

Impressão 3D de partes de monumentos pétreos

3D printing of parts of stone monuments

Marceli do Nascimento da Conceição

Bolsista PCI, Química, D.Sc.

Roberto Carlos da Conceição Ribeiro

Supervisor, Eng. Químico, D. Sc.

Resumo

Os monumentos históricos são tesouros das sociedades que ao longo do tempo passam por deterioração tanto pelo intemperismo natural ou pela ação antrópica. Verificam-se diversos monumentos com perdas de partes importantes, como braços, cotovelos, narizes e até mesmo cabeça, sendo essa reposição de extrema dificuldade. Neste contexto, a tecnologia 3D pode ser adequada, pois permite controlar a geometria da peça, gerando partes de monumentos fiéis às originais, que posteriormente poderão ser pinados, ou seja, presos com pinos. Baseado nisso, o presente trabalho teve como objetivo verificar a viabilidade de aplicar a impressão 3D do tipo Moldagem Por Fusão e Deposição (FDM) utilizando-se o filamento de impressão enriquecido com carga mineral idêntica ao monumento que se quer restaurar. Neste trabalho foi utilizado o Poli(ácido láctico)(PLA), onde se adicionou de 5 a 30%, em massa, de carga mineral (Calcário Bege Bahia). Os resultados contendo 30%, comparados a 0% de carga, indicaram que há preservação da massa molar, aumento de densidade de 1,3 para 1,5 g.cm⁻¹, a resistência à tração aumenta de 1,9 para 2,4 MPa, diminuição do brilho de 40 para 5%, a luminosidade aumenta de 60 para 75%, indicando clareamento da peça e ocorre melhor dispersão de carga na matriz polimérica visto que os aglomerados diminuem de 40 para 10 µm. Tais resultados permitem concluir a viabilidade da adição de cargas minerais no filamento de impressora 3D, com ganhos de resistência mecânica e térmico, permitindo a confecção de partes de monumentos tombados de forma precisa que poderão ser pinadas no monumento.

Palavras-chave: restauração, impressão 3D, monumento histórico.

Abstract

Historical monuments are treasures of societies that over time undergo deterioration either by natural weathering or by the direct action of man through vandalism. Thus, there are several monuments with loss of important parts, such as arms, elbows, noses and even the head, and this replacement is extremely difficult. In this context, 3D technology may be suitable, as it allows controlling the geometry of the desired part, generating parts of monuments that are 100% faithful to the originals. Based on this, the present work aims to verify the feasibility of applying 3D printing of the Fusion and Deposition Molding (FDM) type using the printing filament enriched with the mineral filler identical to the monument to be restored. In this work, the Polylactic acid (PLA) filament was used, to which 5 to 30% of mineral filler (Limestone Bege Bahia) was added. The results

containing 30% of mineral filler indicated that there is a preservation of the molar mass, there is an increase in density from 1.3 to 1.5 g.cm⁻¹, the tensile strength increases from 1.9 to 2.4 MPa, there is a decrease in brightness from 40 to 5°, the brightness increases from 60 to 75%, indicating lightening of the part and better dispersion of charge occurs in the polymer matrix as the agglomerates decrease from 40 to 10 µm. These results allow us to conclude the feasibility of adding mineral fillers to the printer filament, with gains in mechanical strength, allowing the making of parts of fallen monuments.

Keywords: restoration, 3D printing, historic monument.

1. Introdução

Os monumentos históricos sofrem degradação natural ao longo do tempo por ação do ambiente, como por exemplo, a chuva ácida, a maresia e raios ultravioletas ou pela ação humana como o vandalismo de partes do monumento, incêndios que diminuem a resistência do monumento ou até mesmo o furto completo do mesmo (SOUZA e RIBEIRO, 2021; DALTO et al., 2018; RICARDO et al., 2017).

A degradação natural, ocorre devido a ação dos gases SO_x, NO_x e CO_x, liberados na queima de combustíveis fósseis por meio de veículos e indústrias, que ao entrarem em contato com as gotículas de água nas nuvens geram a chuva ácida (Figura 1A (BHATTA, 2022)) que ao longo do tempo tem ação destruidora nos monumentos. Além disso, a ação da maresia é responsável pela penetração dos sais em suspensão nos poros das rochas, causando eflorescência (Figura 1B), capaz de gerar desordem no sistema estrutural e, conseqüentemente, perda de resistência mecânica e destruição de partes do monumento.

As degradações antrópicas dos monumentos são apresentadas com perdas de partes dos monumentos pela simples ação de vandalismo (Figura 1C, (JACOBY, 2020).), relacionado a algum sinal de protesto ou revolta ou, o que ocorre na maioria dos casos, o furto de peças metálicas que estão associadas aos materiais pétreos, ocorrendo então a destruição da parte rochosa. Há também casos de incêndios (Figura 1D) propositais ou acidentais que fazem com que as rochas sejam submetidas a temperaturas, em muitas das vezes, superior à 1800°C, causando grandes alterações nas rochas, diminuição da resistência mecânica e destruição parcial ou total do monumento.

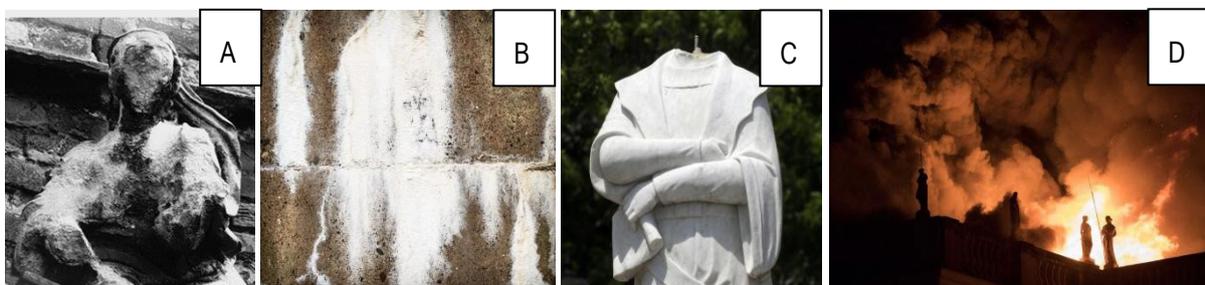


Figura 1. (A) Ação da chuva ácida; (B) Eflorescência; (C) Vandalismo e (D) Incêndios em rochas do patrimônio.

Tais ações apresentadas causam perdas irreparáveis uma vez que se trata de peças únicas, históricas e majoritariamente fazem parte de patrimônios tombados e frente à necessidade de restauração, uma grande dificuldade é encontrada no Brasil, pois não se encontram mais profissionais que possam esculpir tais peças e, mesmo que se encontrassem as peças produzidas não sairiam fiéis às peças originais.

Dessa forma, trazer a tecnologia 3D na reprodução dessas peças torna-se uma solução eficaz para reparação desses bens, uma vez que se tem vivido a 4ª revolução industrial, que associa o mundo digital e o físico, sendo a Manufatura Aditiva (MA) um dos principais processos de fabricação de objetos na indústria 4.0 por meio da impressão 3D. A ferramenta possibilita a manufatura das peças por uma impressora 3D construindo modelos complexos com geometria 3D a partir do arquivo digital desejável. Tendo em vista a necessidade de restauração dos monumentos históricos pétreos torna-se importante avaliar a inserção de carga mineral no filamento de impressora para aumentar a resistência mecânica das peças e permitir a reprodução fiel do monumento. A Moldagem Por Fusão e Deposição (FDM) é a técnica mais aplicada na MA devido ao baixo custo do equipamento e matéria-prima e foi utilizada nesta primeira parte do desenvolvimento do projeto.

2. Objetivo

O objetivo deste trabalho foi verificar a possibilidade de adicionar carga mineral em filamentos poliméricos de Poli(ácido láctico) (PLA) que abastecem as impressoras 3D com a finalidade de aumentar sua resistência mecânica para produção de peças a serem repostas em monumentos pétreos com a composição mineralógica similar a da escultura que sofreu o dano.

3. Materiais e Métodos

Foi utilizado o Poli(ácido láctico) (PLA) com nome comercial *Ingeo™ Biopolymer 2003D*, produzido pela *Nature Works*. A carga mineral utilizada foi um resíduo oriundo da lavra do mármore, conhecido comercialmente como Mármore Bege Bahia, da cidade de Ourolândia. Tal material foi peneirado a úmido (< 635#), seco e desaglomerado em moinho analítico e adicionado na matriz polimérica nas seguintes proporções: 5, 10, 20 e 30%, em massa, que serão nomeados de PLA05, PLA10, PLA20 e PLA30.

Os corpos de prova por impressão 3D foram fabricados pelo equipamento da marca 3D *Cloner Brasil* modelo ST. O *G-code* foi gerado pelo programa *Slic3r Prusa Edition 1.36.2-prusa 3d-win64* dentro do programa *Repetier-Host V2.0.5*, seguindo os seguintes parâmetros de impressão: ângulo de deposição: +45° /-45°; velocidade de 20 mm.s⁻¹, temperatura de 200°; preenchimento de 100 % e perímetro de 2 voltas. A fabricação do filamento para a impressão 3D foi realizada na extrusora 16:26 da AX Plásticos mono-rosca com matriz de mono-filamento e bobinador acoplado. As temperaturas foram de 160, 175 e 170 °C nas 3 zonas de aquecimento. Somente com a composição de 30% foi necessário diminuir a temperatura da última zona devido a maior fluidez do fundido. A rotação da rosca foi de 33 r.p.m. e do bobinador na ordem de 20 r.p.m. Foi testada uma impressão com o filamento compósito de 30%, em massa, de carga mineral a 250°C.

Avaliou-se o brilho e a luminosidade (ou nível de brancura) por meio do Colorímetro *Spectro-Guide 45/0* da *BYK Additives Instruments*. A massa específica e a porosidade foram determinadas por Pícnometria a gás Hélio no equipamento *AccuPyc II 1340 Pycnometer a hélio (He)* da *Micrometics Instrument Corporation*. A medida da Massa Molar Média Numérica (Mn) e Ponderada (Mw) foi realizada por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) no equipamento *Shimadzu LCSolution* onde 2 mg de cada amostra usando método de clorofórmio com um volume injetado aproximado de 2 μ L. As análises morfológicas do resíduo foram realizadas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no equipamento da *Tescan VEGA3* por elétron secundário, distância focal de aproximadamente 15mm e com feixe de elétrons de 20kv. A medida da rugosidade superficial das amostras impressas foi realizada por meio do desvio aritmético médio do perfil de rugosidade, Ra, ISO 4287:2002, por meio do equipamento *Taylor Hobson*.

4. Resultados e Discussão

A análise de GPC pode ser observada na Figura 2 onde se apresentam os resultados de Massa Molar Numérica (Mn) e Ponderada (Mw). Verifica-se que os pellets de PLA virgens, que não passaram por nenhum processamento térmico, apresentaram Mw de 136.103 g.mol⁻¹ e este valor é a referente dessa matéria-prima. Já a amostra PLA00, que não continha carga mineral, fornece a massa molar do polímero virgem após os processamentos térmicos sofridos na extrusão e impressão, com resultados na ordem de 80%, em relação ao valor de referência, que corresponde a 109.103 g.mol⁻¹. Por fim, verifica-se que a adição gradativa de carga mineral preserva a massa molar do polímero, uma vez que com 30% de carga, o valor de Mw chega a 91% (120.103 g.mol⁻¹), valor este que se aproxima mais dos resultados dos pellets de PLA e 11% a mais do polímero puro que passou por todas as etapas de processamento, PLA00.

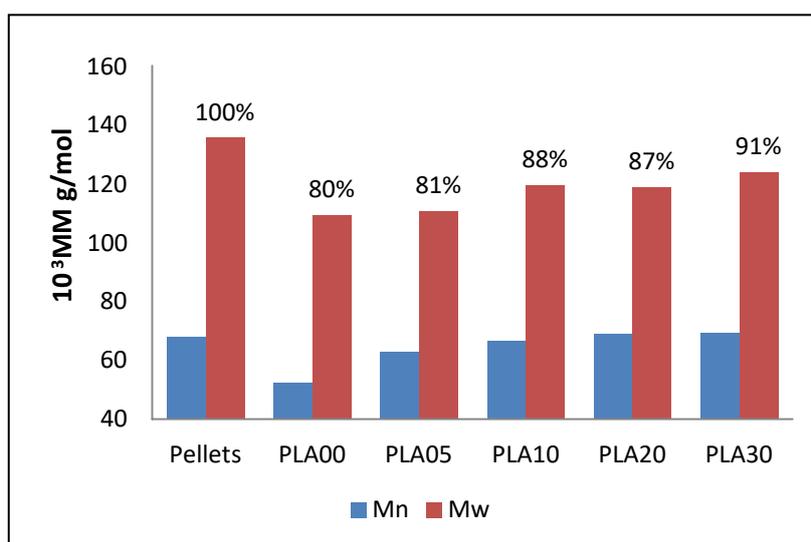


Figura 2. Massa Molar Numérica (Mn) e Ponderada e Ponderada (Mw) do pellet e das composições.

A Tabela 1 apresenta os resultados de densidade e tração dos compósitos processados. Verifica-se o aumento da densidade de 1,3 g.cm⁻³ no PLA 00 para 1,5 g.cm⁻³ no PLA 30 visto que a densidade do mármore Bege

Bahia que é 2,7 g.cm-3, superior ao da matriz polimérica, 1,2 g.cm-3, causando tal aumento. Já os resultados de tração indicam que a adição de carga mineral contribuiu para o aumento da rigidez das peças impressas, pois o valor do módulo para a amostra PLA00 aumentou de 1.911,14 para 2.389,63 MPa na amostra PLA 30.

Tabela 1. Valores de densidade e tração das peças impressas.

	Densidade (g.cm-3)	Tração (MPa)
PLA00	1,2703±0,0001	1.911,14±33,39
PLA05	1,3018±0,0002	1.931,94±11,41
PLA10	1,3356±0,0003	1.977,68±38,58
PLA20	1,4135±0,0002	2.125,80±11,69
PLA30	1,4995±0,0002	2.389,63±13,25

Na Figura 3 estão apresentados os resultados de rugosidade das peças, com os valores da média aritmética das amplitudes de pico (Ra) que foram gerados pela passagem de uma ponta pela superfície do corpo de prova no eixo Z de fabricação. Tais valores foram gerados por meio da análise de perfilometria e indicam que a amplitude do polímero sem carga é na ordem de 10 µm e nas amostras compósitas os valores de amplitude ficaram em 8 µm, independente do percentual de carga mineral adicionado. Tal efeito poderia estar relacionado com o efeito comum aos polímeros que é o efeito de inchamento do extrudado. Já a rugosidade no sentido da deposição do filamento, nos eixos XY, o equipamento não tinha precisão na medição.

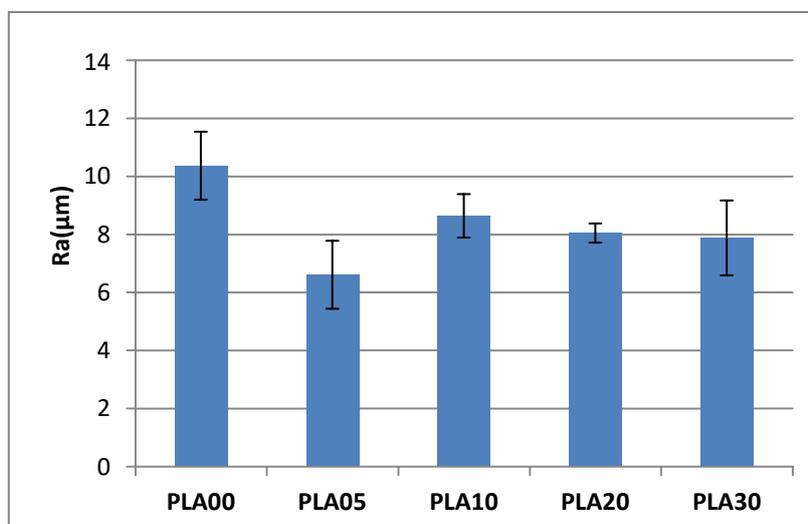


Figura 3. Rugosidade dos copos de prova impressos medidos no eixo Z de impressão.

Na Figura 4 observam-se os resultados da análise colorimétrica, que fornece dados sobre o índice de brilho e luminosidade. Tais características visuais descrevem a aparência do objeto, podendo refletir a aceitação das peças produzidas por estes filamentos na mimetização da rocha do monumento que se deseja substituir. Verifica-se que houve considerável diminuição no brilho nas peças impressas, na ordem de 40% para a amostra PLA30. Como indicaram as micrografias das superfícies, o aumento na irregularidade da superfície corrobora na maior difusão dos raios refletidos, decorrendo na diminuição do brilho. A inserção da carga mineral concedeu coloração tendendo às características da rocha, bege clara. Já o índice de luminosidade permaneceu em torno

de 75% nas amostras contendo carga mineral, valor este superior ao encontrado na amostra PLA00 que era de 60%, indicando que a adição de carga influenciou no aumento da luminosidade, ou seja, as peças se tornaram mais claras.

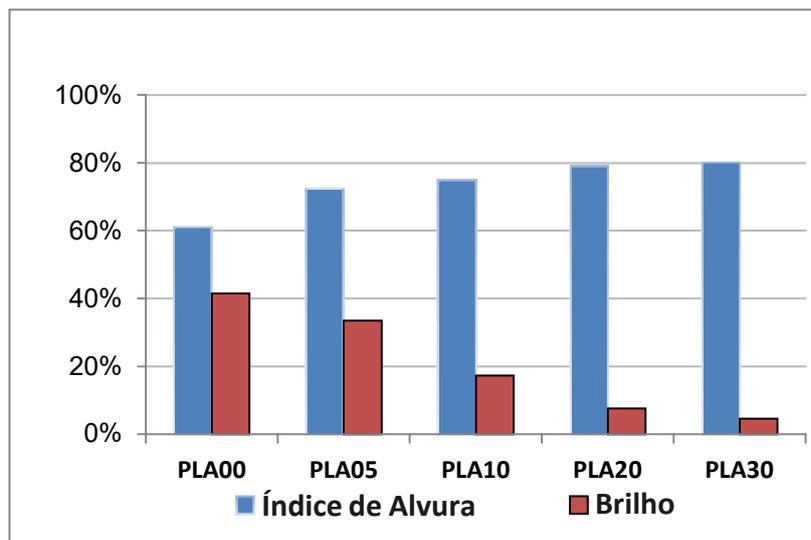


Figura 4. Grau de luminosidade e brilho dos corpos de prova impressos.

As Figuras 5 A a D apresentam as micrografias das amostras PLA 05, 10, 20 e 30, respectivamente, onde verifica-se que houve diferença no tamanho das partículas/aglomerados. Na amostra PLA05 há aglomerados com aproximadamente 40 μm e nas demais amostras, essa aglomeração é de aproximadamente 10 μm , podendo indicar melhor dispersão das partículas nas amostras PLA 10, 20 e 30. Tais resultados auxiliam na localização pontual da carga na matriz polimérica e é especialmente importante para observar a presença ou não de aglomerados e a dispersão das partículas na matriz polimérica.

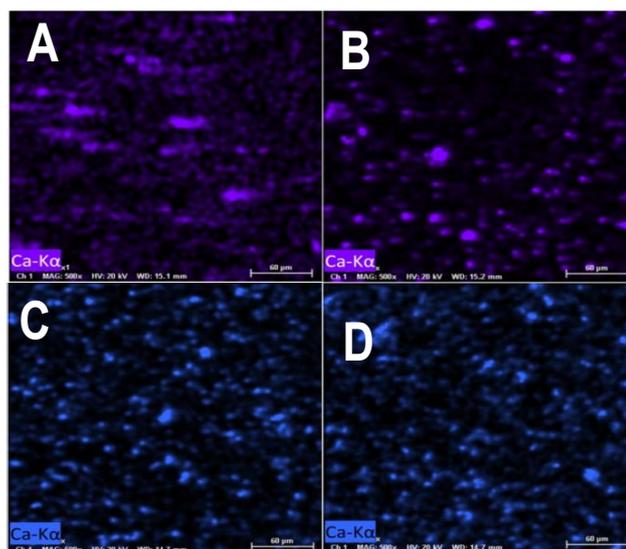


Figura 5. Mapa composicional de EDS pela identificação de cálcio das amostras PLA 5, 10, 20 e 30, nas imagens A-D, respectivamente.

5. Conclusões

Conclui-se que há viabilidade técnica da adição de carga mineral na matriz do PLA usado em impressão 3D, uma vez que a carga mineral contribuiu para a preservação da massa molar e aumento do módulo elástico da matriz polimérica de PLA. O compósito apresentou aumento na densidade de no máximo 0,2 g.cm⁻³ em relação ao polímero puro. A altura do filamento depositado, a rugosidade medida, apresentou melhora com a inserção da partícula. O mapa composicional por EDS indicou a diminuição de aglomerado na matriz com o aumento mássico do resíduo. Por fim, a colorimetria indicou diminuição do brilho e aumento da luminosidade na superfície das peças impressas indicando maior características da rocha, sendo isso positivo para mimetizar as rochas dos monumentos que se deseja restaurar.

6. Agradecimentos

Ao CETEM e ao PEMM da UFRJ pela infraestrutura e ao CNPq pelo apoio financeiro.

7. Referências Bibliográficas

ALHAZMI, M.W. e BACKAR, A.H. (2020). **Influence of infill density and orientation on the mechanical response of PLA specimens produced using FDM 3D printing**, International Journal of Advanced Science and Technology, vol. 29, No 6, 3362–3371.

BHATTA, S. (2020) Pollution. Earth e Human. **Basics of Acid Rain That You Must Know**. <https://earthandhuman.org/acid-rain>. Acesso em: 25 nov. 2022.

CARDOSO, P.H.M. et al. (2020) **Mechanical and dimensional performance of poly(lactic acid) 3D-printed parts using thin plate spline interpolation**, Journal of Applied Polymer Science, vol. 137, nº 39, 1-18, doi:10.1002/app. 49171.

DALTO, D.P.S.; RIBEIRO, R.C.C. e MOURA, L.C.R. (2018). **Characterization of the Lime Mortars of the Rui Barbosa House Museum in Rio De Janeiro, Brazil**. Minerals, v. 8, p. 50.

JACOBY, J. (2020) **Statue-toppling, right and wrong**. <https://www.bostonglobe.com/2020/06/12/opinion/statue-toppling-right-wrong/>. Acesso em: 25 nov. 2022.

RICARDO, A.M. et al. (2017) **Mapeamento das morfologias de alteração das rochas do Paço Imperial, Rio de Janeiro**. GEOLOGIA USP. SÉRIE CIENTÍFICA, v. 17, p. 45.

SOUZA, C.M e RIBEIRO, R.C.C. (2021) **Influência do processo de urbanização e das condições meteorológicas na deterioração das rochas das fachadas do monumento histórico do Paço Imperial**. <https://doi.org/10.34117/bjdv7n5-594>, v. 7, p. 52618-52629.