérico com recurso a uma impressora 3D. Este equipamento é composto por uma unidade de alimentação do polímero sob a forma de filamento, uma unidade de aquecimento e um bico de extrusora (*nozzle*) móvel que extrude o material termoplástico sob uma plataforma móvel (*bed*), que pode ou não ser aquecida (Figura 1.8) [61].

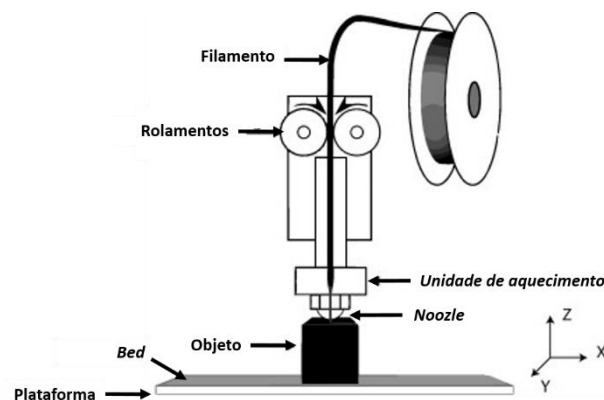


Figura 1.8. Ilustração da técnica de FDM com recurso a uma impressora 3D (adaptado de [62]).

A utilização de impressoras 3D está amplamente difundida dado que o equipamento é simples, acessível e, como tecnologia de fabrico, produz nenhuma ou muito pouca quantidade de resíduos, o que se traduz numa vantagem a nível ecológico [60].

As imagens digitais dos objetos a imprimir podem ser criadas através do software de desenho assistido por computador (do inglês “*Computer Aided Design*” – CAD) ou, no caso da medicina dentária, imagens da boca (“*oral scanning*”) [63]. De seguida, as

imagens são processadas e guardadas num ficheiro com extensão STL (do inglês “*Standard Triangle Language*” - STL). Posteriormente, este ficheiro será novamente submetido a um software conhecido como “*slicer*” que divide o objeto 3D em várias camadas horizontais. O ficheiro resultante tem a extensão “*gcode*” e é este ficheiro que será posteriormente lido pela impressora 3D [64].

Atualmente, a impressão 3D é aplicada em vários setores, desde a personalização de alimentos, dispositivos biomédicos ou produção de peças para desporto [60]. Na medicina dentária já há alguns exemplos de modelos físicos fabricados por impressão 3D que são aplicados em cirurgia maxilofacial (próteses), implantes dentários ou ortodontia [65].

Recentemente tem sido reportada a utilização desta tecnologia para a produção de protetores bucais. Um estudo de Li et al. refere uma projeção digital de um protetor bucal e posterior impressão utilizando PEEK [51]. Contudo, neste estudo não foram detetadas diferenças significativas no que concerne a retenção entre os dispositivos impressos e os produzidos por técnicas convencionais, tendo sido sugerido a necessidade de aperfeiçoamento do *design* oclusal [51].

Outro estudo descreve a produção de um protetor através da impressão de borracha de silicone de elevada elasticidade [66]. Apesar do material não ser indicado para aplicações biomédicas, ficou provado que a impressão 3D permitiu incrementar a precisão do ajuste do dispositivo, comparativamente às técnicas ditas convencionais [66].

Em suma, a técnica de FDM permite a impressão de protetores com *design* exclusivo para um único paciente através do processamento de imagens da boca e estrutura dentária do atleta sem a necessidade de moldes, como é caso das técnicas convencionais [63].

1.5.2. Materiais

1.5.2.1. Poli(ácido láctico) – PLA

O poli(ácido láctico) [do inglês “*Poly(lactic acid)*” – PLA] é um polímero termoplástico produzido tanto por policondensação, como por polimerização por abertura de anel [58]. O PLA é um polímero facilmente processável, biocompatível e biodegradável [58]. Na Figura 1.9 encontra-se a estrutura química do PLA.

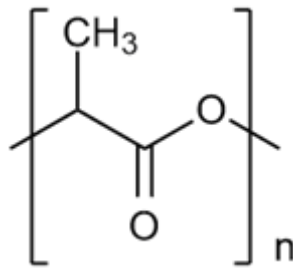


Figura 1.9. Estrutura química do PLA.

Este polímero será empregue no presente trabalho uma vez que é um dos materiais mais utilizados para impressão 3D estando vastamente reportado em diferentes áreas de aplicação [61].

1.5.2.2. Poli(metil metacrilato) – PMMA

O poli(metil metacrilato) [do inglês “*poly(methyl methacrylate)*” – PMMA], cuja estrutura química é apresentada na Figura 1.10, é um polímero termoplástico amorfo, de aspeto transparente, que possui uma elevada resistência ao impacto [67].

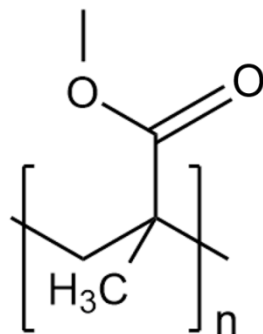


Figura 1.10. Estrutura química do PMMA.

Atualmente, o PMMA pode ser utilizado em aplicações biomédicas, como por exemplo, em cimentos ósseos [68]. O PMMA será usado no presente trabalho devido ao facto de possuir uma elevada resistência ao impacto, sendo esta uma propriedade requerida para o fabrico de protetores bucais.

1.5.2.3. Poliestireno de Elevado Impacto – HIPS

O poliestireno de elevado impacto (do inglês “*high impact polystyrene*” – HIPS) é um copolímero obtido a partir da polimerização radicalar de poliestireno na presença de polibutadieno [69]. Um exemplo da estrutura química do HIPS encontra-se na Figura 1.11.

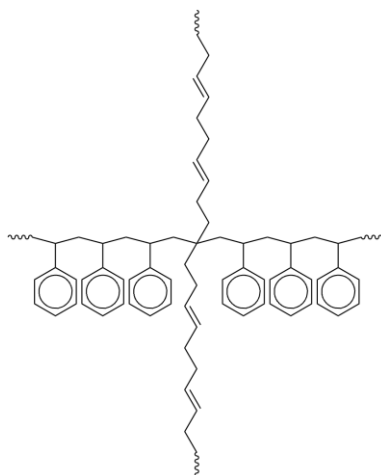


Figura 1.11. Estrutura química do HIPS

O HIPS é um polímero fácil de processar e combina excelentes propriedades mecânicas, tais como, elevada resistência ao impacto e tenacidade [70]. Atualmente, as aplicações mais comuns deste material estão relacionadas com dispositivos eletrônicos e embalagens para alimentos [70]. O desempenho mecânico deste polímero é adequado com algumas das especificações necessárias para o fabrico de protetores bucais. Por este motivo, o HIPS foi incluído no presente trabalho.

1.5.2.4. Poliuretana Termoplástica – TPU

As poliuretanas termoplásticas (TPU) são uma classe de polímeros fáceis de processar que se destacam por serem resistentes à abrasão e à corrosão [71]. A Figura 1.12 apresenta um exemplo de estrutura química de um polímero TPU.

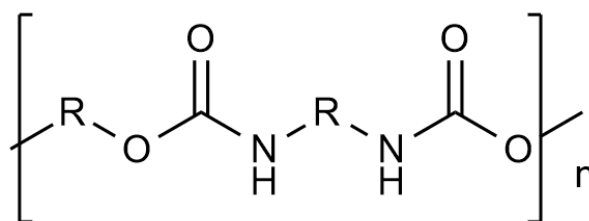


Figura 1.12. Estrutura química da TPU.

A utilização de TPU em protetores bucais já foi reportada na literatura e os resultados preliminares foram promissores. Por este motivo, este material foi incluído neste trabalho utilizando uma abordagem diferente do anteriormente reportado, nomeadamente no que concerne o método de fabrico que, como já mencionado, será FDM.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Materiais

No presente trabalho foram estudados diferentes materiais poliméricos, nomeadamente o poli(ácido láctico) reciclado (rPLA) (PLA produzido a partir de embalagens de alimentos) fornecido pela Refil®, Rotterdam, Holanda; o poli(metil metacrilato) (PMMA) fornecido pela TreeD Filaments™, Seregno, Itália; o poliestireno de elevado impacto (HIPS) adquirido à empresa DoWire®, Seixal, Portugal; e a poliuretana termoplástica (TPU) fornecida pela TreeD Filaments™, Seregno, Itália. Todos os filamentos têm diâmetro de 1,75 mm.

2.2. Técnicas de Caracterização dos Filamentos

2.2.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (do inglês “*Fourier transform infrared spectroscopy*” – FTIR) é uma técnica de espectroscopia que permite a identificação de grupos químicos funcionais de materiais poliméricos. Esta análise é feita a partir da exposição de uma amostra a um feixe de energia na gama do infravermelho. Parte da energia é absorvida, induzindo a vibração das ligações covalentes. Esta vibração pode ocorrer de vários modos sendo os mais comuns as elongações simétrica e assimétrica, e a vibração de deformação. Dado que cada grupo químico funcional apresenta um determinado tipo de vibração numa gama específica de número de onda, é possível proceder à sua correta identificação por comparação a valores tabelados [72].

Neste trabalho os espectros de infravermelho dos filamentos foram recolhidos a 20°C, com recurso a um espectrómetro FTNIR/MIR (PerkinElmer, modelo Frontier) equipado com um acessório de reflexão total atenuada (do inglês “*Attenuated total reflectance*” – ATR), um detetor FR-DTGS e um divisor de feixe de KBr. A aquisição de dados foi conduzida com uma resolução de 4 cm⁻¹, 16 interferogramas de acumulação e força constante de 80 N. O módulo ATR universal com cristal diamante/ZnSe utilizado foi também fornecido pela PerkinElmer. Após o registo, os espectros foram analisados através do software SPECTRUM 10 STD.

2.2.2. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (do inglês “*thermogravimetric analysis*” - TGA) permite inferir sobre a estabilidade térmica de um material através da análise da variação da sua massa em função da temperatura [73]. Amostras representativas do material em estudo são sujeitas, ao longo do tempo, a incrementos de temperatura previamente programados, enquanto a sua massa total é registada. Para além do termograma pode também ser analisada a primeira derivada do perfil de TGA em função da temperatura (do inglês “*derivative thermogravimetry*” – DTG) [74]. A curva de DTG permite, por sua vez, determinar o intervalo de temperaturas em que as perdas ou ganhos de massa ocorrem, bem como a temperatura à qual estas variações de massa se dão com maior velocidade, também designada por temperatura de pico (Tp).

Para a avaliação da estabilidade térmica dos filamentos analisados foi utilizado o equipamento TGA Q500 V20.13 da TA instruments, com taxa de aquecimento de 10°C/min, num intervalo de temperaturas 25-600°C, com um fluxo constante de azoto de 50 mL/min. Os resultados foram analisados com recurso ao software TA Instruments Universal Analysis 2000 (versão 4.5A), fornecido pelo fabricante.

2.2.3. Calorimetria Diferencial de Varrimento

A calorimetria diferencial de varrimento (do inglês “*differential scanning calorimetry*” – DSC) permite determinar a diferença do fluxo de calor entre o material em estudo e um material de referência, durante um programa de temperatura controlada, com taxas de aquecimento e arrefecimento pré-definidas [73]. Com a variação da temperatura, as amostras sofrem alterações que correspondem a processos que libertam (exotérmico) ou consomem (endotérmico) energia sob a forma de calor. Estas transições são posteriormente identificadas no perfil de fluxo de calor registado permitindo a identificação de eventos térmicos característicos de materiais poliméricos, tais como a temperatura de transição vítrea (do inglês “*glass transition temperature*” - Tg), temperatura de cristalização (Tc) ou de fusão (do inglês “*melting temperature*” - Tm) [75].

Os eventos térmicos dos filamentos utilizados foram caracterizados no equipamento DSC Q100 V9.9 da TA instruments, com taxa de aquecimento de 10°C/min e com fluxo constante de azoto de 50 mL/min. O intervalo de temperaturas para os filamentos foi de -70 a 240 °C para o rPLA, -70 a 340 °C para o PMMA, -70 a 300°C para o HIPS e TPU. Os diferentes intervalos de temperatura resultam da caracterização prévia efetuada por

TGA e que permitiu selecionar a temperatura máxima do intervalo de modo a não se atingir a temperatura de degradação de cada um dos polímeros. O tratamento de resultados foi feito com recurso ao software cedido pela empresa (TA Instruments Universal Analysis 2000 (versão 4.5A)).

2.2.4. Resistência à Tração

O teste de resistência à tração mede a capacidade de um material de resistir a uma força aplicada unidireccionalmente [76]. O resultado deste ensaio é expresso sob a forma de uma curva tensão-deformação ou força-deslocamento que exprime a variação do comprimento da amostra em função da carga aplicada. O ensaio permite quantificar o módulo de Young (E), a resistência à tração (σ), a deformação à rotura (ϵ) e a ductilidade [77]. Na Figura 2.1 está representado o equipamento utilizado para os ensaios de tração.



Figura 2.1. Equipamento de resistência à tração durante um ensaio.

A avaliação da resistência à tração dos filamentos foi realizada com recurso a um equipamento Shimadzu, modelo Autograph AGS-X, com uma célula de carga de 5 kN e com uma velocidade de avanço do travessão de 5 mm/min. Os filamentos foram testados como recebidos, sem qualquer tratamento, e foram dispostos a uma distância entre as garras (L_0) entre 50 e 65 mm. Para cada filamento foram efetuados cinco ensaios válidos e os resultados foram analisados com o software Trapezium X.

2.3. Processamento por Impressão 3D

A impressão 3D foi a técnica de fabrico aditivo utilizada no presente trabalho para a produção dos provetes com recurso aos diferentes filamentos poliméricos. Todos os provetes foram impressos numa impressora 3D Robo (modelo R2) com um bico de 0.4 mm de diâmetro. Para definir alguns parâmetros de impressão, foram realizados testes de impressão e ensaios preliminares de resistência ao impacto com o objetivo de avaliar a influência do preenchimento do provete (*infill*) e qualidade de impressão (altura da camada). Para o primeiro parâmetro foram testadas as percentagens de 100%, 50% e 25%. No que concerne a qualidade de impressão foram testadas as alturas de camada de 0,2 mm (*low quality* – LQ), 0,1 mm (*normal quality* – NQ) e 0,05 mm (*high quality* – HQ). Após a análise dos resultados preliminares ficou estabelecido que os provetes seriam impressos com 100% de preenchimento (Apêndice A). Relativamente à altura de camada, os provetes finais foram impressos em LQ e NQ. Foram impressos e testados 6 provetes de cada material em cada uma das qualidades.

Para se poderem efetuar diferentes técnicas de caracterização foram impressos provetes com dimensões distintas a serem utilizados nos ensaios de flexão em 3 pontos, ensaios de impacto e caracterização de superfície (rugosidade superficial e ângulo de contacto). A sua geometria é apresentada nas secções seguintes. O resumo das condições de impressão dos provetes finais, para os diferentes materiais, é apresentado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Resumo das condições de impressão dos provetes.

Material	$T_{\text{impressão}}$ (°C)	T_{base} (°C)	V (mm/s)	<i>Infill</i> (%)	Qualidade
rPLA	195	60	50	100	LQ
					NQ
PMMA	220	70	50	100	LQ
					NQ
HIPS	220	70	50	100	LQ
					NQ
TPU	220	30	35	100	LQ
					NQ

T – Temperatura; V – Velocidade

2.4. Caracterização dos Materiais após Impressão

2.4.1. Ensaio de Flexão em 3 Pontos

O ensaio de flexão em três pontos (do inglês “*three point bending*” – 3PB) indica a carga máxima que uma amostra pode suportar sem sofrer danos permanentes. Os resultados permitem calcular o módulo de elasticidade à flexão (E) dos materiais em estudo. Para tal, um provete é colocado sobre dois apoios, nas suas extremidades, enquanto uma carga (P) é aplicada ao centro (Figura 2.2) [78].

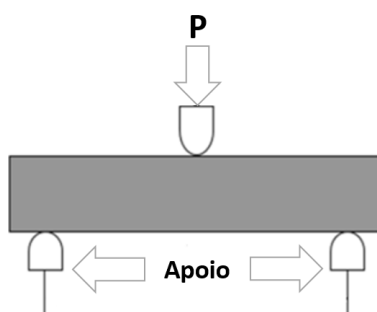


Figura 2.2. Ensaio de flexão em 3 pontos segundo a norma ASTM D790 (adaptado de [79]).

O provete é defletido até que seja atingida a tensão máxima ou até que ocorra a rutura na superfície do material [80]. O ensaio faculta uma curva de força-deslocamento e, a partir desta, é possível adquirir alguns valores de referência do material, nomeadamente, tensão de flexão (em vários pontos) e o módulo de elasticidade à flexão (E) [81].

As dimensões dos provetes impressos para o ensaio de flexão em 3 pontos respeitam a norma ASTM D790 (Figura 2.3)[82].

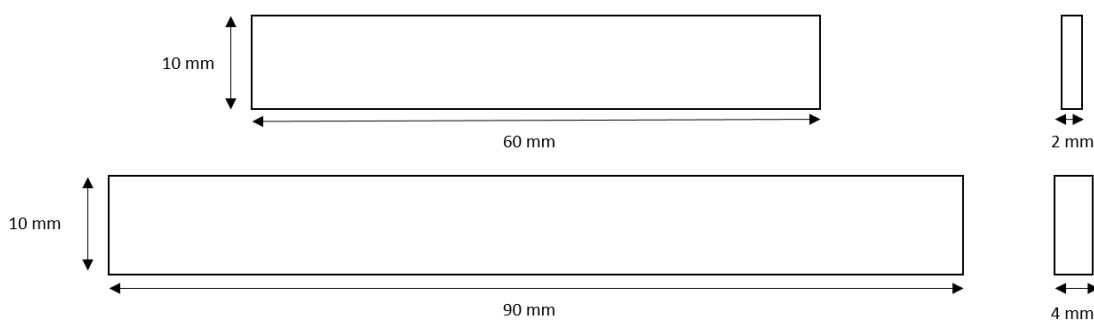


Figura 2.3. Dimensões dos provetes para o teste de flexão em três pontos, segundo a norma ASTM D790.

Foram impressos 6 provetes de cada filamento, com dois tipos de qualidade (LQ e NQ) e 2 espessuras (2 mm e 4mm). A Tabela 2.2 apresenta a média das dimensões reais dos provetes impressos para este ensaio.

Tabela 2.2. Média das dimensões reais dos provetes impressos para ensaios de flexão em 3 pontos.

Material	Qualidade	Comprimento (mm)	Largura (mm)	Espessura (mm)
rPLA	LQ	59,6±0,1	9,6±0,0	2,0±0,0
	NQ	59,5±0,1	9,6±0,1	2,1±0,0
	LQ	89,6±0,0	9,7±0,0	4,1±0,1
	NQ	89,6±0,2	9,7±0,2	4,1±0,1
PMMA	LQ	59,8±0,2	10,0±0,1	1,9±0,1
	NQ	59,7±0,2	9,9±0,2	1,9±0,1
	LQ	89,4±0,2	9,9±0,1	3,9±0,1
	NQ	89,7±0,1	9,9±0,1	3,8±0,2
HIPS	LQ	59,5±0,3	9,7±0,0	2,0±0,0
	NQ	59,8±0,1	9,8±0,1	2,1±0,1
	LQ	89,6±0,1	9,8±0,1	4,0±0,1
	NQ	89,6 ±0,0	9,8±0,1	3,9±0,1
TPU	LQ	58,9±0,1	9,7±0,1	1,9±0,1
	NQ	59,5±0,2	9,6±0,1	1,9±0,2
	LQ	89,2±0,1	9,7±0,1	3,9±0,1
	NQ	89,3±0,1	9,7±0,0	4,0±0,1

Os provetes foram testados com recurso a um equipamento Shimadzu, modelo Autograph AGS-X, com uma célula de 5 kN e uma taxa de deslocamento de 2 mm/min. Os resultados foram analisados com o software Trapezium X.

2.4.2. Ensaio de Impacto Transversal

O ensaio de impacto transversal é um teste destrutivo que permite a determinação da resistência dos materiais ao impacto [83]. O ensaio é realizado com recurso a equipamentos com um pêndulo ou martelo. Quando este é libertado, a partir de uma altura pré-definida, transfere a energia resultante da sua queda, também denominada de energia de impacto, para a amostra. Os provetes são posicionados sobre dois apoios laterais, sem qualquer tipo de amarra, e devidamente centrados por forma a garantir que o martelo embate no centro do provete (Figura 2.4) [84].

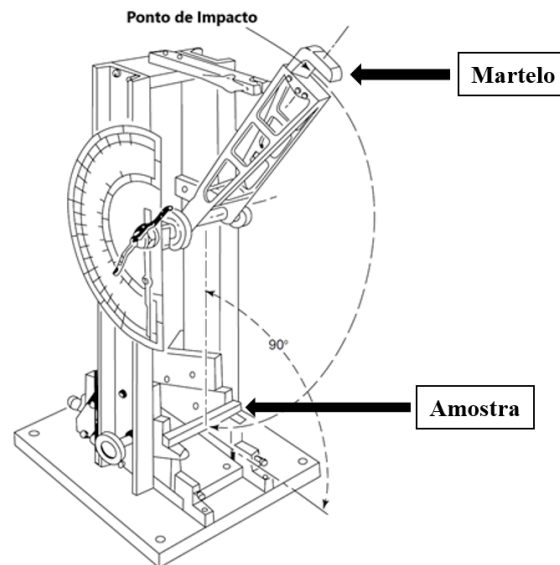


Figura 2.4. Equipamento de Impacto com um martelo tipo Charpy (adaptado de [84]).

O ensaio de impacto transversal permite medir a resiliência da amostra em estudo e a quantidade de energia absorvida pela amostra durante o impacto [85]. A resiliência é comumente definida como a capacidade que um material tem para absorver a energia mecânica e é dada pela razão entre a energia total e a área de secção [86]. A energia absorvida é a percentagem de energia que a amostra absorve durante o ensaio de impacto e é dada pela diferença entre a energia total aplicada pelo martelo e a energia dissipada. Para além disso, a relação entre a energia absorvida e a energia dissipada pelo material está relacionada com o dano que a amostra apresenta, pois quanto menor a quantidade de energia dissipada, maior a quantidade de energia absorvida na área de impacto e, conseqüentemente, maior será o efeito negativo na integridade estrutural do provete [85].

Para este ensaio foram impressos e ensaiados 6 provetes de dimensões 80x10x2 e 80x10x4 mm para cada qualidade de impressão (LQ e NQ) e material. As dimensões destes provetes foram definidas de acordo com a norma “Charpy Impact” ISO 179 [87]. Todas as amostras têm um entalhe em forma de V, como esquematizado na Figura 2.5.

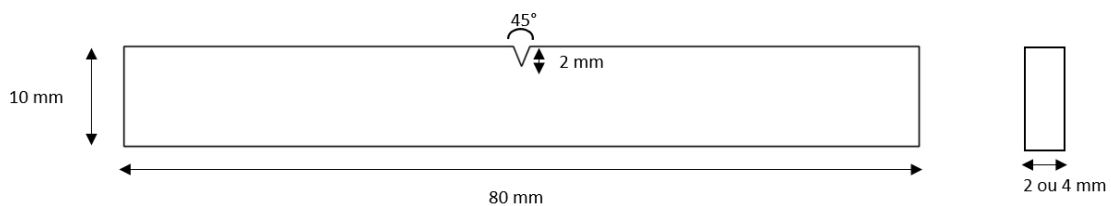


Figura 2.5. Dimensões dos provetes para o teste de resistência ao impacto, segundo a norma Charpy ISO 179.

As dimensões médias dos provetes impressos, em cada material, são apresentadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3. Dimensões dos provetes impressos para os ensaios de resistência ao impacto.

Material	Qualidade	Comprimento (mm)	Largura (mm)	Espessura (mm)
rPLA	LQ	79,7±0,1	9,8±0,2	2,1±0,1
	NQ	79,8±0,1	9,9±0,0	2,2±0,1
	LQ	79,7±0,1	9,9±0,1	4,1±0,1
	NQ	79,6±0,1	9,8±0,1	4,0±0,1
PMMA	LQ	79,6±0,1	9,7±0,0	2,0±0,0
	NQ	80,1±0,5	9,9±0,1	2,0±0,1
	LQ	80,0±0,1	9,9±0,1	3,8±0,2
	NQ	79,9±0,3	9,9±0,1	3,9±0,1
HIPS	LQ	79,6±0,1	9,7±0,1	2,0±0,
	NQ	79,6±0,2	9,8±0,1	2,0±0,1
	LQ	79,5±0,1	9,8±0,1	4,0±0,1
	NQ	79,6 ±0,2	9,8±0,2	4,0±0,1
TPU	LQ	79,0±0,2	9,7±0,1	1,9±0,0
	NQ	79,2±0,1	9,8±0,1	2,0±0,1
	LQ	79,1±0,1	9,7±0,1	3,9±0,1
	NQ	79,2±0,1	9,7±0,0	4,0±0,1

As amostras controlo (80x10x4 mm) foram obtidas a partir de placas maciças de EVA (Dentaflux; Madrid, Espanha). Os ensaios de impacto transversal foram efetuados no equipamento Instron Ceast 9050 com um martelo impactor pendular de 5 joule (J), posicionado a 150°.

A morfologia do dano causado pelo impacto foi observada com recurso a uma lupa ligada a uma câmara fotográfica digital. O equipamento utilizado para a aquisição das imagens foi uma lupa, modelo Stemi 2000-c (Carl ZEISS), com ampliação de 5x. A câmara utilizada é o modelo POWERSHOT G5 da CANON, com ampliação até 16x.

2.4.3. Ângulos de Contacto

Os provetes impressos para esta caracterização e as caracterizações seguintes possuíam as dimensões esquematizadas na Figura 2.6.

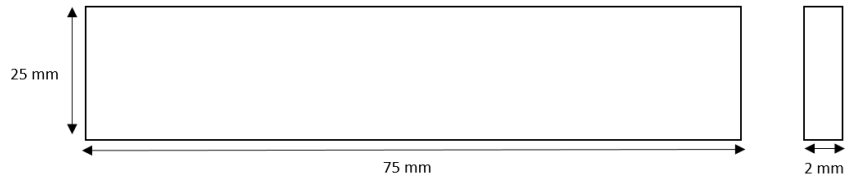


Figura 2.6. Dimensões dos provetes para o ângulo de contacto e IFM.

A média das dimensões reais dos provetes impressos, para cada material, está resumida na Tabela 2.4.

Tabela 2.4. Dimensões médias medidas dos provetes impressos em diferentes materiais para avaliação de propriedades de superfície.

Material	Qualidade	Comprimento (mm)	Largura (mm)	Espessura (mm)
rPLA	LQ	74,5±0,1	24,6±0,0	2,1±0,0
	NQ	74,7±0,0	24,6±0,2	2,1±0,0
PMMA	LQ	74,3±0,4	24,7±0,0	2,1±0,0
	NQ	74,7±0,1	25,0±0,1	2,0±0,0
HIPS	LQ	74,6±0,1	24,6±0,1	2,0±0,0
	NQ	74,6±0,0	24,7±0,1	2,0±0,0
TPU	LQ	74,2±0,1	24,4±0,2	1,8±0,0
	NQ	74,3±0,0	24,3±0,1	2,0±0,0

A molhabilidade de uma superfície pode ser definida como a capacidade de um líquido molhar, ou não, a mesma. Esta característica é comumente determinada através da medição do ângulo de contacto estático gerado entre a interface tangente à superfície sólida e a tangente líquido-vapor, na linha de contacto entre as três fases (sólido, líquido e vapor) (Figura 2.7) [88].

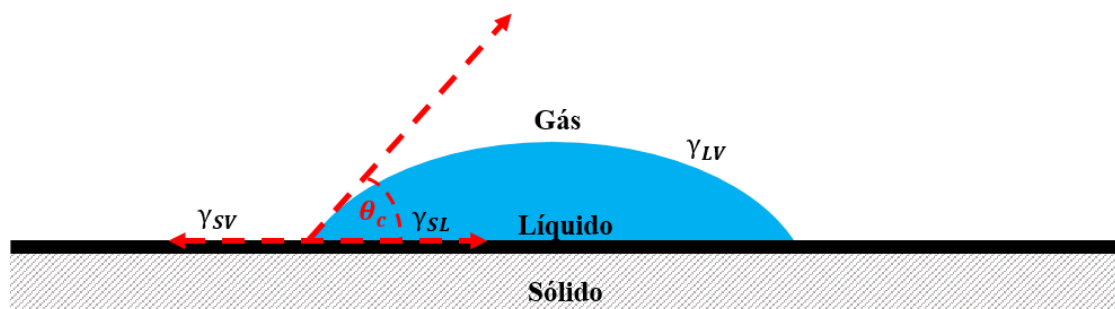


Figura 2.7 Gota de água numa superfície sólida ideal. (γ_{SV} – energia livre da interface sólido-vapor; γ_{SL} – energia de superfície da interface sólido-líquido; γ_{LV} – energia livre da interface líquido-vapor) (adaptado de [88]).

Quando o líquido utilizado no teste é a água, as superfícies normalmente são consideradas hidrófilas se os valores de ângulo de contacto forem inferiores a 90°. Por outro lado, valores de ângulo de contacto superiores a 90° representam superfícies hidrófobas [89]. No entanto, quando os materiais são utilizados em contacto com fluídos biológicos deve ser tido em consideração o papel biofísico da água. Neste enquadramento, o valor do ângulo de contacto que estabelece o limite entre hidrofiliidade e hidrofobicidade é de 65° [90]. Os principais fatores que influenciam o ângulo de contacto e, conseqüentemente, a molhabilidade de uma superfície são a composição química, a rugosidade e a existência de contaminação [89]. A energia de superfície pode ser calculada com recurso a diferentes métodos que utilizam os valores da tensão de superfície de pelo menos dois líquidos distintos [91].

Com intuito de determinar o ângulo de contacto estático dos materiais impressos, foi utilizado um equipamento de ângulo contacto OCA20 (Dataphysics Instruments GmbH, Germany) com o método de gotas sésseis à temperatura ambiente. Foram depositadas 5 gotas de água destilada (10 µL) em diferentes regiões de cada provete e o ângulo de contacto determinado após equilíbrio das interfaces sólido-líquido-vapor. Os resultados foram ajustados de acordo com modelo de *Laplace-Young* [92]. Para determinar energia de superfície dos materiais impressos, o ângulo de contacto foi determinado com gotas de 7µL de dois líquidos: a água destilada e a formamida (PA 99%). Após este procedimento, foi calculada a energia de superfície dos provetes (γ_s) como sendo a soma das respetivas componentes polar (γ_s^p) e dispersiva (γ_s^d). Estes valores foram determinados a partir dos ângulo de contacto estático (θ) dos dois líquidos e das suas componentes polar (γ_L^p) e dispersiva (γ_L^d). Seguidamente estão apresentadas as equações utilizadas (Equação (2.1) e (2.2)) [92].

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (2.1)$$

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_L^d\gamma_s^d} + 2\sqrt{\gamma_L^p\gamma_s^p} \quad (2.2)$$

2.4.4. Microscopia de Focagem Infinita

A microscopia de focagem infinita (do inglês “*infinite focus microscopy*” – IFM) é uma técnica não destrutiva que gera uma imagem 3D da topografia de uma amostra, com uma elevada profundidade de campo [93]. Esta técnica utiliza lentes com diversas resoluções e usa diferentes fontes de luz fornecendo informações topográficas a partir da variação do foco [93].

De modo a observar, com elevada resolução, a topografia da amostra e quantificar os parâmetros de rugosidade dos provetes resultantes da utilização de diferentes qualidades de impressão 3D foi utilizado um perfilómetro da Alicona, InfiniteFocusG4 equipado com um sistema de fixação das amostras.

3. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

O presente capítulo apresenta e discute os resultados experimentais da caracterização dos filamentos poliméricos e dos provetes impressos.

3.1. Caracterização dos Filamentos

3.1.1. Composição Química

Neste trabalho os filamentos foram utilizados tal como recebidos pelos fornecedores aos quais foram adquiridos. No entanto, informação referente a potenciais aditivos possivelmente utilizados durante o fabrico do filamento não é fornecida. Por este motivo, os filamentos foram analisados com recurso a FTIR de modo a identificar quais os grupos químicos funcionais presentes e verificar se os mesmos correspondiam ao expectável para cada polímero ou se a presença de aditivos alterava significativamente a composição química dos mesmos. A Figura 3.1 apresenta os espectros resultantes desta análise para os filamentos utilizados no presente trabalho.

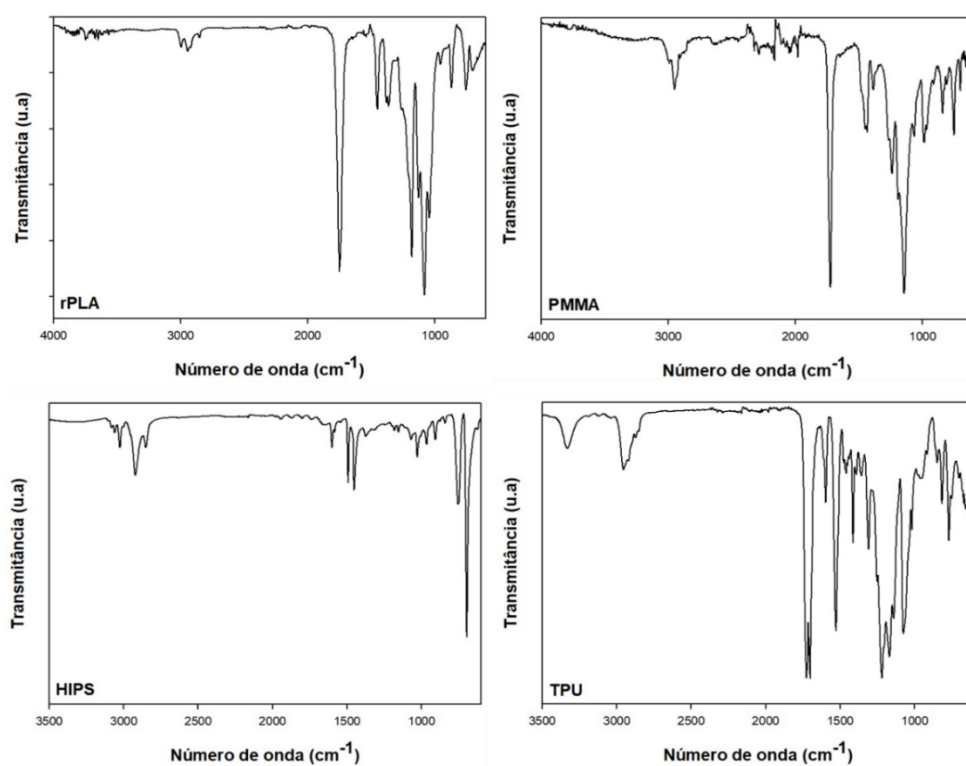


Figura 3.1. Espectro FTIR de filamentos poliméricos.

As principais bandas de vibração dos filamentos poliméricos estão identificadas na Tabela 3.1. A partir da análise dos resultados é possível constatar que os filamentos apresentam as bandas de vibração das ligações correspondentes aos grupos químicos funcionais característicos de cada um dos polímeros, não havendo diferenças significativas em relação ao reportado na literatura. Assim, pode ser assumido que a eventual presença de aditivos não influencia a composição química global de cada um dos materiais poliméricos estudados.

Tabela 3.1. Identificação das bandas nos espectros de FTIR dos filamentos de rPLA, PMMA, HIPS e TPU.

Banda (cm ⁻¹)	Identificação	Filamento	Ref.
3700 - 3500	O-H vibração de alongação	rPLA	[94]
3335	N-H vibração de alongação	TPU	[95]
3025	C-H vibração de alongação (aromático)	HIPS	[96]
2995	CH ₃ vibração de alongação	PMMA	[97]
2959-2870	CH ₂ vibração de alongação assimétrica e assimétrica	TPU	[95]
2950	CH ₂ vibração de alongação	PMMA	[97]
2945-1917	CH ₃ vibração de alongação	rPLA	[98]
2921-2851	CH ₂ vibração de alongação	HIPS	[96]
1751	C=O vibração de alongação	rPLA	[94]
1725-1701	C=O (da ligação uretana) vibração de alongação	TPU	[99]
1721	C=O vibração de alongação	PMMA	[97]
1601	C=C (do anel de benzeno) vibração de alongação	HIPS	[100]
1596	C-N (da ligação uretana) vibração de deformação	TPU	[101]
1528	N-H vibração de alongação	TPU	[95]
1492-1451	C-H (butadieno) vibração de alongação	HIPS	[96]
1308	C-N vibração de alongação	TPU	[102]
1243	C=O vibração de alongação	PMMA	[103]
1219	C-O-C vibração de alongação	TPU	[104]
1181	C-O-C vibração de alongação assimétrica	rPLA	[94]
1144	C-O-C vibração de alongação	PMMA	[97]
1128	-C-O- vibração de alongação	rPLA	[105]
1081	-C-O- (-O-C=O) vibração de alongação	rPLA	[105]
988	CH ₃ -O vibração de alongação	PMMA	[103]
965	C-H (grupos vinílicos) vibração de deformação	HIPS	[100]
956	C-CH ₃ vibração de alongação	rPLA	[94]
753-694	C-H vibração de deformação no anel de benzeno	HIPS	[96]

3.1.2. Caracterização Térmica

A estabilidade térmica dos filamentos poliméricos foi avaliada por TGA. As curvas termogravimétricas e respectivas derivadas (DTG) estão apresentadas na Figura 3.2.

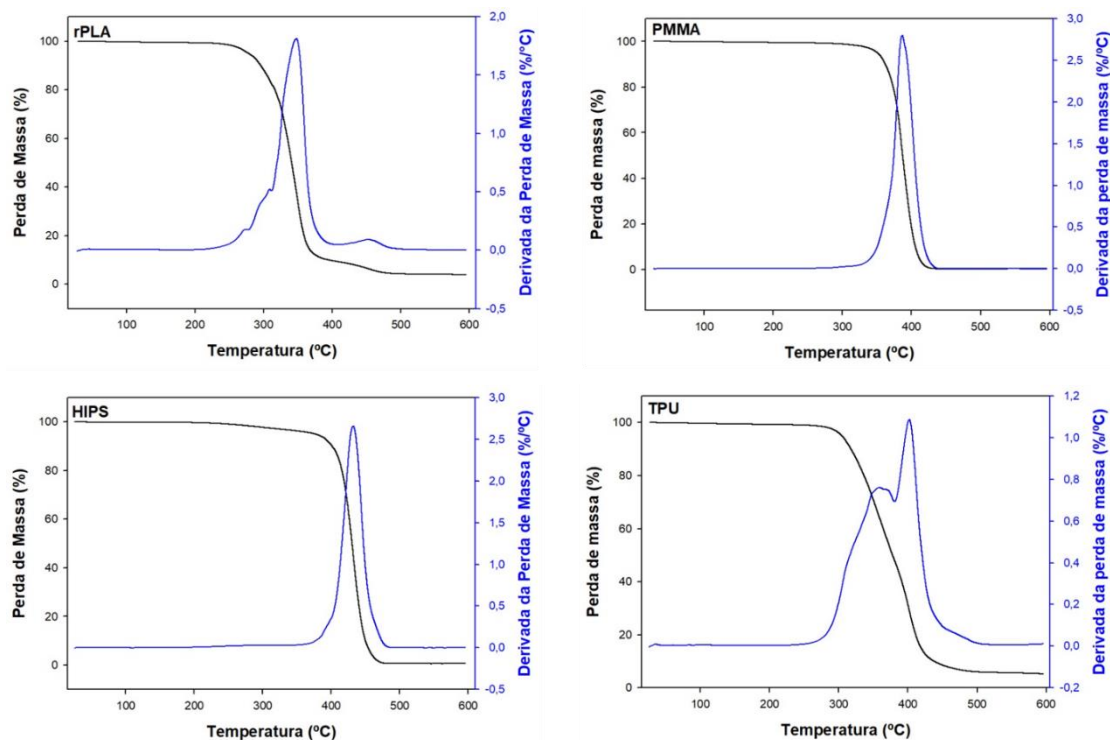


Figura 3.2. Curvas TGA/DTG dos filamentos poliméricos.

A decomposição do rPLA ocorre, maioritariamente, entre 250°C e 400°C, tal como reportado na literatura [106]. Contudo, a curva apresenta um segundo estágio de degradação, representado por um pequeno pico (410-470°C), que poderá corresponder a cadeias de PLA mais longas, derivadas do processo de reciclagem do PLA. Esta curva vem demonstrar que o processo de reciclagem mecânico dá origem a cissão de cadeias, originando uma distribuição de pesos moleculares médios muito alargada [107].

Por sua vez, a degradação do PMMA ocorre num único estágio de perda de massa cujo intervalo de temperaturas é entre 285°C e 440°C, como esperado [108]. No que concerne o filamento de HIPS, a sua degradação também seguiu o padrão já descrito na literatura, apresentando um único estágio de degradação cujo o intervalo de temperaturas varia entre 370 a 485°C [109].

Por último, a TPU apresenta dois estágios de perda de massa. O primeiro estágio ocorre entre 250 e 380° C e está associado à decomposição da ligação uretana [110]. O segundo estágio (380-540°C) corresponde à degradação das cadeias poliméricas de polioli presentes na estrutura química da TPU [110].

A Tabela 3.2 apresenta as temperaturas de interesse identificadas nas curvas TGA/DTG dos filamentos poliméricos.

Tabela 3.2. Temperaturas das curvas TGA/DTG.

Filamento	T _{on} (°C)	T _{5%} (°C)	T _{10%} (°C)	T _{p,1} (°C)	T _{p,2} (°C)
rPLA	313,6	277,7	295,8	347,5	
PMMA	370,8	350,5	362,2	386,6	
HIPS	411,9	376,9	401,4	432,1	
TPU	332,0	304,6	317,8	402,3	358,4

T_{on}: temperatura de início de perda de propriedades (*onset*); *T_{5%}*: Temperatura indica que o polímero perdeu 5% da sua massa total; *T_{10%}*: Temperatura indica que o polímero perdeu 10% da sua massa total; *T_p*: Temperatura de pico, na curva da DTG, para a qual a perda de massa tem um valor de velocidade máxima.

De acordo com os dados apresentados, é possível concluir que todos os materiais poliméricos são termicamente estáveis até aproximadamente 300°C. Por sua vez, o filamento de HIPS é o que apresenta maior estabilidade térmica, sendo resistente a temperaturas de, aproximadamente, 400°C. Apesar das temperaturas determinadas apresentarem pequenas diferenças em relação ao reportado na literatura, pode ser inferido que o processamento deste material em forma de filamento não teve uma influência significativa na estabilidade térmica dos polímeros.

Os eventos térmicos dos polímeros presentes nos filamentos foram estudados por DSC e as respectivas curvas de fluxo de calor encontram-se representadas na Figura 3.3.

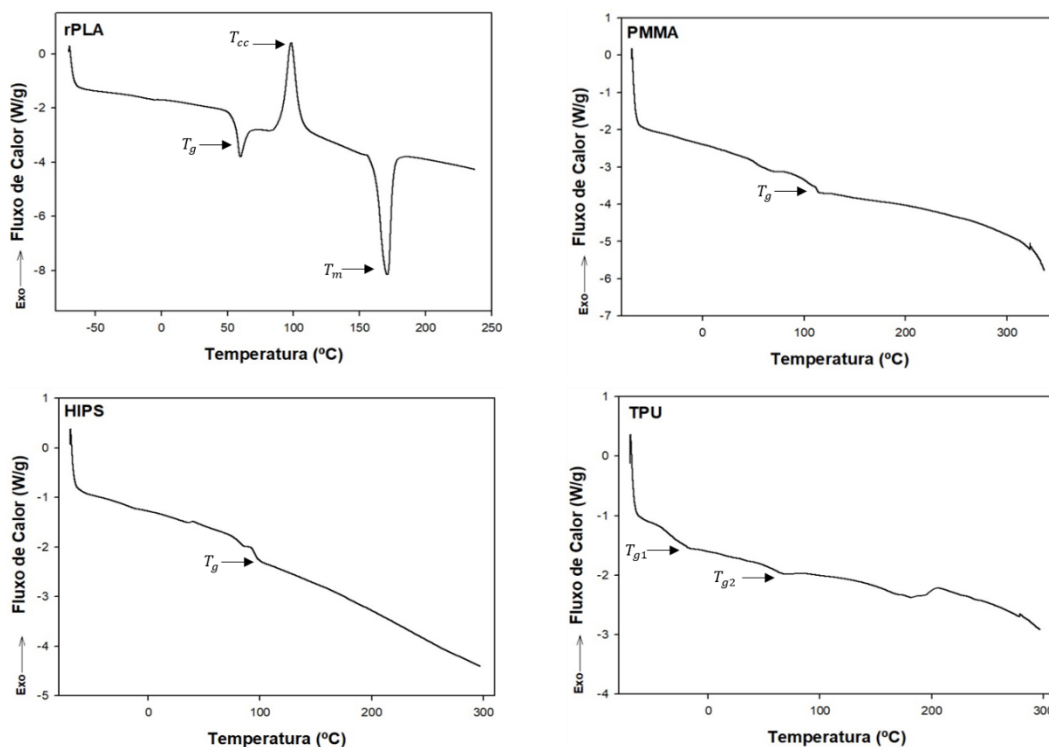


Figura 3.3. Curvas de fluxo de calor dos filamentos poliméricos.

A Tabela 3.3 apresenta as temperaturas ao qual ocorrem os eventos térmicos identificados.

Tabela 3.3. Temperaturas as quais ocorrem os eventos térmicos nas curvas de DSC dos filamentos poliméricos.

Filamento	T_g (°C)	T_m (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_m (J/g)
rPLA	59,44	171,04	98,28	28,35
PMMA	113,50			
HIPS	99,03			
TPU	-21,37 66,85			

T_g : temperatura de transição vítrea; T_m : temperatura de fusão, T_{cc} : temperatura de cristalização a frio; ΔH_m : variação da entalpia de fusão.

O filamento de rPLA apresenta três eventos térmicos, a saber, transição vítrea, cristalização a frio e fusão. O valor determinado para a variação entalpia de cristalização a frio (ΔH_{cc}) de 20,26 J/g. A percentagem de cristalinidade deste filamento pode ser determinada a partir da Equação (3.1) [111]:

$$\chi(\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_{\infty}} \times 100 \quad (3.1)$$

Sabendo que a variação da entalpia de fusão para o PLA assumindo um grau de cristalinidade de 100% (ΔH_{∞}) é de 93 J.g^{-1} , a percentagem de cristalinidade (χ) determinada para o filamento de rPLA é de 8,70% [112].

Para os filamentos de PMMA e HIPS foi identificado um único evento térmico correspondente à transição vítrea que ocorre no intervalo de temperaturas já descrito na literatura [113,114].

A TPU apresenta duas temperaturas de transição vítrea. De acordo com literatura, estes eventos térmicos podem estar associados à distribuição de segmentos comumente encontrados nestes materiais. Assim, as cadeias poliméricas estão divididas em segmentos macios (*soft segments*) de poli-ol-diisocianatos em cadeias longas (T_{g1}) e por segmentos duros (*hard segments*) formados nas fronteiras entre diisocianatos e cadeias de poli-ol de pequena dimensão (T_{g2}) [71].

3.1.3. Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos filamentos foram avaliadas com recurso a ensaios de tração. Para os filamentos de rPLA, PMMA e HIPS foram realizados 5 testes até à rotura. O ensaio com o filamento de TPU foi interrompido quando a carga máxima atingiu 20N devido ao seu comportamento extremamente dúctil. A Tabela 3.4 apresenta os valores das propriedades mecânicas dos filamentos, calculadas a partir das curvas força vs. deslocamento.

Tabela 3.4. Propriedades mecânicas dos filamentos poliméricos.

Filamento	P (N)	σ (MPa)	ϵ (%)
rPLA	83 ± 14	35 ± 6	20 ± 22
PMMA	82 ± 7	34 ± 3	10 ± 3
HIPS	15 ± 2	5 ± 1	38 ± 6
TPU	20 ± 0	$8 \pm 0^*$	$266 \pm 17^*$

P – Carga máxima aplicada; **σ** – Resistência à tração do filamento; **ϵ** – Deformação à rotura; *valor à carga de 20N;

Os resultados evidenciam que o filamento rPLA tem uma resistência à tração semelhante à do PMMA. No entanto, para valores de carga iguais, o PMMA apresenta deformação inferior. Por sua vez, a resistência à tração do HIPS é inferior em comparação com o rPLA e o PMMA. Contudo, os resultados referentes ao rPLA apresentam maior

dispersão de resultados o que pode ser associado ao processo de reciclagem e eventual distribuição alargada de pesos moleculares, sugerida anteriormente pelo TGA. Comparando os filamentos testados até à rotura, o filamento de HIPS é o que apresenta maior percentagem de deformação e menor resistência à tração.

Como o ensaio com o filamento de TPU não foi realizado até à rotura, devido à sua elevada deformação, as propriedades mecânicas dos filamentos não podem ser comparadas diretamente com os outros polímeros. Para uma carga de 20 N, a deformação máxima foi de $266 \pm 17(\%)$. Este resultado está de acordo com o esperado, visto que, este material tem elevada flexibilidade o que significa que, quando solicitado à tração, para cargas muito baixas apresenta valores de deformação bastante elevados. Apresenta um comportamento típico de um elastómero, apesar de na literatura esta classificação ser sujeita a controvérsia.

3.2. Caracterização dos Materiais após Impressão

3.2.1. Propriedades Mecânicas

3.2.1.1. Ensaio de Flexão em 3 Pontos

Com o objetivo de determinar a tensão de flexão máxima e o módulo de elasticidade à flexão, os provetes impressos foram ensaiados com recurso ao ensaio de flexão em 3 pontos. No presente trabalho foi considerada a influência da qualidade de impressão e das espessuras dos provetes nas propriedades mencionadas anteriormente. Para tal, foram comparadas as diferenças entre as duas alturas de camada com a mesma espessura (LQ e NQ em provetes de 2 mm e LQ e NQ em provetes de 4 mm) e as duas espessuras com a mesma altura de camada (provetes impressos com LQ de 2 e 4 mm e provetes impressos com NQ de 2 e 4 mm).

O valor máximo da tensão de flexão (σ) na secção transversal foi calculado usando o valor máximo da carga (P), o valor da espessura do provete (h), o valor da largura do provete (b) e valor da distância entre apoios (L) (Equação (3.2))[81].

$$\sigma = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (3.2)$$

A Figura 3.4. demonstra as curvas representativas da variação da tensão de flexão em função do deslocamento.

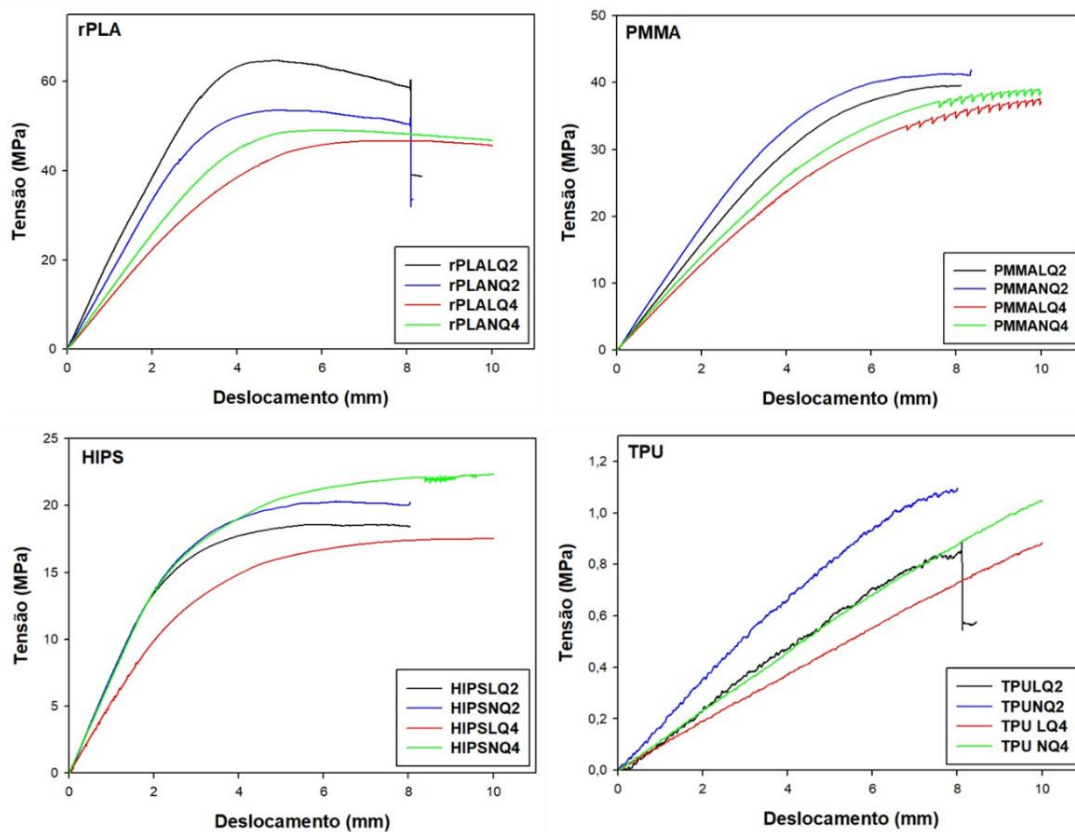


Figura 3.4. Curvas representativas da variação da tensão de flexão das amostras impressas em função do deslocamento.

No que concerne ao módulo de elasticidade à flexão (E), este foi calculado considerando o segmento linear inicial das curvas de flexão e o respetivo declive (Equação (3.3)) [81].

$$E = \frac{\Delta PL^3}{48\Delta\mu I} \quad (3.3)$$

onde ΔP (N) é o intervalo da carga aplicada no segmento linear, $\Delta\mu$ o deslocamento no segmento linear e I o momento de inércia. De referir ainda que, quanto mais elevado for o valor de E mais rígido será o material [81]. De acordo com Cummins et al. a rigidez é uma das propriedades do material a considerar aquando do fabrico de protetores bucais, uma vez que, um material mais rígido tem maior probabilidade de redistribuir as tensões resultantes do impacto e, conseqüentemente, reduzir as tensões no complexo dente – osso [42]. Neste sentido, os valores de σ e E foram determinados tanto para cada material bem como para as diferentes qualidades de impressão (altura da camada de 0,02mm (LQ) ou 0,01mm (NQ)) e espessuras dos provetes, estando os resultados apresentados na Figura 3.5 e Figura 3.6..

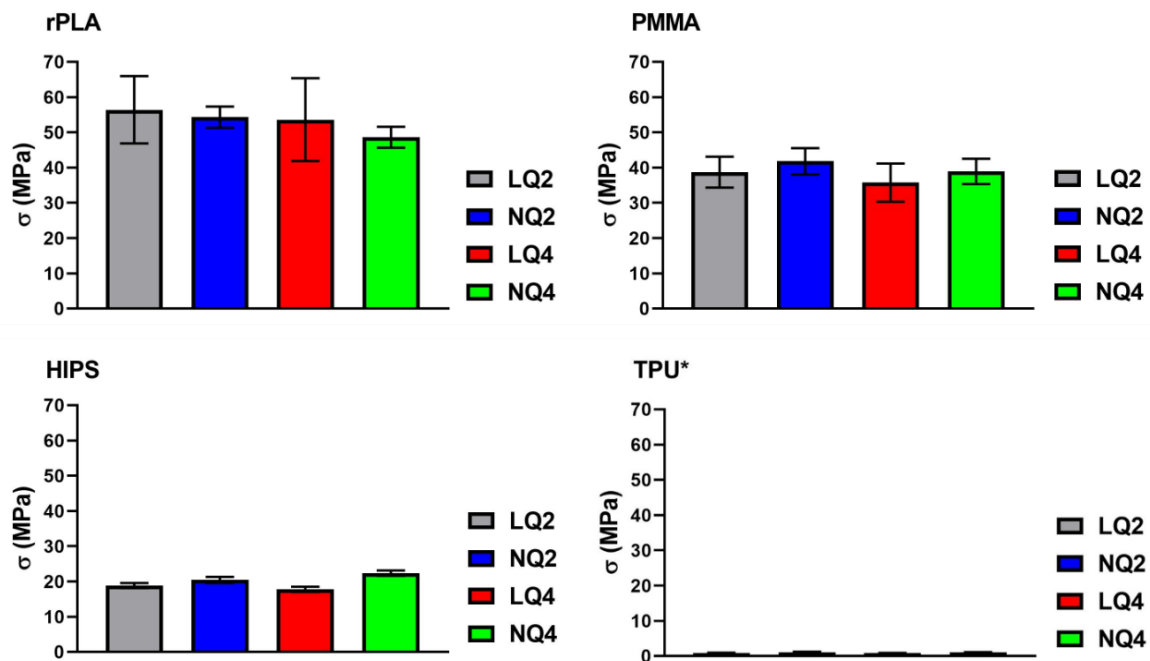


Figura 3.5. Valor máximo da tensão de flexão dos provetes impressos (TPU*: Valor da tensão no final do ensaio). Os valores estão apresentados como média \pm desvio padrão.

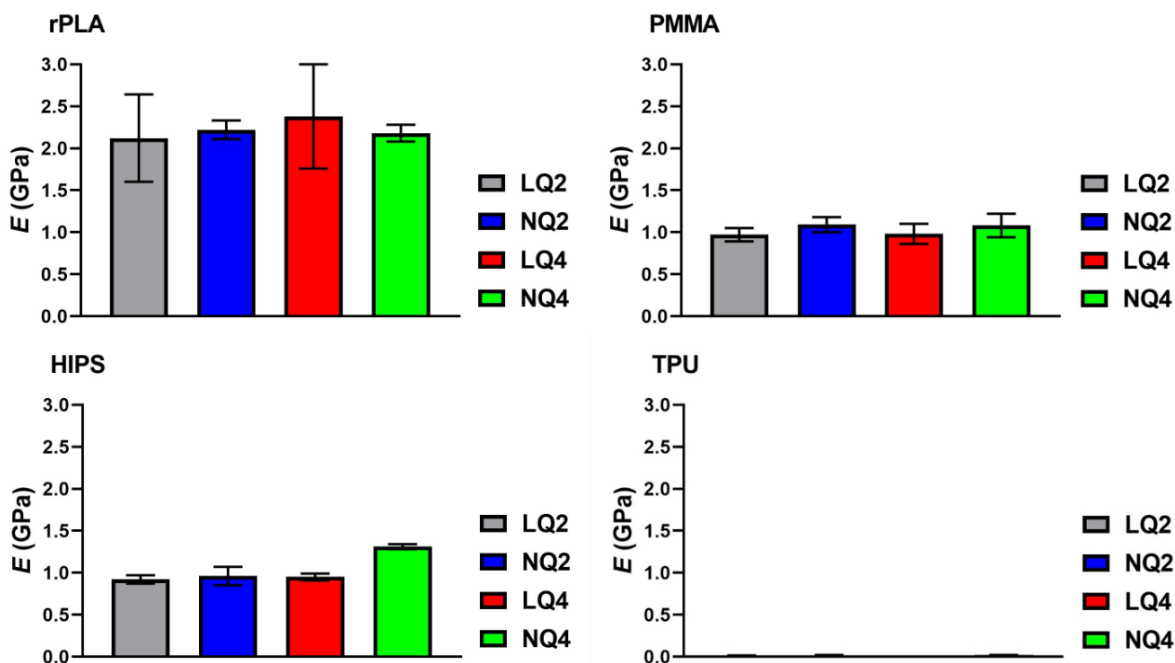


Figura 3.6. Módulo de elasticidade à flexão dos provetes impressos. Os valores estão apresentados como média \pm desvio padrão.

Dos materiais usados no presente trabalho, o rPLA é o mais utilizado em impressão 3D. Quando comparado com a literatura, o intervalo de valores máximos de tensão de flexão das amostras de rPLA não é muito diferente [107]. Ao contrário do observado nos provetes de HIPS e PMMA, há uma ligeira diminuição da tensão de flexão máxima com a diminuição da altura da camada, isto é, para ambas as espessuras, os provetes

impressos com LQ têm um valor máximo de tensão de flexão superior aos impressos com NQ. Este dado pode ser explicado pelo facto de o processo de reciclagem afetar as propriedades mecânicas do material e, deste modo, o rPLA não demonstrar o mesmo comportamento quando comparado com os restantes polímeros [107]. No que concerne ao módulo de elasticidade à flexão, o valor médio não varia significativamente com a variação da qualidade de impressão e espessura do provete. Apesar do rPLA ter valores superiores de σ e E , este material não é o mais adequado para fabricar protetores bucais devido à influência que o processo de reciclagem tem na variabilidade das propriedades mecânicas.

No caso dos provetes de PMMA é possível inferir que os valores máximos de tensão de flexão e de módulo de elasticidade à flexão aumentam para os provetes impressos com NQ. Os provetes de NQ são constituídos por um maior número de camadas o que pode gerar uma maior coesão entre elas e, conseqüentemente, dar origem a provetes com maior rigidez e resistência [115]. No que diz respeito às diferenças entre espessuras, é demonstrado que a tensão de flexão máxima é ligeiramente inferior nos provetes de 4 mm. Quanto ao módulo de elasticidade à flexão não se verificam diferenças consideráveis entre as duas espessuras. De acordo com os dados apresentados, é possível inferir que um protetor bucal impresso com uma espessura de 2 mm e uma altura de camada de 0,1 mm (NQ) é suficiente para conferir a rigidez necessária de modo a permitir uma boa redistribuição das tensões resultantes do impacto.

Nos provetes de HIPS, a tensão de flexão máxima aumentou com diminuição da altura da camada. Esta diferença entre LQ e NQ é mais acentuada nos provetes de 4 mm, sendo que o aumento foi de 21%. O mesmo fenómeno acontece em relação ao módulo de elasticidade à flexão que é superior nos provetes impressos com NQ, particularmente, nas amostras com 4 mm. Quando comparadas as duas espessuras, é possível inferir que a diferença mais acentuada é no valor médio do módulo de elasticidade à flexão, nomeadamente, entre os provetes NQ de 2 mm e os provetes NQ de 4 mm. Considerando estes resultados, seria aconselhada uma espessura de 4 mm e uma altura de camada de 0,1 mm (NQ) para imprimir um protetor bucal, dado que, as amostras com estas características apresentaram um valor de módulo superior e, conseqüentemente, têm maior rigidez. Contudo, a espessura iria prejudicar o conforto do atleta. Ao comparar os valores de E do PMMA e do HIPS, para as espessuras de 2 mm, estes são semelhantes, pelo que se pode assumir a possibilidade de imprimir um bucal com uma espessura de 2 mm e altura de camada de 0,1 mm.

O ensaio de flexão com os provetes de TPU não permitiu o cálculo da tensão de flexão máxima, sendo que, apenas é apresentado o valor de tensão no final do ensaio. Contudo, é possível observar que o módulo de elasticidade à flexão da TPU é o mais baixo quando comparado com os restantes materiais de acordo com o que já foi reportado na literatura [116]. Na Tabela B.1 do Apêndice B é possível observar os valores adquiridos no ensaio de flexão em 3 pontos dos provetes impressos de TPU. Apesar de ser pouco significativo, os resultados mostram que os provetes impressos com NQ têm maior rigidez do que os impressos com LQ. Relativamente às diferenças entre as duas espessuras o valor do módulo de elasticidade à flexão não variou consideravelmente. Apesar de a TPU ter valores de E inferiores aos restantes materiais, seria aconselhado imprimir protetores bucais com 2 mm de espessura e 0,1 mm de altura de camada, dado que pode conferir proteção sem causar desconforto.

De acordo com Gould et al. o material base de um protetor bucal não deve ser muito macio nem muito rígido pois, para haver uma máxima proteção e absorção da energia de choque, é necessário redistribuir as tensões por uma maior área para reduzir a concentração da força num único local [19]. Como tal, o PMMA e o HIPS parecem ser os potenciais candidatos para o fabrico de protetores bucais. Estes materiais têm uma rigidez superior à da TPU e há estudos que indicam que possam ter uma rigidez superior ao EVA [42]. Além disso, têm uma menor rigidez que o rPLA. A caracterização indica que uma espessura de 2 mm aquando da impressão destes materiais possa ser suficiente para redistribuir as tensões resultantes do impacto. No entanto, este dado terá que ser confirmado com os resultados do ensaio de impacto transversal, descritos na secção seguinte, a fim de avaliar se a proporção entre as quantidades de energia absorvida e dissipada é suficiente.

3.2.1.2. Ensaio de resistência Impacto

De acordo com a ASTM F697-16 e a ADA, os protetores bucais devem ser fabricados com materiais resilientes de modo a prevenir possíveis lesões nos dentes e estruturas circundantes [17]. Estas entidades acrescentam ainda que o protetor bucal deve absorver, dissipar e distribuir a energia resultante do impacto durante a atividade física [117]. Para avaliar a adequação dos materiais selecionados foram realizados ensaios de impacto transversal aos provetes impressos com diferentes alturas de camada e espessuras. Por sua vez, também foram ensaiadas amostras controlo obtidas a partir de placas maciças de EVA. Na presente dissertação foram estudadas as diferenças entre as duas alturas de camada com

a mesma espessura (LQ e NQ em provetes de 2 mm e LQ e NQ em provetes de 4 mm) e as duas espessuras com a mesma altura de camada (provetes impressos com LQ de 2 e 4 mm e provetes impressos com NQ de 2 e 4 mm).

A Figura 3.7 apresenta os valores médios da resiliência durante o ensaio de impacto transversal para cada material, qualidade e espessura. A Figura 3.8 apresenta os valores médios da energia absorvida pelas amostras durante o impacto.

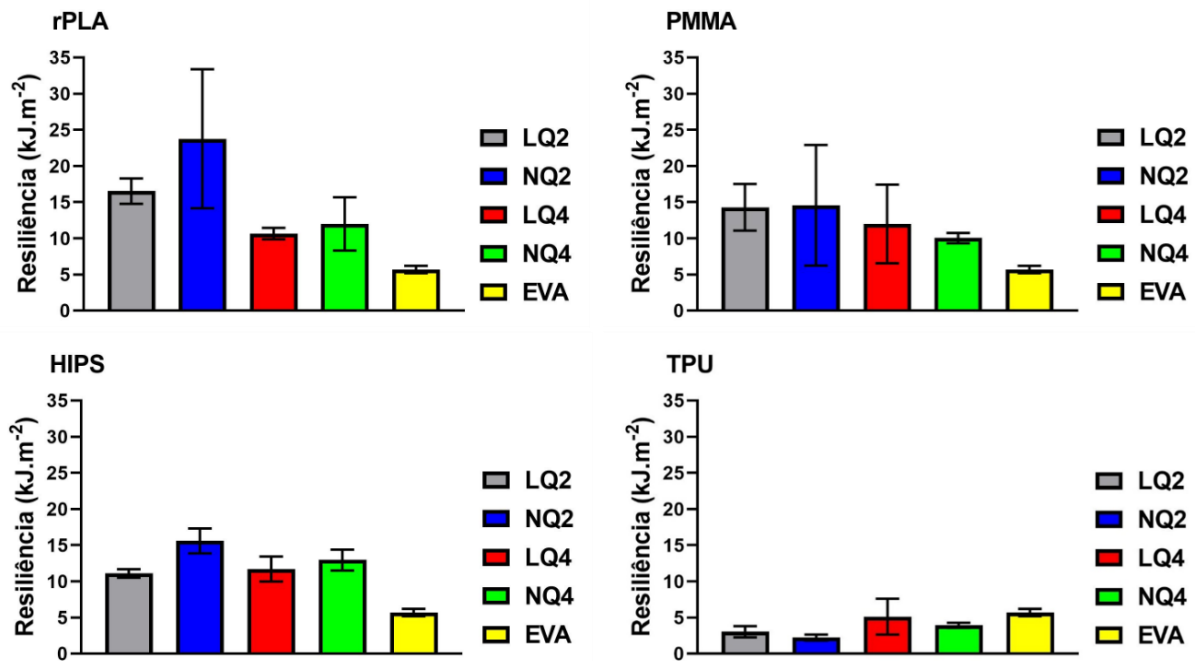


Figura 3.7. Valores médios da resiliência dos provetes sujeitos a impacto transversal. Os valores estão apresentados como média \pm desvio padrão.

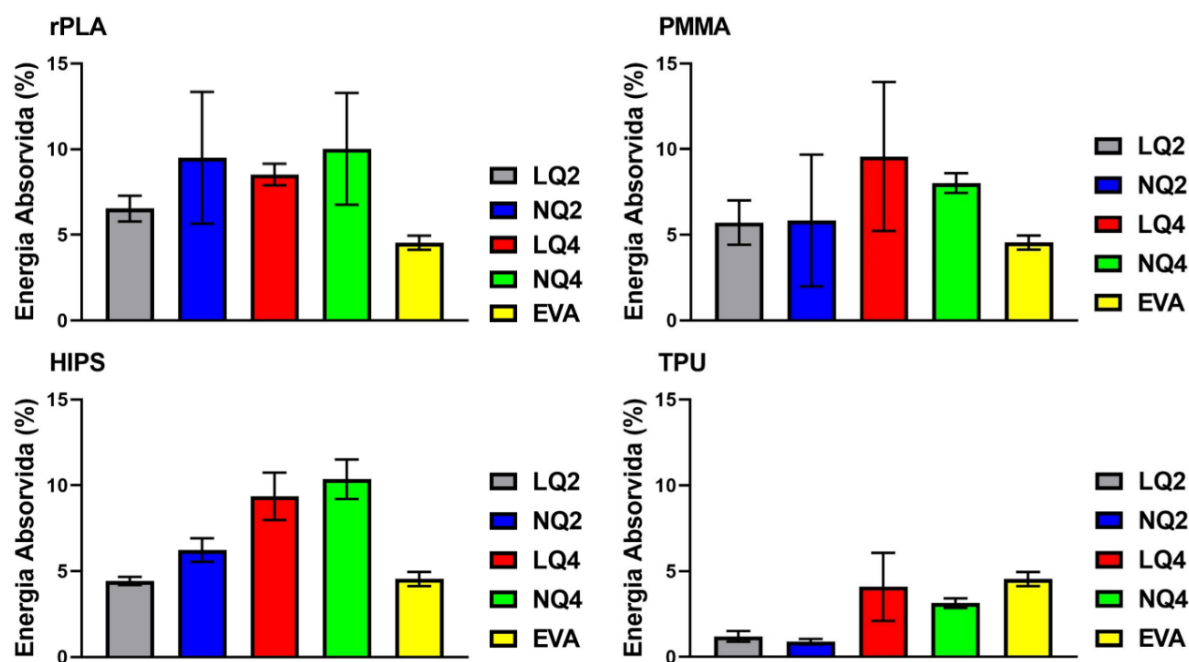


Figura 3.8. Valores médios da energia absorvida pelos provetes sujeitos a impacto transversal. Os valores estão apresentados como média \pm desvio padrão.

No caso do rPLA, os valores médios da resiliência e da energia absorvida são superiores nos provetes impressos com NQ. Quanto às diferenças entre espessuras, os provetes de 4 mm demonstram ser menos resilientes que os provetes de 2 mm, havendo uma diminuição no valor médio da resiliência de 35% (LQ) e 50% (NQ). Para além disso, o valor médio da energia absorvida é superior nos provetes de 4 mm, o que indica que a energia dissipada pelo material é menor, confirmando assim o resultado da resiliência. Apesar de não ser visível (Apêndice D), o dano para estes provetes pode ser maior do que nos provetes de 2 mm, uma vez que, quanto mais elevada for a percentagem de energia absorvida pelo provete, numa área muito restrita, maior será o dano (Apêndice D). Comparando com as amostras controlo (EVA), o rPLA demonstra ser mais resiliente, no entanto, a percentagem de energia absorvida também é superior sugerindo que o rPLA poderá dissipar uma menor quantidade de energia proveniente do impacto. Este pode ser o motivo que está na origem de todos os provetes de rPLA terem fraturado por completo após o ensaio de impacto.

A diminuição da altura da camada não teve uma influência significativa nos provetes de PMMA, apesar da ligeira diminuição dos valores registados para os provetes de 4 mm de espessura. No que concerne à espessura, os provetes de 4 mm demonstraram ser menos resilientes que os de 2 mm. Este dado está de acordo com o valor médio da percentagem de energia absorvida que indica que possa haver maior quantidade de energia dissipada nas amostras com menor espessura. Ao contrário do esperado, o dano provocado

nos provetes de 2 mm parece ser maior do que nos provetes de 4 mm, uma vez que algumas amostras fraturam completamente. Após observação à lupa foi possível perceber a delaminação nas amostras impressas em PMMA (Apêndice D). Deste modo o resultado aparentemente contraditório de maior energia dissipada dar origem à fratura do material, pode estar relacionado com a coesão entre camadas. Com efeito o PMMA é o polímero que foi processado a uma temperatura que correspondeu ao menor ΔT entre T_g e a temperatura de impressão. Tal implica um menor estado de fluidez, maior viscosidade e, conseqüentemente, menor área de contacto e menor coesão entre camadas adjacentes do polímero.

Nos provetes de HIPS o valor médio da resiliência aumenta com diminuição da altura da camada (NQ), sendo que, este aumento é mais acentuado (29%) nos provetes de 2 mm. Em relação às diferenças entre espessuras, os provetes de HIPS de 2 mm têm um valor médio de resiliência superior aos provetes com uma espessura mais elevada, especialmente, naqueles impressos com NQ. Este resultado é corroborado pelo valor médio da percentagem de energia absorvida que indica que os provetes de 2 mm são capazes de dissipar uma maior quantidade de energia proveniente do impacto. Quando observados os danos nos provetes, a espessura de 4 mm induz um maior dano, o que é coerente com o referido anteriormente (Apêndice D).

No que diz respeito aos parâmetros de impressão dos provetes de TPU é possível inferir que a diminuição da altura da camada origina provetes menos resilientes. Tendo em consideração a espessura, provetes de 4 mm demonstraram valores médios de resiliência e energia absorvida superiores às amostras de 2 mm. Foi observado que os provetes de TPU, independentemente da qualidade e da espessura, não quebraram. A ausência de fratura na TPU pode ser devida ao seu carácter elástico, como demonstrado no ensaio de tração de filamentos. Nos provetes de 4mm, tanto o valor médio da resiliência como a percentagem de energia absorvida não diferem muito dos valores adquiridos para o EVA. Este dado é coerente com o que já foi reportado na literatura no que diz respeito à absorção da energia de impacto [13]. Comparativamente com os restantes materiais, a percentagem de energia absorvida pelos provetes de TPU é baixa, indicando que este material possa dissipar uma maior quantidade de energia.

Através da análise dos resultados é possível observar que a capacidade de o material responder à solicitação por impacto varia com os parâmetros de impressão, nomeadamente a altura da camada, e com a espessura final do provete. Para um martelo com

energia de 5J, o rPLA, o PMMA e o HIPS apresentaram valores médios de resiliência superiores à da TPU e do EVA e, como tal, demonstram ter uma maior capacidade resistir ao impacto (Apêndice E). No entanto, o impacto provocou danos nos provetes, principalmente, nos de rPLA e de PMMA. Outra característica a ter em consideração é a percentagem de energia absorvida pelas amostras quando comparadas com o EVA. Os resultados permitem inferir quais os materiais que dissipam uma quantidade de energia semelhante e que, neste caso, são o HIPS de 2 mm, o PMMA de 2 mm e a TPU de 4 mm. Logo, é possível concluir que é viável imprimir um protetor bucal de HIPS ou PMMA com uma espessura de 2 mm e altura de camada de 0,1 mm (NQ) que combina uma menor espessura final com o necessário desempenho mecânico.

No entanto, continua a ser necessário encontrar soluções que minimizem o dano causado aquando o impacto. Uma possível solução será combinar a resiliência com a absorção e dissipação de energia e com a minimização de dano, utilizando dois materiais diferentes para a produção dos protetores bucais. Vários autores já demonstraram que ao misturar um polímero com características semelhantes às da TPU e um polímero mais rígido, é possível aumentar a tenacidade do provete final [118]. Além disso, Cummins et al. sugerem no seu estudo que o ideal seria projetar um protetor bucal com um material capaz de combinar a absorção da energia mecânica com a rigidez, de modo a conferir o máximo de proteção a diferentes tipos de impactos e colisões [42]. Tendo em conta que o rPLA é reciclado e as suas propriedades mecânicas podem ficar comprometidas devido ao processo de reciclagem, o ideal seria testar a combinação da TPU com o HIPS ou o PMMA.

3.2.2. Caracterização da Superfície

Na caracterização da superfície apenas foi avaliada a influência dos parâmetros de impressão.

3.2.2.1. Topografia

A topografia da superfície dos provetes impressos foi analisada por microscopia de focagem infinita (IFM). Esta técnica permitiu ainda determinar os parâmetros de rugosidade superficial dos provetes impressos. A Figura 3.9 mostra imagens representativas da topografia das superfícies dos provetes impressos com as diferentes qualidades de impressão.

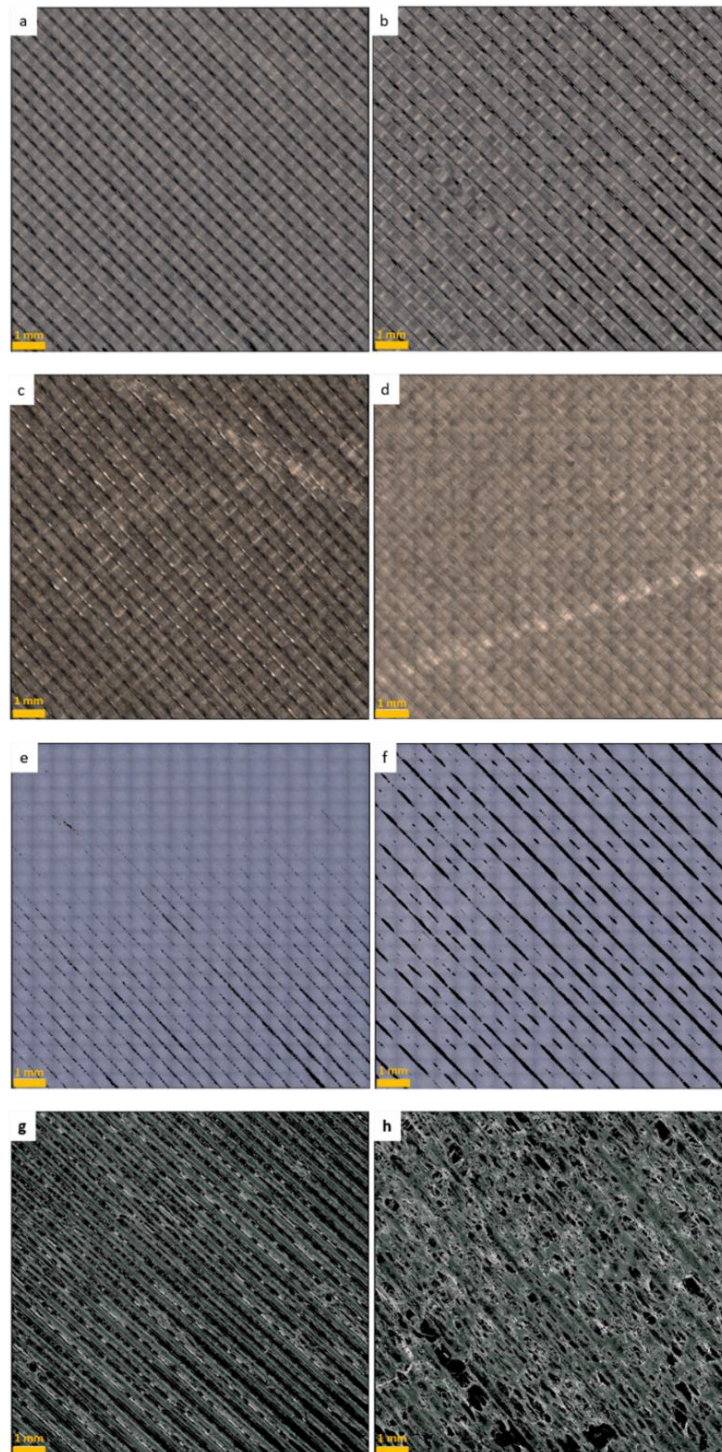


Figura 3.9. Topografia dos provetes impressos: a) rPLA LQ; b) rPLA NQ; c) PMMA LQ; d) PMMA NQ; e) HIPS LQ; f) HIPS NQ; g) TPU LQ; h) TPU NQ.

Através desta técnica foi também possível calcular o fator r que é definido como a razão entre a área superficial verdadeira e área superficial projetada (Equação (3.4)).

$$r = \frac{\text{área superficial verdadeira}}{\text{área superficial projetada}} > 1 \quad (3.4)$$

A Tabela 3.5 apresenta os parâmetros de rugosidade da superfície dos materiais impressos, a saber: rugosidade média da superfície (S_a) e a rugosidade média quadrática da superfície (S_q) e o parâmetro r .

Tabela 3.5. Parâmetros de rugosidade dos provetes impressos

Materiais	Qualidade	S_a (μm)	S_q (μm)	Parâmetro r
rPLA	LQ	11,7	15,1	1,061
	NQ	11,2	18,0	1,094
PMMA	LQ	10,0	13,5	1,100
	NQ	20,4	26,2	1,014
HIPS	LQ	7,8	10,3	1,067
	NQ	7,9	10,2	1,072
TPU	LQ	38,2	48,9	1,681
	NQ	22,1	31,8	1,737

De acordo com os resultados apresentados, a TPU é o material que apresenta o maior valor de rugosidade média, sendo que, também é possível observar na imagem topográfica que a superfície do TPU é mais rugosa que as restantes. Para além disso, a superfície do HIPS é a que possui menor valor médio de rugosidade. Em relação aos parâmetros de impressão, é possível inferir que no caso do rPLA e do HIPS não há uma diferença considerável. Em relação ao PMMA, é visível que os parâmetros de impressão influenciam a rugosidade da superfície do PMMA, uma vez que, nos provetes impressos com NQ o valor de rugosidade média aumenta para o dobro. A diminuição da altura da camada também influencia a topografia do TPU, uma vez que, os provetes impressos com LQ têm um valor superior de rugosidade média.

3.2.2.2. Ângulo de Contacto

O ângulo de contacto estático entre a superfície dos provetes impressos e uma gota de água permite inferir se a superfície do biomaterial é hidrófila ($\leq 65^\circ$) ou hidrófoba ($\geq 65^\circ$) [90]. O modelo de Wenzel descreve que há uma relação entre a rugosidade da

superfície e a molhabilidade desta. Como tal, é possível inferir que a rugosidade afetará o ângulo de contacto e a energia de superfície [119]. Deste modo, é necessário corrigir os ângulos de contacto considerando o fator r . Após correção foram esses os valores considerados para o cálculo da energia de superfície.

Como referido anteriormente, foram utilizados dois líquidos, sendo que, os valores médios dos ângulos de contacto (θ) estão apresentados na Tabela 3.6. Na mesma tabela são apresentados os valores do ângulos de contacto aparente (θ^*) determinados com recurso ao parâmetro r e à Equação (3.5). [119]:

$$\cos\theta^* = r \times \cos\theta \quad (3.5)$$

Tabela 3.6. Valores médios e respetivo desvio padrão dos ângulos de contacto estáticos determinados nas superfícies dos provetes impressos.

Material	Qualidade	Água destilada		Formamida	
		θ (°)	θ^* (°)	θ (°)	θ^* (°)
rPLA	LQ	89±4	89	63±7	61
	NQ	88±2	88	62±4	59
PMMA	LQ	89±6	89	71±6	69
	NQ	82±6	82	62±4	62
HIPS	LQ	99±10	100	77±3	76
	NQ	93±3	93	75±6	74
TPU	LQ	105±4	116	87±5	85
	NQ	98±6	104	82±7	76

Todas as superfícies que foram caracterizadas demonstraram um carácter hidrófobo. De acordo com os valores de ângulo de contacto apresentados, é possível concluir que a superfície dos impressos com NQ é menos hidrófoba do que a superfície dos provetes impressos com LQ. Comparando os materiais em estudo, a superfície da TPU, tal como esperado, é a que apresenta o carácter hidrófobo mais acentuado.

3.2.2.3. Energia de Superfície

De modo a prever qual será a reatividade da superfície dos provetes impressos foi calculada a energia de superfície (γ_s), como sendo a soma das respetivas componentes

polar (γ_S^p) e dispersiva (γ_S^d). Os valores de tensão superficial dos líquidos (γ_L) e respetivas componentes polar (γ_L^p) e dispersiva (γ_L^d), estão apresentadas na Tabela 3.7 [120].

Tabela 3.7. Tensão Superficial dos líquidos utilizados na determinação dos ângulos de contacto.

Material	γ_L ($mJ \cdot m^{-2}$)	γ_L^p ($mJ \cdot m^{-2}$)	γ_L^d ($mJ \cdot m^{-2}$)
Água destilada	72,8	51,0	21,8
Formamida	58,2	18,7	39,5

A Tabela 3.8 apresenta os valores de γ_S , γ_S^p e γ_S^d tanto dos materiais como da correspondente qualidade de impressão.

Tabela 3.8. Energia de superfície e respetivas componentes polar e dispersiva.

Material	Qualidade	γ_S ($mJ \cdot m^{-2}$)	γ_S^p ($mJ \cdot m^{-2}$)	γ_S^d ($mJ \cdot m^{-2}$)
rPLA	LQ	37,8	1,6	36,2
	NQ	39,5	1,6	37,9
PMMA	LQ	28,3	3,8	24,5
	NQ	32,2	6,1	26,1
HIPS	LQ	27,6	0,7	26,9
	NQ	25,1	3,1	22,0
TPU	LQ	31,6	0,6	31,0
	NQ	31,6	0,03	31,6

A energia de superfície de um material constitui uma ferramenta importante para perceber qual será o seu comportamento quando exposto a fluidos corporais [90]. Os valores apresentados são baixos, o que vai encontro com o que está reportado na literatura em relação à energia de superfície dos polímeros [121]. Tendo em conta os parâmetros de impressão, os valores de energia de superfície variam ligeiramente, com a exceção da TPU. No caso do rPLA e do PMMA é observado um aumento da energia de superfície para os provetes impressos com NQ. Em contrapartida, a diminuição da altura da camada nos provetes de HIPS conduz a uma menor energia de superfície. Logo, a superfície dos provetes de HIPS não irá reagir tão facilmente com o meio envolvente, particularmente, a superfície dos

provetes impressos com NQ. Estes dados indicam que estes materiais são pouco reativos para com os fluidos biológicos, podendo ser aconselhado o seu uso em protetores bucais. Outra característica a avaliar é a influencia das componentes polar e dispersiva. Vários autores referem que quanto maior for o valor da componente polar maior será a reatividade com a água [90]. No caso dos materiais apresentados, o valor da componente polar é muito inferior ao valor da componente dispersiva, confirmando que as superfícies poliméricas analisadas têm pouca probabilidade de reagir com os fluídos presentes na boca do atleta. A baixa reatividade, associada a uma baixa componente polar e a um carácter hidrófobo pode minimizar o crescimento bacteriano na superfície dos dispositivos a produzir a partir dos polímeros em estudo.

Considerando as caracterizações de superfície efetuadas no presente trabalho, o HIPS e o PMMA são os materiais que apresentam um maior potencial para aplicar em protetores bucais. No entanto, e de acordo com o anteriormente explicado, o melhor resultado poderá ser obtido pela conjugação destes polímeros com a TPU. Adicionalmente, são necessários testes *in vitro* com saliva artificial para validar as hipóteses sugeridas pelos resultados.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Seguidamente, são apresentadas tanto as conclusões retiradas da análise e discussão dos resultados como são propostas algumas linhas de investigação que seriam interessantes para o futuro, a fim de complementar os dados da presente dissertação que, deve ser lembrado, é o passo inicial nesta área de investigação.

Conclusões

O objetivo deste trabalho era aferir da possibilidade de utilizar a técnica de impressão 3D para fabricar protetores bucais. Simultaneamente foi estudada a hipótese de utilizar materiais poliméricos distintos dos normalmente usados, EVA e poliolefinas. Para tal foram impressos provetes com quatro materiais poliméricos diferentes (rPLA, PMMA, HIPS e TPU), nos quais se estudou a influência dos parâmetros de impressão (LQ e NQ) e da espessura final do provete (2 mm e 4 mm). Foi aferida a influência destes parâmetros nas propriedades/características. As principais conclusões do trabalho desenvolvido podem ser resumidas nos seguintes pontos:

- As variações dos parâmetros de impressão induzem diferenças nas propriedades mecânicas dos materiais poliméricos após processamento por impressão 3D.
- As propriedades mecânicas à flexão mostraram que a impressão em NQ induz uma maior rigidez, dado que o módulo de elasticidade é superior. O módulo de elasticidade à flexão também é superior nos provetes com 4 mm de espessura. Os resultados mais promissores foram observados no HIPS e no PMMA, uma vez que, o TPU tem um módulo de elasticidade baixo e o PLA, como é reciclado, não apresenta consistência nos seus resultados, não sendo aconselhado o uso deste material, depois de reciclado, em protetores bucais.
- Através do ensaio de impacto foi possível observar que todos os polímeros apresentam valores de resiliência em média mais baixos nos provetes com 4 mm, com a exceção da TPU. Em contrapartida, a qualidade de impressão não teve o mesmo efeito em todos os materiais. Os provetes de HIPS de 2 mm foram os que tiveram mais diferenças entre LQ e NQ, sendo que, a resiliência é muito superior nos provetes impressos com NQ. Comparativamente com o EVA, a TPU tem um valor médio de resiliência semelhante enquanto que os outros materiais apresentaram

valores superiores, mesmo variando a espessura e os parâmetros de impressão. Apesar dos danos provocados pelo impacto, as amostras de 2 mm impressas com NQ de HIPS e PMMA demonstram ser as potenciais candidatas para o fabrico de protetores bucais, uma vez que, apresentam uma menor espessura e têm um valor médio de resiliência superior aos provetes de 4 mm. Para além disso, a percentagem de energia absorvida é menor nos provetes de 2 mm do que nos de 4 mm, indicando que há uma maior quantidade de energia dissipada. Estes dados são corroborados pelos resultados adquiridos no ensaio de flexão em 3 pontos

- A caracterização da superfície indicou que todos os materiais utilizados no presente trabalho são hidrófobos e têm baixa energia de superfície, o que indica que, possivelmente, apresentam baixa reatividade com os fluidos presentes na cavidade oral.

Perspetivas Futuras

Tendo em conta os resultados resultantes do estudo efetuado, seria interessante dar continuidade a esta linha de investigação. Neste sentido são apresentadas as seguintes propostas:

- Realizar testes *in vitro* com saliva artificial (ensaio de envelhecimento), de modo a mimetizar o ambiente da cavidade oral e estudar como é que os materiais se comportam ao longo do tempo. É necessário caracterizar as amostras após a imersão em saliva por forma a confirmar as indicações dadas pela caracterização efetuada nos provetes após impressão
- Com o propósito de minimizar o dano no material, aumentar a resiliência e o conforto, seria interessante combinar dois ou mais materiais durante a impressão dos dispositivos. A caracterização deveria ser efetuada, tal como na presente dissertação, após a impressão e após o envelhecimento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Emerich, K.; Kaczmarek, J. First Aid for Dental Trauma Caused by Sports Activities. *Sport. Med.* **2010**, *40*, 361-366.
2. Bergman, L.; Milardović Ortolan, S.; Žarković, D.; Viskiće, J.; Jokić, D.; Mehulić, K. Prevalence of dental trauma and use of mouthguards in professional handball players. *Dent. Traumatol.* **2017**, *33*, 199-204.
3. LaBella, C.; Smith, B.; Sigurdsson, A. Effect of mouthguards on dental injuries and concussions in college basketball. *Med. Sci. Sports Exerc.* **2002**, *34*, 41-44.
4. Tribst, J.P.M.; de Oliveira Dal Piva, A.M.; Borges, A.L.S.; Bottino, M.A. Influence of custom-made and stock mouthguard thickness on biomechanical response to a simulated impact. *Dent. Traumatol.* **2018**, *34*, 429-437.
5. Jegier, M.; Smalc, A.; Jegier, A. SELECTED DENTAL CONCERNS IN SPORTS MEDICINE. *Med. Sport. Copyr. Med. Sport.* **2005**, *9*, 53-59.
6. Andrade, R.A.; Evans, P.L.S.; Almeida, A.L.S.; da Silva, J. de J.R.; Guedes, A.M.L.; Guedes, F.R.; Ranalli, D.N.; Modesto, A.; Tinoco, E.M.B. Prevalence of dental trauma in Pan American Games athletes. *Dent. Traumatol.* **2010**, *26*, 248-253.
7. Ferrari, C.H.; Ferreira De Medeiros, J.M. Dental trauma and level of information: Mouthguard use in different contact sports. *Dent. Traumatol.* **2002**, *18*, 144-147.
8. Using mouthguards to reduce the incidence and severity of sports-related oral injuries. *J. Am. Dent. Assoc.* **2006**, *137*, 1712-1720.
9. Zaman, I.; Rozlan, S.A.M.; Manshoor, B.; Ngali, M.Z.; Khalid, A.; Amin, N.A.M. Study of Mouthguard Design for Endurance and Air-Flow Intake. *{IOP} Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2017**, 226.
10. Knapik, J.J.; Hoedebecke, B.L.; Rogers, G.G.; Sharp, M.A.; Marshall, S.W. Effectiveness of Mouthguards for the Prevention of Orofacial Injuries and Concussions in Sports: Systematic Review and Meta-Analysis. *Sport. Med.* **2019**, *49*, 1217-1232.
11. Maeda, M.; Takeda, T.; Nakajima, K.; Shibusawa, M.; Kurokawa, K.; Shimada, A.; Takayama, K.; Ishigami, K. In Search of Necessary Mouthguard Thickness. Part 1: From the Viewpoint of Shock Absorption Ability. *Nihon Hotetsu Shika Gakkai Zasshi* **2008**, *52*, 211-219.
12. Mantri, S.S.; Mantri, S.P.; Deogade, S.; Bhasin, A.S. Intra-oral Mouth-Guard In Sport

- Related Oro-Facial Injuries: Prevention is Better Than Cure! *J. Clin. Diagn. Res.* **2014**, 8, 299–302.
13. Lunt, D.R.; Mendel, D.A.; Brantley, W.A.; Michael Beck, F.; Huja, S.; Schriever, S.D.; Grentzer, T.H.; Alapati, S.B. Impact energy absorption of three mouthguard materials in three environments. *Dent. Traumatol.* **2010**, 26, 23–29.
 14. Karaganeva, R.; Pinner, S.; Tomlinson, D.; Burden, A.; Taylor, R.; Yates, J.; Winwood, K. Effect of mouthguard design on retention and potential issues arising with usability in sport. *Dent. Traumatol.* **2019**, 35, 73–79.
 15. Maeda, Y.; Kumamoto, D.; Yagi, K.; Ikebe, K. Effectiveness and fabrication of mouthguards. *Dent. Traumatol.* **2009**, 25, 556–564.
 16. Rickne C. Scheid, G.W. Woelfel's Dental Anatomy; 8th editio.; Lippincott Williams & Wilkins: Philadelphia, **2012**; ISBN 1608317463.
 17. ASTM International ASTM F697-16, Standard Practice for Care and Use of Athletic Mouth Protectors. **2016**.
 18. Tuna, E.B.; Ozel, E. Factors Affecting Sports-Related Orofacial Injuries and the Importance of Mouthguards. *Sport. Med.* **2014**, 44, 777–783.
 19. Gould, T.E.; Jesunathadas, M.; Nazarenko, S.; Piland, S.G. Chapter 6 - Mouth Protection in Sports. In *Materials in Sports Equipment (Second Edition)*; Subic, A., Ed.; Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering; Woodhead Publishing, **2019**; ISBN 978-0-08-102582-6.
 20. Parker, K.; Marlow, B.; Patel, N.; Gill, D.S. A review of mouthguards: Effectiveness, types, characteristics and indications for use. *Br. Dent. J.* **2017**, 222, 629–633.
 21. Queiróz, A.F.V.R.; de Brito Jr, R.B.; Ramacciato, J.C.; Motta, R.H.L.; Flório, F.M. Influence of mouthguards on the physical performance of soccer players. *Dent. Traumatol.* **2013**, 29, 450–454.
 22. Mills, S.; Canal, E. Prevention of Athletic Dental Injuries: The Mouthguard BT - Modern Sports Dentistry. Springer International Publishing,; **2018**; ISBN 978-3-319-44414-7.
 23. Guérard, S.; Barou, J.-L.; Petit, J.; Poisson, P. Characterization of mouthguards: Impact performance. *Dent. Traumatol.* **2017**, 33, 281–287.
 24. Del Rossi, G.; Leyte-Vidal, M.A. Fabricating a better mouthguard. Part I: Factors influencing mouthguard thinning. *Dent. Traumatol.* **2007**, 23, 149–154.
 25. Duddy, F.A.; Weissman, J.; Lee, R.A.; Paranjpe, A.; Johnson, J.D.; Cohenca, N.

- Influence of different types of mouthguards on strength and performance of collegiate athletes: A controlled-randomized trial. *Dent. Traumatol.* **2012**, *28*, 263–267.
26. Patrick, D.G.; van Noort, R.; Found, M.S. Scale of protection and the various types of sports mouthguard. *Br. J. Sports Med.* **2005**, *39*, 278–281.
27. McNair, O.D.; Gould, T.E.; Piland, S.G.; Savin, D.A. Characterization of mouthguard materials: A comparison of a commercial material to a novel thiol-ene family. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*.
28. Geary, J.L.; Kinirons, M.J. Post thermoforming dimensional changes of ethylene vinyl acetate used in custom-made mouthguards for trauma prevention – a pilot study. *Dent. Traumatol.* **2008**, *24*, 350–355.
29. Moreira, A.; Mendes, J.; Fonte, E.; Ferreira, D.; Pais Clemente, M.; Vasconcelos, M. Implementation of a custom-made mouthguard in a professional basketball team. *J. Mech. Eng. Biomech.* **2019**, *3*, 25–32.
30. Miura, J.; Maeda, Y.; Machi, H.; Matsuda, S. Mouthguards: Difference in longitudinal dimensional stability between single- and double-laminated fabrication techniques. *Dent. Traumatol.* **2007**, *23*, 9–13.
31. Tanabe, G.; Churei, H.; Wada, T.; Takahashi, H.; Uo, M.; Ueno, T. The influence of temperature on sheet lamination process when fabricating mouthguard on dental thermoforming machine. *J. Oral Sci.* **2020**, *62*, 23–27.
32. Zamora-Olave, C.; Willaert, E.; Parera, L.; Riera-Puñet, N.; Martinez-Gomis, J. Experience with mouthguards and prevalence of orofacial injuries among field hockey players in Catalonia. *Dent. Traumatol.* **2019**, *36*, 285-290.
33. Tiwari, U.; Mishra, V.; Bhalla, A.; Singh, N.; Jain, S.; Garg, H.; Suryanarain, R.; Grewal, N.; Kapur, P. A Fiber Bragg Grating Sensor for measurement of impact absorption capabilities of mouthguards. *Dent. Traumatol.* **2011**, *27*, 263–268.
34. Go, S.-H.; Lee, M.-S.; Hong, C.-G.; Kwac, L.-K.; Kim, H.-G. Correlation between Drop Impact Energy and Residual Compressive Strength According to the Lamination of CFRP with EVA Sheets. *Polymers.* **2020**, *12*, 224.
35. Niemczyk, A.; Moszyński, D.; Jędrzejewski, R.; Kwiatkowski, K.; Piwowarczyk, J.; Baranowska, J. Chemical Structure of EVA Films Obtained by Pulsed Electron Beam and Pulse Laser Ablation. *Polymers.* **2019**, *11*, 1419.
36. Emblem, A. 13 - Plastics properties for packaging materials. In *Packaging Technology*; Emblem, A., Emblem, H., Eds.; Woodhead Publishing, **2012**; ISBN 978-

- 1-84569-665-8.
37. Akl, M.; HM, A.; EM, A. Poly (Ethylene-Co-Vinyl Acetate) Blends for Controlled Drug Release. *Am. J. Adv. Drug Deliv.* **2018**, *6*.
 38. Rossi, G.; Lisman, P.; Signorile, J. Fabricating a better mouthguard. Part II: The effect of color on adaptation and fit. *Dent. Traumatol.* **2008**, *24*, 197–200.
 39. Bochnig, M.S.; Oh, M.-J.; Nagel, T.; Ziegler, F.; Jost-Brinkmann, P.-G. Comparison of the shock absorption capacities of different mouthguards. *Dent. Traumatol.* **2017**, *33*, 205–213.
 40. Takeda, T.; Ishigami, K.; Handa, J.; Naitoh, K.; Kurokawa, K.; Shibusawa, M.; Nakajima, K.; Kawamura, S. Does hard insertion and space improve shock absorption ability of mouthguard? *Dent. Traumatol.* **2006**, *22*, 77–82.
 41. Fukasawa, S.; Churei, H.; Chowdhury, R.; Shirako, T.; Shahrin, S.; Shrestha, A.; Wada, T.; Uo, M.; Takahashi, H.; Ueno, T. Difference among shock-absorbing capabilities of mouthguard materials. *Dent. Traumatol.* **2016**, *32*, 474-479.
 42. Cummins, N.; Spears, I. The effect of mouthguard design on stresses in the tooth-bone complex. *Med. Sci. Sports Exerc.* **2002**, *34*, 942–947.
 43. Posch, W. 3 - Polyolefins. In *Plastics Design Library*; Kutz, M.B.T.-A.P.E.H., Ed.; William Andrew Publishing: Oxford, 2011; ISBN 978-1-4377-3514-7.
 44. Wang, X.; Hu, S.; Guo, Y.; Li, G.; Xu, R. Toughened High-Flow Polypropylene with Polyolefin-Based Elastomers. *Polymers.* 2019, *11*, 1976.
 45. Suzuki, H.; Harashima, T.; Asano, T.; Komiyama, O.; Kuroki, T.; Kusaka, K.; Kawara, M. Use of Polyolefin as Mouthguard Material as Compared to Ethylene Vinyl Acetate. *Int. J. Oral-Medical Sci.* **2007**, *6*, 14–18.
 46. Takahashi, M.; Koide, K.; Iwasaki, S. Thickness of mouthguard sheets after vacuum-pressure formation: Influence of mouthguard sheet material. *Dent. Traumatol.* **2016**, *32*, 201–205.
 47. Going, R.E.; Loehman, R.E.; Chan, M.S. Mouthguard materials: their physical and mechanical properties. *J. Am. Dent. Assoc.* **1974**, *89*, 132–138.
 48. Liang, J.-Y.; Shin, S.-R.; Lee, S.-H.; Lee, D.-S. Self-Healing and Mechanical Properties of Thermoplastic Polyurethane/Eugenol-Based Phenoxy Resin Blends via Exchange Reactions. *Polymers* 2020, *12*, 1011.
 49. Meng, F.H.; Schricker, S.R.; Brantley, W.A.; Mendel, D.A.; Rashid, R.G.; Fields, H.W.; Vig, K.W.L.; Alapati, S.B. Differential scanning calorimetry (DSC) and

- temperature-modulated DSC study of three mouthguard materials. *Dent. Mater.* **2007**, *23*, 1492–1499.
50. Auroy, P.; Duchatelard, P.; Zmantar, N.E.; Hennequin, M. Hardness and shock absorption of silicone rubber for mouth guards. *J. Prosthet. Dent.* **1996**, *75*, 463–471.
51. Li, Z.; Wang, S.; Ye, H.; Lv, L.; Zhao, X.; Liu, Y.; Zhou, Y. Preliminary Clinical Application of Complete Workflow of Digitally Designed and Manufactured Sports Mouthguards. *Int. J. Prosthodont.* **2020**, *33*, 99-104.
52. Waked, E.; Caputo, A. Thickness and stiffness characteristics of custom-made mouthguard materials. *Quintessence Int.* **2005**, *36*, 462–466.
53. Reza, F.; Churei, H.; Takahashi, H.; Iwasaki, N.; Ueno, T. Flexural impact force absorption of mouthguard materials using film sensor system. *Dent. Traumatol.* **2013**, *30*, 193-197.
54. Takahashi, M.; Araie, Y.; Satoh, Y.; Iwasaki, S. Influence of continuous use of a vacuum-forming machine for mouthguard thickness after thermoforming. *Dent. Traumatol.* **2017**, *33*, 288–294.
55. Mizuhashi, F.; Koide, K.; Takahashi, M. Variations in mouthguard thickness according to fabrication method. *Dent. Traumatol.* **2015**, *31*, 130–135.
56. Takahashi, M.; Bando, Y. Thermoforming method to effectively maintain mouthguard thickness: Effect of moving the model position just before vacuum formation. *Dent. Traumatol.* **2019**, *35*, 121–127.
57. Mizuhashi, F.; Koide, K. Formation of vacuum-formed and pressure-formed mouthguards. *Dent. Traumatol.* **2017**, *33*, 295-299.
58. Pinho, A.C.; Buga, C.S.; Piedade, A.P. The chemistry behind 4D printing. *Appl. Mater. Today* **2020**, *19*, 100611.
59. Rengier, F.; Mehndiratta, A.; von Tengg-Kobligk, H.; Zechmann, C.M.; Unterhinninghofen, R.; Kauczor, H.-U.; Giesel, F.L. 3D printing based on imaging data: review of medical applications. *Int. J. Comput. Assist. Radiol. Surg.* **2010**, *5*, 335–341.
60. Ngo, T.D.; Kashani, A.; Imbalzano, G.; Nguyen, K.T.Q.; Hui, D. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Compos. Part B Eng.* **2018**, *143*, 172–196.
61. Ning, F.; Cong, W.; Qiu, J.; Wei, J.; Wang, S. Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling. *Compos. Part*

- B Eng.* **2015**, *80*, 369–378.
62. Carneiro, O.S.; Silva, A.F.; Gomes, R. Fused deposition modeling with polypropylene. *Mater. Des.* **2015**, *83*, 768–776.
 63. Dodziuk, H. Applications of 3D printing in healthcare. *Kardiochirurgia i torakochirurgia Pol. = Polish J. cardio-thoracic Surg.* **2016**, *13*, 283–293.
 64. Brown, A.C.; Beer, D. Development of a stereolithography (STL) slicing and G-code generation algorithm for an entry level 3-D printer. In Proceedings of the 2013 Africon; **2013**, 1–5.
 65. Galan-Lopez, L.; Barcia-Gonzalez, J.; Plasencia, E. A systematic review of the accuracy and efficiency of dental movements with Invisalign®. *Korean J. Orthod.* **2019**, *49*, 140–149.
 66. Yanagi, T.; Kakura, K.; Tsuzuki, T.; Isshi, K.; Taniguchi, Y.; Hirofuji, T.; Kido, H.; Yoneda, M. Fabrication of Mouthguard Using Digital Technology. *Dentistry* **2019**, *09*.
 67. Ali, U.; Karim, K.J.B.A.; Buang, N.A. A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA). *Polym. Rev.* **2015**, *55*, 678–705.
 68. Thompson, I.; Hench, L.L. 6.39 - Medical Applications of Composites. In; Kelly, A., Zweben, C.B.T.-C.C.M., Eds.; Pergamon: Oxford, **2000**; ISBN 978-0-08-042993-9.
 69. Soriano-Corral, F.; Morales, G.; Acuña, P.; Díaz-Barriga, E.; Arellano, B.; Vargas, C.; la Paz, O. Synthesis and Characterization of High Impact Polystyrene from a Heterogeneous Styrene-Rubber-Polystyrene Solution: Influence of PS Concentration on the Phase Inversion, Morphology and Impact Strength. *Macromol. Symp.* **2013**, *325-326*, 177–183.
 70. Zulfi, A.; Hapidin, D.A.; Saputra, C.; Mustika, W.S.; Munir, M.M.; Khairurrijal, K. The Synthesis of Fiber Membranes from High-Impact Polystyrene (HIPS) Waste using Needleless Electrospinning as Air Filtration Media. *Mater. Today Proc.* **2019**, *13*, 154–159.
 71. Yahiaoui, M.; Denape, J.; Paris, J.-Y.; Ural, A.G.; Alcalá, N.; Martínez, F.J. Wear dynamics of a TPU/steel contact under reciprocal sliding. *Wear* **2014**, *315*, 103–114.
 72. Berthomieu, C.; Hienerwadel, R. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Photosynth. Res.* **2009**, *101*, 157–170.
 73. Price, D.M.; Hourston, D.J.; Dumont, F. Thermogravimetry of Polymers. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; American Cancer Society, **2006** ISBN

- 9780470027318.
74. Vyazovkin, S. Thermogravimetric Analysis. In *Characterization of Materials*; American Cancer Society, **2012**; ISBN 9780471266969.
 75. Müller, A.J.; Michell, R.M. Differential Scanning Calorimetry of Polymers. In *Polymer Morphology*; John Wiley & Sons, Ltd, **2016**; ISBN 9781118892756.
 76. Ismail, A.F.; Khulbe, K.C.; Matsuura, T. Chapter 3 - RO Membrane Characterization. In; Ismail, A.F., Khulbe, K.C., Matsuura, T.B.T.-R.O., Eds.; Elsevier, **2019**; ISBN 978-0-12-811468-1.
 77. Saba, N.; Jawaid, M.; Sultan, M.T.H. 1 - An overview of mechanical and physical testing of composite materials. In *Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering*; Woodhead Publishing, **2019**; ISBN 978-0-08-102292-4.
 78. McKeen, L.W. 1 - Introduction to Creep, Polymers, Plastics and Elastomers. In *The Effect of Creep and Other Time Related Factors on Plastics and Elastomers (Third Edition)*; William Andrew Publishing: Boston, **2015**; ISBN 978-0-323-35313-7.
 79. Suhariadi, Iping; Shiratani, Masaharu; Itagaki, Naho Morphology Evolution Of ZnO Thin Films Deposited By Nitrogen Mediated Crystallization Method. *MATEC Web Conf.* **2018**, 159, 2031.
 80. Dong, C.; Davies, I.J. Flexural strength of bidirectional hybrid epoxy composites reinforced by E glass and T700S carbon fibres. *Compos. Part B Eng.* **2015**, 72, 65–71.
 81. Reis, P.N.B.; Neto, M.A.; Amaro, A.M. Effect of hostile solutions on stress relaxation of carbon/epoxy composites. *Polym. Degrad. Stab.* **2019**, 165, 60–67.
 82. ASTM D790-03-Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulation Materials. *ASTM Stand.* **2015**.
 83. Papavinasam, S. Chapter 3 - Materials. In *Corrosion Control in the Oil and Gas Industry*; Papavinasam, S., Ed.; Gulf Professional Publishing: Boston, **2014**; ISBN 978-0-12-397022-0.
 84. Yee, A.F.; Sue, H.-J. Impact Resistance. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; American Cancer Society, **2002**; ISBN 9780471440260.
 85. Leonardo, A. Efeito das soluções cimentícias na resposta ao impacto longitudinal e transversal de laminados vidro/epóxico, Universidade de Coimbra, **2016**.
 86. Freitas, V. Efeito da sequência de empilhamento na resposta ao impacto longitudinal e transversal de laminados de vidro/epóxi, Universidade de Coimbra, **2016**.

87. ISO 179-1: Plastics. Determination of Charpy impact properties. Part 1: Non-instrumented impact test; **2006**;
88. Huhtamäki, T.; Tian, X.; Korhonen, J.T.; Ras, R.H.A. Surface-wetting characterization using contact-angle measurements. *Nat. Protoc.* **2018**, *13*, 1521–1538.
89. Alena, P. Surface analysis of polymeric substrates used for inkjet printing technology. *Circuit World* **2016**, *42*, 9–16.
90. Vogler, E.A. Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1998**, *74*, 69–117.
91. Kalin, M.; Polajnar, M. The correlation between the surface energy, the contact angle and the spreading parameter, and their relevance for the wetting behaviour of DLC with lubricating oils. *Tribol. Int.* **2013**, *66*, 225–233.
92. Jie-Rong, C.; Wakida, T. Studies on the surface free energy and surface structure of PTFE film treated with low temperature plasma. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *63*, 1733–1739.
93. Demircioglu, P.; Durakbasa, M.N. Investigations on machined metal surfaces through the stylus type and optical 3D instruments and their mathematical modeling with the help of statistical techniques. *Measurement* **2011**, *44*, 611–619.
94. Kumar, A.; Venkatappa Rao, T.; Chowdhury, S.; RamanaReddy, S.V.S. Compatibility confirmation and refinement of thermal and mechanical properties of poly (lactic acid)/poly (ethylene- co -glycidyl methacrylate) blend reinforced by hexagonal boron nitride. *React. Funct. Polym.* **2017**, *117*, 1-9.
95. Jiang, L.; Jiang, Y.-C.; Stiadle, J.; Wang, X.; Wang, L.; Li, Q.; Shen, C.; Thibeault, S.; Turng, L.-S. Electrospun nanofibrous thermoplastic polyurethane/poly(glycerol sebacate) hybrid scaffolds for vocal fold tissue engineering applications. *Mater. Sci. Eng. C* **2018**, *94*, 740-749.
96. Truc, N.; Lee, B.-K. Combining ZnO/microwave treatment for changing wettability of WEEE styrene plastics (ABS and HIPS) and their selective separation by froth flotation. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *420*, 746-752.
97. Huszank, R.; Szilágyi, E.; Szoboszlai, Z.; Szikszai, Z. Investigation of chemical changes in PMMA induced by 1.6 MeV He⁺ irradiation by ion beam analytical methods (RBS-ERDA) and infrared spectroscopy (ATR-FTIR). *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **2019**, *450*, 364–368.

98. Chieng, B.W.; Ibrahim, N.; Yunus, W.; Hussein, M. Effects of Graphene Nanoplatelets on Poly(Lactic Acid)/Poly(Ethylene Glycol) Polymer Nanocomposites. *Polymers (Basel)*. **2013**, *6*, 93–104.
99. Pinho, A.C.; Fonseca, A.C.; Caseiro, A.R.; Pedrosa, S.S.; Amorim, I.; Branquinho, M. V; Domingos, M.; Maurício, A.C.; Santos, J.D.; Serra, A.C.; et al. Innovative tailor made dextran based membranes with excellent non-inflammatory response: In vivo assessment. *Mater. Sci. Eng. C* **2020**, *107*, 110243.
100. Hu, K.; Cui, Z.-K.; Yuan, Y.; Zhuang, Q.; Wang, T.; Liu, X.; Han, Z. Synthesis, structure, and properties of high-impact polystyrene/octavinyl polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites. *Polym. Compos.* **2016**, *37*, 1049–1055.
101. Chiono, V.; Mozetic, P.; Boffito, M.; Sartori, S.; Giuffredi, E.; Silvestri, A.; Rainer, A.; Giannitelli, S.M.; Trombetta, M.; Nurczynska, D.; et al. Polyurethane-based scaffolds for myocardial tissue engineering. *Interface Focus* **2014**, *4*.
102. Tang, Q.; Gao, K. Structure analysis of polyether-based thermoplastic polyurethane elastomers by FTIR, ¹H NMR and ¹³C NMR. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **2017**, *22*, 569–574.
103. Elashmawi, I.S.; Hakeem, N.A. Effect of PMMA addition on characterization and morphology of PVDF. *Polym. Eng. Sci.* **2008**, *48*, 895–901.
104. Haryńska, A.; Gubanska, I.; Kucińska-Lipka, J.; Janik, H. Fabrication and Characterization of Flexible Medical-Grade TPU Filament for Fused Deposition Modeling 3DP Technology. *Polymers*. **2018**, *10*, 1304.
105. Zhang, Q.; Tu, Q.; Hickey, M.; Xiao, J.; Gao, B.; Tian, C.; Heng, P.; Jiao, Y.; Peng, T.; Wang, J. Preparation and Study of the Antibacterial Ability of Graphene Oxide-Catechol Hybrid Polylactic Acid Nanofiber Mats. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2018**, *172*, 496-505.
106. Wojtyła, S.; Klama, P.; Baran, T. Is 3D printing safe? Analysis of the thermal treatment of thermoplastics: ABS, PLA, PET, and nylon. *J. Occup. Environ. Hyg.* **2017**, *14*, D80–D85.
107. Chaves, R. MECHANICAL PROPERTIES OF RECYCLED POLYMERS AFTER 3D PRINTING, Universidade de Coimbra, 2019.
108. Poomalai, P.; Varghese, T.O. Thermomechanical Behaviour of Poly(methyl methacrylate)/Copoly(ether-ester) Blends. *ISRN Mater. Sci.* **2011**, *2011*, 921293.
109. Vilaplana, F.; Ribes-Greus, A.; Karlsson, S. Analytical strategies for the quality

- assessment of recycled high-impact polystyrene: A combination of thermal analysis, vibrational spectroscopy, and chromatography. *Anal. Chim. Acta* **2007**, *604*, 18–28.
110. Wang, X.; Chen, H.; Chen, C.; Li, H. Chemical degradation of thermoplastic polyurethane for recycling polyether polyol. *Fibers Polym.* **2011**, *12*, 857.
111. Zhao, P.; Rao, C.; Gu, F.; Sharmin, N.; Fu, J. Close-looped recycling of polylactic acid used in 3D printing: An experimental investigation and life cycle assessment. *J. Clean. Prod.* **2018**, *197*, 1046–1055.
112. Murphy, C.A.; Collins, M.N. Microcrystalline cellulose reinforced polylactic acid biocomposite filaments for 3D printing. *Polym. Compos.* **2018**, *39*, 1311–1320.
113. Kumar, M.; Chung, J.S.; Hur, S. Controlled atom transfer radical polymerization of MMA onto the surface of high-density functionalized graphene oxide. *Nanoscale Res. Lett.* **2014**, *9*, 345.
114. Berman, B. 3-D printing: The new industrial revolution. *Bus. Horiz.* **2012**, *55*, 155–162.
115. Farzadi, A.; Solati-Hashjin, M.; Asadi-Eydivand, M.; Effect of layer thickness and printing orientation on mechanical properties and dimensional accuracy of 3D printed porous samples for bone tissue engineering. *PLoS One* **2014**, *9*.
116. Kim, K.; Park, J.; Suh, J.; Kim, M.; Jeong, Y.; Park, I. 3D printing of multiaxial force sensors using carbon nanotube (CNT)/thermoplastic polyurethane (TPU) filaments. *Sensors Actuators A Phys.* **2017**, *263*, 493–500.
117. Sousa, A.M.; Pinho, A.C.; Messias, A.; Piedade, A.P. Present Status in Polymeric Mouthguards. A Future Area for Additive Manufacturing? *Polym.* **2020**, *12*.
118. Sánchez-Safont, E.L.; Arrillaga, A.; Anakabe, J.; Gamez-Perez, J.; Cabedo, L. PHBV/TPU/cellulose compounds for compostable injection molded parts with improved thermal and mechanical performance. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *136*, 47257.
119. Gupta, D.; Gulrajani, M.L. 8 - Self cleaning finishes for textiles. In *Woodhead Publishing Series in Textiles*; Woodhead Publishing, 2015; ISBN 978-0-85709-839-9.
120. Carré, A. Polar interactions at liquid/polymer interfaces. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2007**, *21*, 961–981.
121. Mark, J.E. *Physical Properties of Polymers Handbook Second Edition*; Springer, **2007**; ISBN 9780387312354.

APÊNDICE A – RESULTADOS DOS ENSAIOS PRELIMINARES

Provetes de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) e de poliestireno de elevado impacto (HIPS), ambos fornecidos pela DoWire®, foram impressos sob a forma de provetes retangulares, com as seguintes dimensões: 80x10x4mm e 80x10x2mm. A influência dos parâmetros de impressão *infill* e qualidade de impressão foram também estudados. Foram impressos provetes com *infill* de 100, 50 e 25% em três tipos de qualidade diferentes: *high quality* (HQ) (altura de camada=0,05mm), *normal quality* (NQ) (altura de camada=0,01mm) e *low quality* (LQ) (altura de camada= 0,02mm). A Tabela A.1 apresenta os resultados dos testes do ensaio de impacto transversal

Tabela A.1. Parâmetros de impressão e respetivos resultados após ensaio de impacto transversal.

Material	Espessura (mm)	<i>Infill</i>	<i>Infill</i> (%)	Qualidade	Energia Absorvida (%)	Resiliência ($Kg \cdot m^{-2}$)	Energia (J)
HIPS	4	Lines	100	LQ	15,88	19,87	0,795
HIPS	2	Lines	100	LQ	6,55	16,39	0,328
ABS	2	Lines	100	LQ	8,88	22,23	0,445
ABS	4	Lines	100	LQ	19,49	24,39	0,975
ABS	2	Lines	100	LQ	8,06	20,18	0,404
ABS	2	Lines	100	NQ	85,49	213,93	4,279
ABS	2	Lines	100	HQ	41,40	103,60	2,072
ABS	2	Lines	50	LQ	7,92	19,83	0,397
ABS	2	Lines	50	LQ	8,49	21,25	0,425
ABS	2	Lines	25	LQ	9,29	23,26	0,465

O ensaio preliminar permitiu concluir que o *infill* não influencia significativamente os valores de energia absorvida. Por outro lado, a diminuição da altura da camada durante a impressão (aumento da qualidade de impressão) contribui para o aumento da energia absorvida pelo sistema. Assim, o restante trabalho experimental foi efetuado com impressões com 100% de *infill*.

APÊNDICE B – ENSAIO DE FLEXÃO EM 3 PONTOS

Tabela B.1. Valores médios e respetivos desvios padrão resultantes do ensaio de flexão em 3 pontos.

Amostra	Espessura (mm)	Qualidade	σ (MPa)	E (GPa)
rPLA	2	LQ	$56,4 \pm 9,5$	$2,1 \pm 0,5$
		NQ	$54,3 \pm 3,0$	$2,2 \pm 0,1$
	4	LQ	$53,6 \pm 11,7$	$2,4 \pm 0,6$
		NQ	$48,6 \pm 3,0$	$2,2 \pm 0,1$
PMMA	2	LQ	$38,7 \pm 4,4$	$1,0 \pm 0,1$
		NQ	$41,8 \pm 3,7$	$1,1 \pm 0,1$
	4	LQ	$35,7 \pm 5,4$	$1,0 \pm 0,1$
		NQ	$38,89 \pm 3,6$	$1,1 \pm 0,1$
HIPS	2	LQ	$18,9 \pm 0,7$	$0,9 \pm 0,1$
		NQ	$20,5 \pm 0,9$	$1,0 \pm 0,1$
	4	LQ	$17,8 \pm 0,8$	$1,0 \pm 0,0$
		NQ	$22,4 \pm 0,7$	$1,31 \pm 0,0$
TPU	2	LQ	$0,86 \pm 0,10^*$	$0,014 \pm 0,002$
		NQ	$1,05 \pm 0,19^*$	$0,018 \pm 0,003$
	4	LQ	$0,82 \pm 0,06^*$	$0,016 \pm 0,001$
		NQ	$1,06 \pm 0,10^*$	$0,020 \pm 0,002$

σ – Resistência à flexão; E – Módulo de Elasticidade à Flexão; *tensão no final do ensaio;

APÊNDICE C – ENSAIO DE RESISTÊNCIA AO IMPACTO

Tabela C.1. Valores médios e respetivos desvio padrão resultantes do ensaio de impacto transversal.

Amostra	Espessura (mm)	Qualidade	Energia absorvida (%)	Resiliência (kJ.m ⁻²)	Energia (J)
Controlo (EVA)	4,6	N.A	4,5 ± 0,4	5,7 ± 0,5	0,2 ± 0,0
rPLA	2	LQ	6,5 ± 0,8	16,5 ± 1,8	0,3 ± 0,4
		NQ	9,5 ± 3,8	23,8 ± 9,6	0,5 ± 0,2
	4	LQ	8,5 ± 0,6	10,7 ± 0,8	0,4 ± 0,0
		NQ	10,0 ± 3,3	12,0 ± 3,7	0,5 ± 0,2
PMMA	2	LQ	5,7 ± 1,3	14,3 ± 3,2	0,3 ± 0,1
		NQ	5,8 ± 3,9	14,6 ± 8,3	0,3 ± 0,2
	4	LQ	9,6 ± 4,4	12,0 ± 5,4	0,5 ± 0,2
		NQ	8,0 ± 0,6	10,0 ± 0,7	0,4 ± 0,0
HIPS	2	LQ	4,4 ± 0,2	11,1 ± 0,6	0,2 ± 0,0
		NQ	6,2 ± 0,7	15,6 ± 1,7	0,3 ± 0,0
	4	LQ	9,4 ± 1,4	11,7 ± 1,7	0,5 ± 0,1
		NQ	10,4 ± 1,1	13,0 ± 1,4	0,5 ± 0,1
TPU	2	LQ	1,2 ± 0,3	3,0 ± 0,8	0,1 ± 0,0
		NQ	0,9 ± 0,2	2,2 ± 0,4	0,04 ± 0,0
	4	LQ	4,1 ± 2,0	5,1 ± 2,5	0,2 ± 0,1
		NQ	3,1 ± 0,3	3,9 ± 0,4	0,2 ± 0,0

N.A. – Não Aplicável.

APÊNDICE D – MORFOLOGIA DOS PROVETES

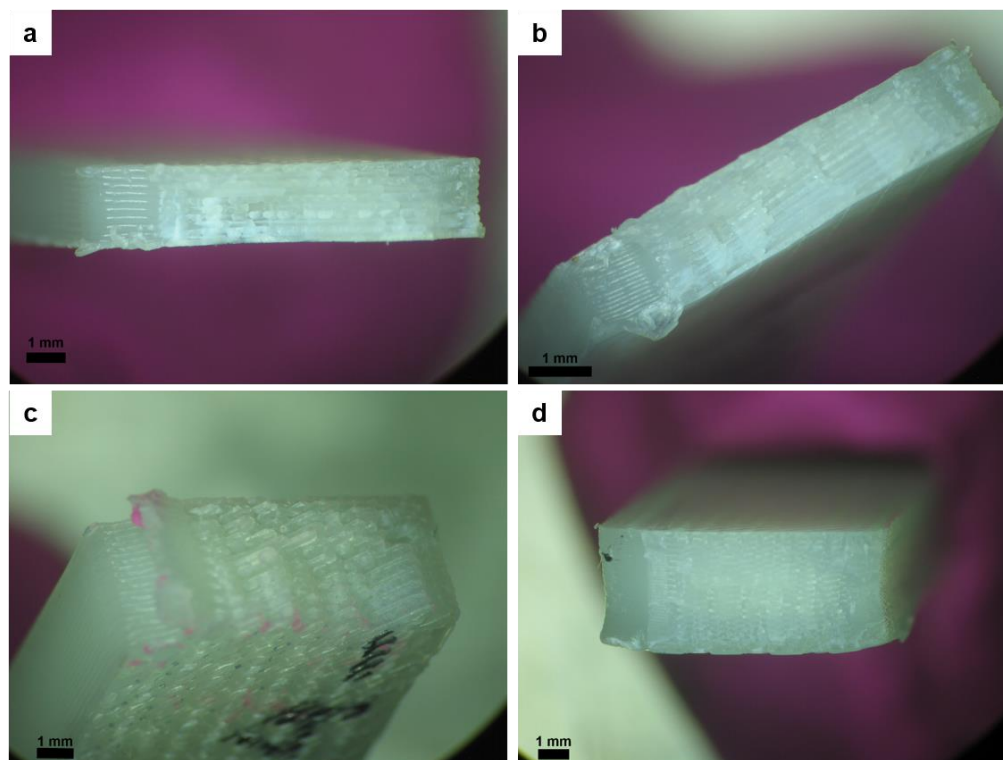


Figura D.1. Morfologia do dano após o impacto nos provetes de rPLA: a) LQ2; b) NQ2; c) LQ4; d) NQ4.

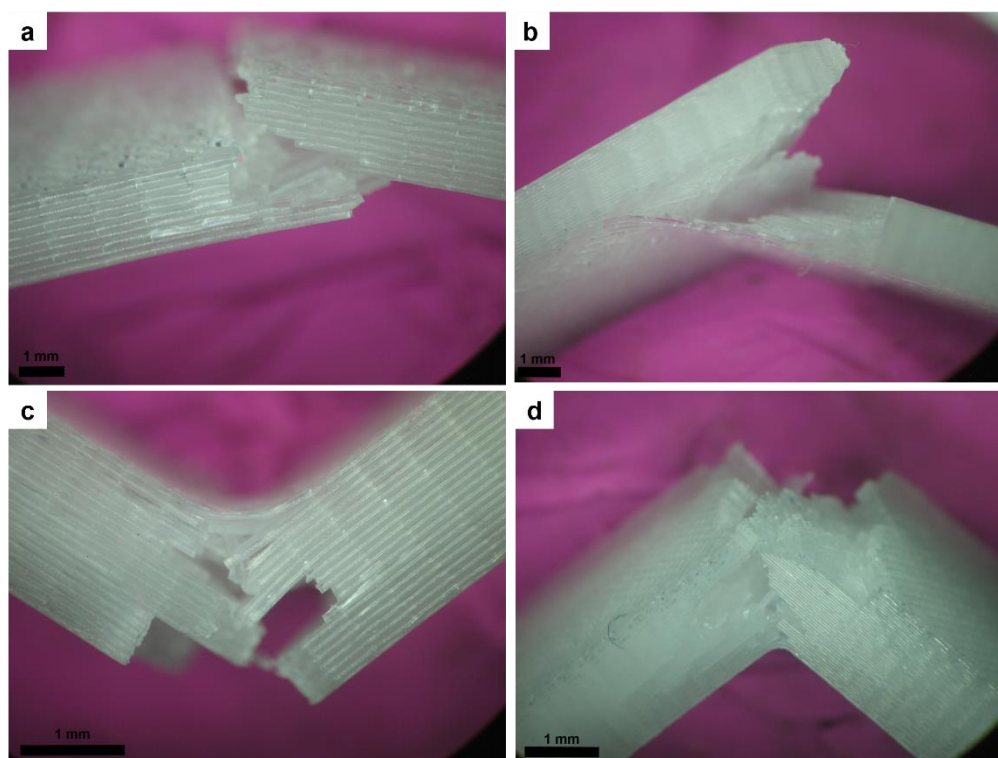


Figura D.2. Morfologia do dano após o impacto nos provetes de PMMA: a) LQ2; b) NQ2; c) LQ4; d) NQ4.

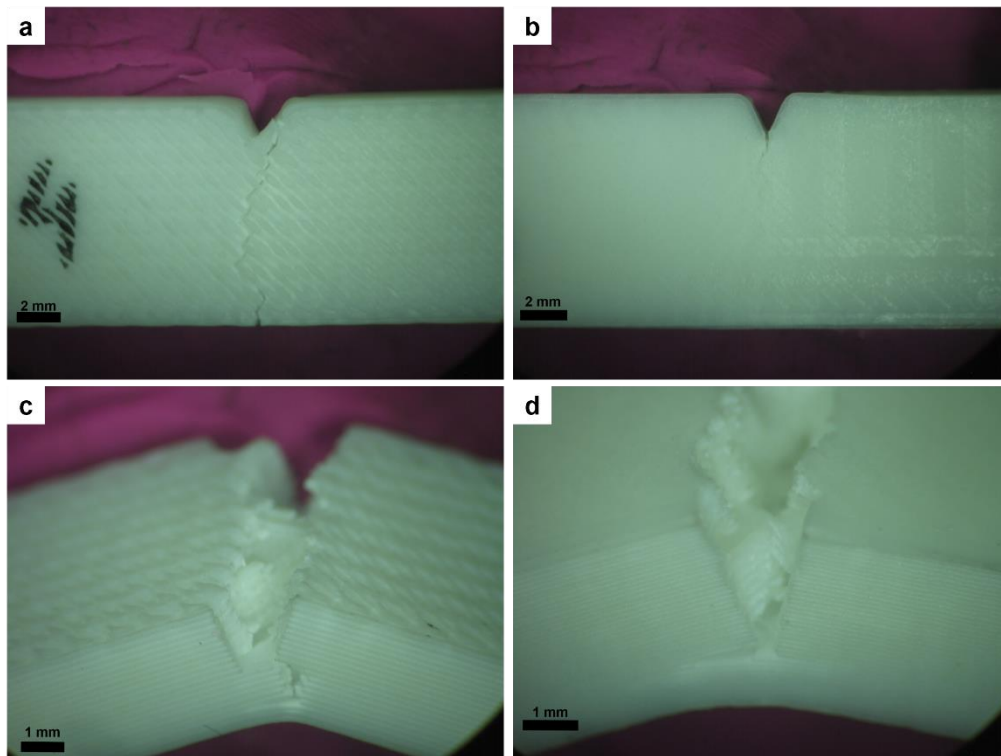


Figura D.3. Morfologia do dano após o impacto nos provetes de PMMA: a) LQ2; b) NQ2; c) LQ4; d) NQ4.

APÊNDICE E – COMPARAÇÃO DOS VALORES MÉDIOS DE RESILIÊNCIA E RERCENTAGEM DE ENERGIA ABSORVIDA DAS AMOSTRAS POLIMÉRICAS

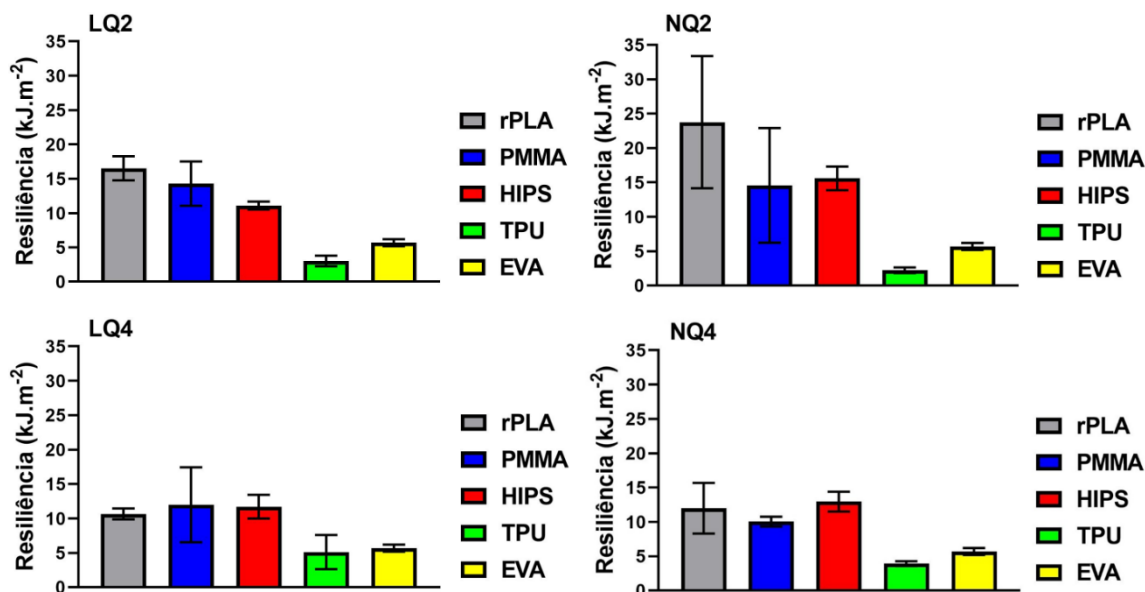


Figura E.1. Valores médios da resiliência dos provetes sujeitos a impacto transversal. Os valores estão apresentados como média ± desvio padrão.

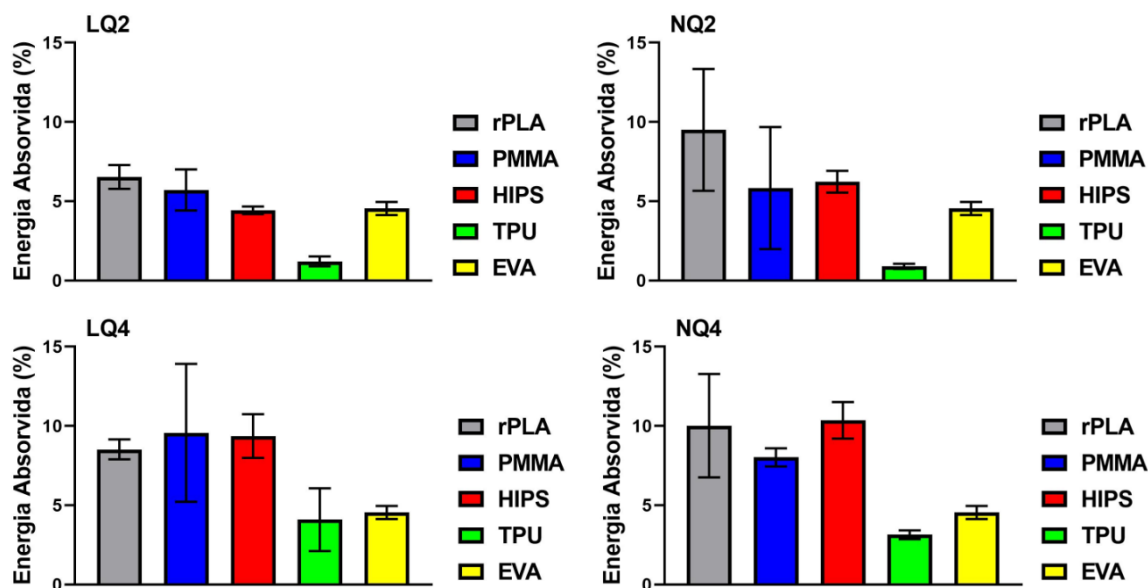


Figura E.2. Valores médios da energia absorvida pelos provetes sujeitos a impacto transversal. Os valores estão apresentados como média ± desvio padrão.