



EGAS MONIZ SCHOOL
of HEALTH & SCIENCE

INSTITUTO UNIVERSITÁRIO
EGAS MONIZ

INSTITUTO UNIVERSITÁRIO EGAS MONIZ

MESTRADO EM TECNOLOGIAS LABORATORIAIS EM CIÊNCIAS FORENSES

ANÁLISE E COMPARAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS E OBJETOS DE IMPRESSÃO 3D FDM ATRAVÉS DA UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DE FTIR E DA ESPECTROSCOPIA DE RAMAN PARA USO NA ANÁLISE DE ARMAS DE FOGO IMPRESSAS

Trabalho submetido por
David Antunes Campos
para a obtenção do grau de Mestre em Tecnologias Laboratoriais em
Ciências Forenses

setembro de 2023



EGAS MONIZ SCHOOL
of HEALTH & SCIENCE

INSTITUTO UNIVERSITÁRIO
EGAS MONIZ

INSTITUTO UNIVERSITÁRIO EGAS MONIZ

MESTRADO EM TECNOLOGIAS LABORATORIAIS EM CIÊNCIAS FORENSES

ANÁLISE E COMPARAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS E OBJETOS DE IMPRESSÃO 3D FDM ATRAVÉS DA UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DE FTIR E DA ESPETROSCOPIA DE RAMAN PARA USO NA ANÁLISE DE ARMAS DE FOGO IMPRESSAS

Trabalho submetido por
David Antunes Campos
para a obtenção do grau de Mestre em Tecnologias Laboratoriais em
Ciências Forenses

Trabalho orientado por
Prof. Doutor Paulo Jorge Silva Rebelo Manuel

e coorientado por
Prof. Doutor Carlos Eduardo Proença Família
Mestre José António dos Santos Pereira

setembro de 2023

Agradecimentos

Tenho primeiro de agradecer ao Instituto Universitário Egas Moniz por disponibilizar as suas instalações para a realização da investigação planeada, assim como todos os equipamentos laboratoriais pedidos, que foram indispensáveis para a aplicação das técnicas elaboradas nas amostras em estudo.

Agradeço ao Professor Doutor Paulo Manuel, o orientador de toda esta dissertação, por me ter guiado e apoiado desde o início da elaboração da investigação que se iria realizar, assim como por partilhar todo o seu conhecimento para que a mesma fosse terminada com sucesso.

Agradeço ao Professor Doutor Carlos Família, coorientador desta tese, por todo o apoio e orientação técnica e científica na criação e aplicação das metodologias escolhidas para se realizarem, pela disponibilidade na resolução de quaisquer questões que tenham surgido e também por verificar se todo o conhecimento científico aplicado se encontrava factualmente correto.

Agradeço ao Subintendente José António dos Santos Pereira, também coorientador desta tese, pela sua ajuda na disponibilização e auxílio na utilização de um equipamento em falta nas instalações do instituto universitário, que era necessário para obter os resultados em falta e para concluir as metodologias elaboradas e também pelo auxílio na organização destes resultados.

Agradeço ao Artur Fuste, pela sua ajuda na impressão dos materiais necessários para analisar durante a investigação, e pela disponibilização dos seus equipamentos de impressão 3D, assim como os seus conhecimentos sobre esta área.

Por fim, agradeço a toda a minha família pelo apoio e ajuda durante todo o processo de investigação e também durante a escrita desta dissertação.

Certificado de Originalidade

Certifico que sou responsável pelo trabalho submetido neste relatório e que o trabalho é original, não sendo copiado ou plagiado de outra fonte, excetuando o especificado nas referências. Adicionalmente, declaro que o trabalho em si contido não foi submetido anteriormente para qualquer outro propósito.

A handwritten signature in dark ink, reading "David Campos", is positioned above a horizontal line.

30 de setembro de 2023

Resumo

A impressão a três dimensões (3D) é um método de criação de objetos que tem vindo a ter um aumento na sua utilização por indivíduos sendo necessário que sejam criadas metodologias para a análise dos objetos que podem ser impressos com recurso a esta tecnologia, mais especificamente objetos que possam ser utilizados em atos criminosos e deixados nas cenas do crime, como armas de fogo.

Nesta investigação foram usados filamentos de impressão 3D que foram depois utilizados para imprimir objetos, sendo esses os mais comumente usados por cidadãos comuns e que já tinham sido testados como apropriados para a impressão de armas de fogo.

Para o seu estudo foram selecionadas duas metodologias de análise química: a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e a espectroscopia de Raman. Ambos os métodos foram selecionados não só por serem apropriados para utilização em materiais sólidos como também por terem já sido testados como apropriados em prévios estudos para a análise de materiais de impressão 3D.

Depois de terem sido aplicados os métodos selecionados os resultados foram comparados permitindo concluir que as metodologias se encontram preparadas para a utilização em materiais de impressão 3D e nos objetos impressos por estes mesmos, que podem ser encontrados em cenas de crime durante investigações.

Os resultados permitiram também concluir que com a utilização das duas metodologias, é possível fazer uma diferenciação entre diferentes tipos de materiais de impressão, mas não entre filamentos do mesmo material provenientes de marcas diferentes e também não entre filamentos de impressão 3D e objetos impressos por estes. Neste último, é apenas possível fazer uma ligação entre eles.

Palavras-chave: Impressão 3D, FTIR, espectroscopia de Raman, Armas de fogo, Ciências Forenses

*ANÁLISE E COMPARAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS E OBJETOS DE IMPRESSÃO 3D FDM ATRAVÉS DA
UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DE FTIR E DA ESPETROSCOPIA DE RAMAN PARA USO NA ANÁLISE DE ARMAS
DE FOGO IMPRESSAS*

Abstract

Three-dimensional printing (3D printing) is a method of creating objects, which has seen an increase in use by individuals and so it is necessary to create methodologies for analysing objects that can be printed by this technology, especially dangerous items that can be used to carry out crimes and then left behind in crime scenes, as is the case with firearms.

For this investigation, a variety of 3D printing filaments were first selected, which were then used to print objects; the filaments chosen being the ones most used by common citizens, and which had already been tested as suitable for the 3D printing of firearms.

The two methodologies which the filaments and objects were later subjected to, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and Raman spectroscopy, were selected not just for their ease of use in solid materials but also because they had also already been tested as appropriate for the analysis of 3D printing materials in previous studies.

After applying the chosen methodologies on every sample under analysis and obtaining various results, they were all compared with each other: these comparisons allowed it to be concluded that the applied methods were prepared for use in 3D printing materials and 3D printed objects, many of which can be found in crime scenes.

The obtained results also brought about the conclusion that with the use of the two analysis methodologies, it is possible to differentiate between different types of printing materials, but not between filaments of the same material from different brands and not between 3D printing filaments and their respective printed objects. In the latter, it is only possible to establish a connection between them.

Keywords: 3D printing, FTIR, Raman spectroscopy, Firearms, Forensic Science

*ANÁLISE E COMPARAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS E OBJETOS DE IMPRESSÃO 3D FDM ATRAVÉS DA
UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DE FTIR E DA ESPETROSCOPIA DE RAMAN PARA USO NA ANÁLISE DE ARMAS
DE FOGO IMPRESSAS*

Índice

I. Introdução.....	9
II. Materiais e Métodos	27
1. Materiais	27
2. Métodos	31
III. Resultados	34
1. FTIR filamentos.....	34
2. FTIR objetos impressos	36
3. Espectroscopia de Raman filamentos	38
4. Espectroscopia de Raman objetos impressos	41
IV. Discussão dos Resultados.....	45
V. Conclusões.....	48
VI. Contribuições Futuras.....	50
VII. Referências Bibliográficas.....	51
VIII. Anexos	

Índice de figuras

Figura 1. Modelo de impressora 3D FDM	11
Figura 2. Exemplo de um filamento para impressão 3D FDM	11
Figura 3. Exemplo de objetos impressos por uma impressora 3D FDM.....	11
Figura 4. Partes de uma arma de fogo. Fonte: (25)	17
Figura 5. Modelo 3D da arma de fogo designada como “Liberator”, criado no software PrusaSlicer	18
Figura 6. Impressora 3D FDM Original Prusa MINI+	27
Figura 7. FTIR Spectrum 65, marca PerkinElmer.....	32
Figura 8. Espectrómetro de Raman Mira DS da marca Metrohm	33
Figura 9. Espetros de FTIR de filamentos de PLA, ABS, PETG, Nylon e ASA	34
Figura 10. Espetros de FTIR de filamentos de PLA e ABS de marcas diferentes	35
Figura 11. Espetros de FTIR do filamento de ABS cinzento da marca Reprap PT	35
Figura 12. Espetros de FTIR de objetos de PLA, ABS, PETG, Nylon e ASA	36
Figura 13. Espetros de FTIR de filamentos e objetos de PLA e Nylon	37
Figura 14. Espetros de FTIR de objetos de PLA e ABS de marcas diferentes	37
Figura 15. Espetro de FTIR do objeto de PLA laranja da marca Reprap PT	38
Figura 16. Espetros de Raman de filamentos de PLA, ABS, PETG, Nylon e ASA	39
Figura 17. Espetro de Raman do filamento de ABS cinzento da marca Formfutura	39
Figura 18. Espetro de Raman do filamento de PLA turquesa da marca Formfutura	40
Figura 19. Espetros de Raman de filamentos de PLA e ABS de marcas diferentes	40
Figura 20. Espetro de Raman do filamento de PLA preto da marca Devil Design.....	41
Figura 21. Espetro de Raman do filamento de ABS preto da marca Tucab.....	41
Figura 22. Espetros de Raman de objetos de PLA, ABS, PETG, Nylon e ASA.....	42
Figura 23. Espetros de Raman de filamentos e objetos de Nylon e PETG	43
Figura 24. Espetros de Raman de objetos de PLA e ABS de marcas diferentes.....	43
Figura 25. Espetro de Raman do objeto de PETG azul-escuro da marca Formfutura ...	44

Índice de tabelas

Tabela 1. Filamentos e objetos utilizados em análise.....	31
---	----

Lista de abreviaturas

ABS	Acrilonitrila-butadieno-estireno
ASA	Acrilonitrila-estireno-acrilato
ATR	Reflectância total atenuada
FDM	Fused Deposition Modeling (Modelagem de deposição fundida)
FTIR	Espetroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
PETG	Polietileno tereftalato + glicol
PLA	Ácido polilático
UV	Ultravioleta
3D	Três dimensões

I. Introdução

1. Contextualização

A impressão 3D é uma tecnologia recente e em evolução constante, que tem mostrado aplicações em diversas áreas, designadamente na indústria automóvel, aeroespacial, calçado, próteses médicas e veterinárias. Uma grande vantagem do uso desta tecnologia é o facto de ser capaz de criar estruturas complexas de forma mais simplificada e de produzir muito menos desperdício de material na sua aplicação. (1)

Para além do seu uso em ambiente profissional, a impressão 3D está também cada vez mais disponível aos cidadãos devido ao pequeno porte das impressoras e dos seus preços cada vez mais acessíveis. Por outro lado, o uso das impressoras 3D é cada vez mais fácil, não sendo necessário conhecimentos técnicos especiais para se operar o equipamento e estando os conhecimentos necessários disponíveis em sites públicos como por exemplo o Youtube. De acordo com Day e Speers (2019), entre os anos de 2015 e 2017, a indústria de impressão 3D teve uma taxa de crescimento de 26% sendo que em 2015 estimou-se que tenham sido vendidas 280.000 impressoras 3D a nível mundial. Em 2017, esse número cresceu para 528.952. (2)

Este tipo de tecnologia pode ser utilizado para fins ilícitos como por exemplo a produção de objetos que auxiliam no cometimento de crimes, armas de fogo e chaves falsas, merecendo assim a atenção das Ciências Forenses.

Para além de usos ilícitos, a impressão 3D pode ser utilizada como um recurso em investigações forenses, de modo a se realizarem reconstituições de cenas de crimes, de acidentes e reconstruções de evidência e de esqueletos não identificados. É necessário, então, que a utilização desta técnica seja desenvolvida para que se possam criar metodologias de utilização da impressão 3D com fins forenses para se conseguir minimizar possíveis erros e para facilitar a análise dos resultados obtidos. É também importante criar resultados referência para que possam ser utilizados em comparações com novos resultados, de modo a evitar que se tomem conclusões erradas com a respetiva análise. (3,4)

2. A Impressão 3D

A impressão 3D de objetos pode ser realizada com técnicas de impressão variadas, dependendo do tipo de materiais que se pretende utilizar e de como a impressão é realizada.

Ao contrário dos processos de manufatura tradicionais que são feitos por subtração, como a criação de orifícios numa estrutura sólida para se criar uma determinada forma, a impressão 3D é um processo de manufatura aditivo onde são colocados os materiais desejados em camadas até se criar uma forma específica. Normalmente a criação de um objeto por esta técnica segue três passos distintos:

1. Criação de um modelo 3D do objeto que se pretende imprimir;
2. Tradução do modelo criado para camadas horizontais de 2 dimensões;
3. Impressão do objeto desejado pela impressora 3D pela deposição das camadas definidas anteriormente, até o objeto estar completo.

O modelo do objeto desejado pode ser criado de raiz ou obtido a partir de diversos sites que existem para armazenar modelos que tenham já sido criados anteriormente por outros utilizadores e depois impresso. Outra possibilidade é o uso de um scanner 3D para a obtenção de um modelo de um objeto já existente, sendo depois impressa uma cópia desse objeto pelo uso desse modelo.

No caso específico da impressão 3D por modelagem de deposição fundida (FDM), o objeto desejado irá ser criado com base em materiais que são fundidos a altas temperaturas e depois colocados nas camadas definidas pela impressora à medida que o material arrefece. (4)

Uma impressora 3D que utilize a técnica de impressão FDM tem na sua estrutura uma cabeça aquecida, onde o material escolhido para a impressão é fundido e depois depositado numa base de construção a partir de um bico fino, de modo a fazer a criação das várias camadas necessárias, sendo que esta base pode ou não estar também aquecida, de modo que o material impresso arrefeça mais lentamente e se impeça a formação de deformações na estrutura final. A cabeça e o bico da impressora movem-se horizontalmente na base até criarem a camada fina inicial que irá arrefecer e solidificar,

Introdução

subindo depois e criando cada camada uma a uma verticalmente, deixando-as arrefecer até o objeto estar completo. Alguns tipos de impressoras 3D FDM podem ter uma segunda cabeça aquecida, de modo a permitir a criação de outras camadas simultaneamente e da utilização de várias cores, sendo que é mais comumente utilizada para a criação de estruturas de apoio para o objeto principal, que serão retiradas no final da impressão pois são solúveis em água. Pode também ser utilizada para imprimir com vários materiais simultaneamente. (5)

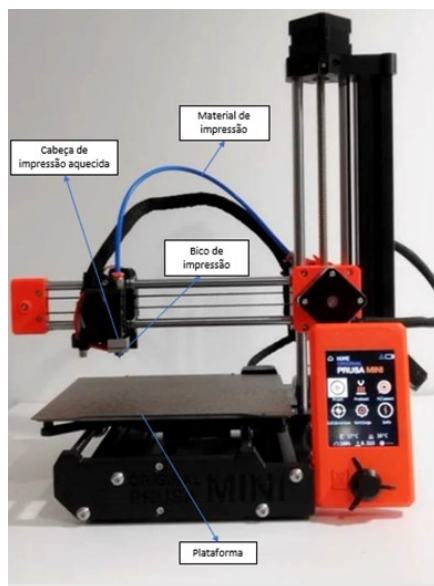


Figura 1. Modelo de impressora 3D FDM

As impressões 3D pela técnica de FDM são mais baratas e rápidas, mas criam objetos impressos de menor qualidade quando comparados a outros métodos, sendo que esta técnica é mais comumente utilizada na área aeroespacial, automóvel e da medicina. (6,7)



Figura 2. Exemplo de um filamento para impressão 3D FDM



Figura 3. Exemplo de objetos impressos por uma impressora 3D FDM

3. Materiais de impressão

Existe uma grande variedade de materiais que podem ser utilizados para este tipo de impressão 3D dependendo do tipo de objeto que se pretende criar, que propriedades físicas o objeto deve ter, a sua cor, entre várias outras possibilidades.

Para que possa ser utilizado neste tipo de impressões, o material tem de ser fusível pela impressora, de modo que possa então ser colocado sobre a base de construção para solidificar e de seguida atingir-se a forma pretendida. Existe uma grande variedade de materiais que se adequam a estas necessidades e que podem ser utilizadas para realizar impressões. As categorias que são mais comumente utilizadas são os polímeros ou os plásticos, entre eles os mais comuns são o ácido polilático (PLA) e o acrilonitrila-butadieno-acrilato (ABS), sendo muito utilizados para impressões domésticas pelas suas variadas cores. Podem também ser utilizados metais como cobre, bronze ou ouro para impressões de objetos para serem utilizados como partes de máquinas. Ainda podem ser utilizados outros tipos de materiais especiais como madeira, nylon ou até materiais comestíveis. Devido a esta grande variedade de materiais disponíveis, podem também imprimir-se uma enorme pluralidade de elementos, mesmo por cidadãos comuns como objetos decorativos, mobília ou peças para outros objetos. (8)

Deve ter-se sempre em conta o tipo de objeto que se pretende imprimir e a função que irá desempenhar, de modo a escolher-se o material mais apropriado. Por exemplo, se se pretende criar um item que tenha uma maior resistência a impactos e a elevadas temperaturas, deve escolher-se o ABS. O material mais adequado para se criar um objeto que seja biodegradável e sem odor é o PLA. Outros dois materiais habitualmente utilizados são o polietileno tereftalato + glicol (PETG) e o Nylon, que podem ser utilizados, respetivamente, para a criação de objetos impressos que sejam à prova de água ou mais leves e parcialmente flexíveis. (9)

Nos casos de impressão 3D FDM, os materiais mais utilizados pelos utilizadores de impressoras 3D são o ABS e o PLA. O PLA é considerado um material fácil de usar para impressões, criando objetos de boa qualidade visual e bastante rígidos, tendo como desvantagem a sua baixa resistência à humidade. É também menos poluente, visto que é

um material criado por matéria natural como o amido, sendo igualmente biodegradável. (10)

Por outro lado, o ABS é escolhido em vez de PLA quando se pretende criar objetos que necessitem de resistir a temperaturas mais elevadas e a impactos. Porém, este material é sensível à luz ultravioleta (UV) e desenvolve odores durante a sua impressão que podem afetar o produto final desejado.

Os outros dois materiais mais comuns entre utilizadores são o Nylon e o PETG, apresentando diferentes propriedades que podem ser úteis em impressões variadas. O PETG apresenta uma alta resistência à humidade, é reciclável e pode entrar em contacto com alimentos em segurança, sendo que é mais pesado que o PLA e ABS e risca-se facilmente. Por sua vez, o Nylon é um material de impressão que se pode utilizar para a criação de objetos que necessitem de uma grande resistência contra impactos e que sejam algo flexíveis, contudo tem a desvantagem de absorver bastante humidade da atmosfera em redor. (11,12)

Constitui uma alternativa que pode ser utilizada como substituto para o ABS em impressões de objetos que necessitem apresentar maior resistência, o acrílico-estireno-acrilato (ASA). Tal como o ABS, a ASA é uma matéria-prima bastante resistente que consegue resistir a variações entre altas e baixas temperaturas, assim como à luz UV. Tem, no entanto, a desvantagem de absorver alguma humidade a partir da atmosfera em redor. (10)

Deverão então ser analisados estes tipos de materiais mais frequentemente utilizados pelo comum cidadão em impressões FDM, pois serão estes os mais prováveis de estarem envolvidos na criação de itens com fins ilícitos, ou de serem encontrados em cenas de crime. É também mais provável que este tipo de objetos seja criado de forma caseira, e não com recurso a fábricas ou lojas de impressão 3D, logo, terão de ser utilizados materiais que possam ser adquiridos por qualquer cidadão.

4. As armas de fogo e a impressão 3D

Com o aumento da utilização destas técnicas de impressão, deve ter-se em conta o tipo de objetos que podem ser impressos por estes materiais, nomeadamente objetos perigosos e que podem ser utilizados com facilidade para cometer atos ilícitos. Entre este tipo de objetos, as armas de fogo constituem uma séria preocupação. Com base nesta preocupação, determinou-se que dever-se-iam analisar filamentos que tinham já sido utilizados para a impressão com sucesso de armas de fogo que foram capazes de realizar disparos: mais especificamente, filamentos de PLA, ABS e PETG. Estes filamentos foram utilizados por Trincat et al. (2022) para a impressão de várias armas de fogo, sendo que as armas impressas com PLA e PETG sofreram maiores danos, tendo o cano das armas explodido após os disparos. Mesmo assim, foi conseguido disparar estas armas impressas. As armas impressas por ABS também se tornaram inutilizáveis após um disparo, mas os canos sofreram menos danos e as munições disparadas por estas armas conseguiram penetrar mais fundo os alvos quando comparadas com as anteriores. (13)

Honsberger et al. voltaram também a imprimir várias armas de fogo com ABS fortificado que conseguiram ser disparadas, reforçando assim as conclusões de Trincat et al. (2022) que estas armas se tornam inutilizáveis após cada disparo inicial. (13,14)

Finalmente, Black et al. (2017) manufacturaram várias armas de fogo com materiais diferentes: ABS, PETG, PLA e Nylon. Neste estudo, as armas impressas por ABS, PETG e PLA foram disparadas com sucesso várias vezes até se tornarem inutilizáveis, enquanto as armas impressas em Nylon tornaram-se inutilizáveis assim que foram disparadas, sendo então apenas úteis para um único disparo, não sendo assim um material apropriado para a criação deste tipo de objetos. (15)

Visto que neste momento não é possível a impressão 3D de uma arma de fogo completa devido à complexidade deste tipo de objeto, é necessário que sejam realizadas várias impressões sucessivas para todas as partes necessárias, sendo posteriormente montada a arma de fogo que se pretendeu imprimir inicialmente. Contudo, nem todas as partes de uma arma de fogo conseguem ser impressas por métodos de impressão normalmente acessíveis a cidadãos como a impressão 3D FDM, sendo que iremos fazer uma distinção

entre as partes que compõem uma arma de fogo, as que podem ser impressas por uma impressora 3D FDM e a parte essencial que não pode.

Consultando o Regime Jurídico das Armas e suas Munições (RJAM), introduzido pela Lei n.º 5/2006, de 23 de fevereiro, com as sucessivas alterações, no seu Artigo 2.º, n.º 1 p), uma arma de fogo pode ser definida como “arma portátil, com cano ou canos, concebida para disparar, apta a disparar ou suscetível de ser modificada para disparar projétil ou múltiplos projéteis, através da ação de uma carga propulsora”. Este tipo de objeto pode ser facilmente utilizado para causar danos corporais, assim como ser utilizado como meio para ameaças, entre outros tipos de atos ilícitos, constituindo grande interesse forense, especialmente as armas de fogo obtidas de forma ilícita, como as armas impressas. Estes tipos de armas de fogo podem ser mais atraentes para alguns criminosos visto que são mais difíceis de serem identificadas pelos detetores usuais e também porque são facilmente destruídas após a conclusão do ato criminoso. Em determinados países, é também possível que seja mais fácil obter uma arma de fogo por métodos de impressão do que uma arma tradicionalmente manufaturada. (16–18)

As armas de fogo impressas por estes métodos e posteriormente montadas por indivíduos nas suas habitações de forma ilegal são denominadas de armas fantasma. Armas criadas desta forma podem não apresentar números de série, o que as torna mais difíceis de rastrear quando são utilizadas em atos ilícitos. Este tipo de armas de fogo apresentam um grande perigo para a segurança dos cidadãos devido ao facto que podem ser produzidas por qualquer pessoa com uma impressora 3D adequada e com o conhecimento necessário para a aplicar desta forma. Estas armas podem depois ser utilizadas para cometer crimes, visto que são tão letais como as armas de fogo fabricadas de forma legal.

A utilização deste tipo de armas de fogo em crimes tem verificado um crescimento ao longo do tempo, especialmente em locais com leis mais severas para as armas tradicionais, sendo que na Califórnia as armas fantasma contabilizaram de 25 a 50% das armas de fogo recuperadas em cenas de crime num período de 18 meses, de 2020 a 2021. De acordo com os dados disponíveis publicamente, já foram recuperadas 37.000 armas fantasma desde 2017 a 2023 nos EUA, sendo que se verificou um aumento de mais de 1.000% do uso deste tipo de armas de fogo em crimes também desde esse mesmo ano. (19–21)

A primeira exposição das armas fantasma ao público foi a sua utilização num crime que ocorreu em 2013 na Califórnia, em que um homem, John Zawahri, matou seis pessoas numa universidade, incluindo o seu pai e irmão. Em 2017, outro atirador matou a sua mulher e quatro outras pessoas no mesmo estado e em 2019 um adolescente usou uma arma fantasma para matar dois colegas e ferir três outros na sua escola em Los Angeles. (22) Este tipo de armas de fogo ainda não foi registado como tendo sido utilizado para cometer quaisquer crimes em Portugal de acordo com os dados públicos disponíveis.

Existem diferentes tipos de armas de fogo, todas com a sua composição única e específica para a função que pretendem desempenhar, mas todas as armas de fogo partilham entre si partes fundamentais que são necessárias para o seu funcionamento correto: a corredeira/culatra, o cano, o aparelho de pontaria, a câmara, o cão, o gatilho, o punho e o guarda-mato (Figura 4).

A corredeira/culatra é uma parte de cada arma de fogo que bloqueia a câmara traseira enquanto se efetua o disparo e pode ser deslocada para se inserir outras munições seguidamente, sendo que a câmara é uma parte ou extensão do cano da arma de fogo que irá conter a munição quando esta está na posição de disparo. Por sua vez, o cano é um cilindro longo no topo da arma de fogo onde o projétil ou projéteis são expelidos quando se faz o disparo, sendo que pode ter estrias que dão rotação e estabilidade à bala, que a fará ir mais longe e penetrar o alvo com maior força.

O gatilho é o mecanismo que vai acionar os vários mecanismos necessários para que o disparo da arma se efetue com sucesso e o punho é a parte de arma de fogo que é empunhada pelo indivíduo para se efetuar o disparo. O cão é uma parte fundamental de uma arma, que vai embater contra o percutor e causar a reação química que leva ao disparo do projétil pelo cano da arma.

O percutor também é essencial para o disparo, sendo uma vara metálica que irá chocar contra o fulminante da munição depois de receber o embate do cão, de modo a iniciar o disparo. O guarda-mato é a parte da arma de fogo que existe à volta do gatilho, de modo a prevenir a arma de ser acidentalmente disparada e o ponto de mira e a alça de mira constituem o aparelho de pontaria que existe em cima da corredeira, e que se podem alinhar para se apontar a um alvo específico que se pretende atingir. (17,23,24)



Figura 4. Partes de uma arma de fogo. Fonte: (25)

*Nota: Adaptado de Handgun Png Image por Alexis Bailey, 2015.
(<https://freepngimg.com/png/406-handgun-png-image>). CC BY-NC*

As armas de fogo podem ser quase totalmente impressas por impressoras 3D e facilmente manufaturadas por cidadãos comuns, sendo que o exemplo mais conhecido deste tipo de arma de fogo é a “Liberator”, que é uma arma de tiro-a-tiro ou tiro único. (26)

A Liberator é uma arma de fogo que foi criada inicialmente em maio de 2013, sendo que quando os seus diagramas de construção apareceram online em sites de distribuição de diagramas para impressão 3D, mais especificamente no site da “Defense Distributed Company”, uma comunidade de criação e partilha de esquemas para a criação de armas de alta tecnologia, tendo sido impressos 100.000 vezes em apenas 2 dias. Depois deste período, os diagramas foram retirados do site devido a um pedido do governo dos Estados Unidos da América, mas os ficheiros continuam disponíveis em outras localizações na internet através de utilizadores que já os tinham descarregado e em outros sites deste mesmo tipo de distribuição, sendo que é bastante difícil serem removidos quaisquer ficheiros da internet depois de terem sido carregados inicialmente. (15,27)

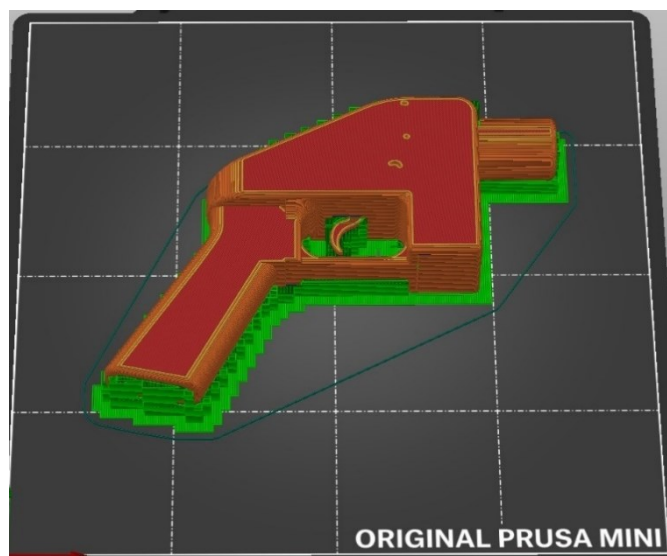


Figura 5. Modelo 3D da arma de fogo designada como “Liberator”, criado no software PrusaSlicer

Esta arma de fogo consegue apenas pode ser carregada com uma munição de cada vez, sendo que tem de ser recarregada após cada disparo. A Liberator é composta por 19 partes, 18 que conseguem ser impressas por impressoras 3D em polímeros, e uma que não se consegue, sendo esta peça fundamental o percutor, que tem de ser feito de materiais metálicos e não plásticos como o resto da arma. Sendo assim, as únicas partes metálicas utilizadas nesta arma são o percutor e as munições. No caso da primeira impressão desta arma para uma demonstração no site pelo criador, o percutor foi substituído por um prego comum. Devido ao facto de os materiais utilizados para a impressão serem plásticos, o cano teve de ser substituído após cada disparo devido a ter ficado inutilizável. Como esta arma de fogo é impressa quase totalmente por materiais não metálicos, é muito mais difícil de ser descoberta pelos detetores de metais que são normalmente utilizados para a deteção deste tipo de objetos. Um facto também preocupante, é no futuro esta parte metálica da arma poder ser igualmente impressa por outros materiais mais acessíveis e não detetáveis em Raios X ou mais difíceis de deteção. (13,14,28,29)

Considerando que esta arma é impressa quase totalmente por plásticos, o seu cano tende a tornar-se inutilizável após um único disparo em virtude das altas temperaturas que se geram durante as reações químicas provocadas pela combustão das pólvoras. Contudo,

testes realizados à “Liberator” impressos com vários tipos de materiais demonstraram que os projéteis conseguem atingir distâncias e profundidades de penetração que podem causar riscos para a saúde humana, sendo que deve obter-se o maior número de informação possível sobre este tipo de armas de fogo. (29)

É possível que no futuro sejam criados outros tipos de armas de fogo que consigam ser totalmente impressas por este tipo de equipamentos por cidadãos comuns, que sejam de maiores calibres e que também consigam ser carregadas com mais do que uma munição. Se isso ocorrer, estas armas de fogo impressas terão um maior poder destrutivo e poderão ser mais facilmente utilizadas em atos criminosos.

Devido a estes possíveis perigos, têm de ser criadas variadas metodologias que possam ser utilizadas na análise deste tipo de objetos assim como nas suas matérias-primas, para que possam ser aplicadas a vestígios encontrados em diferentes cenas de crime, levando a um eficaz rastreio deste tipo de armas.

Se aplicadas com sucesso, podem ser úteis na comparação de fragmentos encontrados em cenas de crime e objetos apreendidos, assim como para a comparação de matérias-primas com armas que possam ter sido impressas por elas, de modo a determinar se têm origem nos mesmos materiais ou não.

De acordo com a informação pública disponível, este tipo de armas de fogo ainda não é considerado um problema em Portugal, visto que não foram ainda documentados casos do seu uso em crimes, ou encontradas em outras cenas de crime que foram investigadas. Contudo, em Espanha, já ocorreram casos deste tipo. Em 2020, a polícia espanhola descobriu nas Ilhas Canárias uma fábrica de produção de armas ilegais por impressão 3D, tendo sido a primeira fábrica deste tipo encontrada no país, com as armas produzidas destinadas a serem vendidas através da internet. Mais recentemente, em 2022, a polícia espanhola deteve um indivíduo na Corunha que tinha produzido quase totalmente uma arma de fogo automática numa impressora 3D em sua casa, assim como várias outras armas que já estavam completas. Foram também encontradas três impressoras 3D e vários planos para a manufatura de mais armas de fogo de forma ilegal. (30,31)

5. Enquadramento legal

Um dos problemas do acesso facilitado à impressão 3D, é o possível uso deste tipo de tecnologia para o fabrico de armas de fogo que poderão facilmente ser utilizadas para cometer não só crimes, como também tráfico de armas através da venda destes objetos a outros indivíduos de forma ilícita. Ambas as situações são de preocupação para as Ciências Forenses, devido ao facto de que a criação de armas por impressão 3D por cidadãos sem autorização constitui um crime por lei.

De acordo com RJAM, no seu Artigo 86.º, n.º 1 c) o fabrico de armas de fogo sem autorização constitui crime, punido com pena de prisão de 1 a 5 anos, constituindo ainda crime de tráfico de armas de fogo, previsto e punido pelo artigo 87.º n.º 1 do mesmo diploma, sempre que as armas produzidas se destinem a ser transmitidas a outrem, agravando a moldura penal para o dobro no seu mínimo e máximo. Devido a isto, um dos objetivos da investigação realizada foi a criação de uma metodologia que possa ser utilizada para analisar este tipo de objetos impressos. (18)

Contudo, a existência desta lei, a qual também se aplica à impressão 3D de armas de fogo, pois no seu artigo 3º, n.º 2 alínea m) indica que é proibido o fabrico de armas de fogo sem autorização. Portugal, apesar de não possuir nenhuma lei que regule especificamente quais os objetos que podem ser produzidos em impressoras 3D, sendo esta uma fraqueza do ordenamento jurídico nacional, regula o fabrico de objetos mais perigosos como as armas de fogo. Por outro lado, vários outros países têm já leis específicas que regulam a impressão 3D e os objetos que podem ser impressos por estas técnicas:

- No Canadá, é ilegal o fabrico ou posse de qualquer tipo de arma impressa por impressão 3D sem licença e registo próprio, de acordo com a Lei C- 17; (31,32)
- Nos Estados Unidos da América, devido ao facto de armas de fogo serem mais fáceis de obter que na maioria dos países, de acordo com a lei “Undetectable Firearms Act of 1988”, o fabrico de armas de fogo por impressão 3D é permitida, desde que tenham peças de metal que as permitam ser detetáveis por detetores de metais; (31,33)

- O Japão tem uma lei sobre o fabrico de armas de fogo bastante similar à que se aplica em Portugal, sendo que qualquer indivíduo que pretenda fabricar qualquer tipo de armas, incluindo armas obtidas por técnicas de impressão 3D, tem de obter permissão do Ministério da Economia, Comércio e Indústria; (34)
- A Austrália é mais restritiva com as suas leis contra a impressão 3D de armas de fogo, impedindo a posse de quaisquer planos de criação de armas de fogo por esta técnica, com pena de até 14 anos de prisão pela posse deste tipo de itens; (35)
- Em Singapura, a legislação sobre as armas de fogo é extremamente restritiva, abrangendo também as armas de fogo impressas, sendo que a posse deste tipo de objetos pode levar à sentença de uma pena de morte sobre o indivíduo; (36)
- Os países que pertencem à União Europeia aderem a uma legislação comum sobre as armas de fogo, a “European Firearms Directive”, nomeadamente que é necessário que indivíduos tenham uma especial permissão para puderem disseminar planos de criação de armas de fogo ao público, incluindo-se nestes planos os ficheiros necessários para a impressão 3D deste tipo de objetos. (37)

Uma das dificuldades com a criação de leis que regulem a impressão 3D de objetos perigosos é o facto de ser difícil de impedir que este tipo de tecnologia consiga imprimir objetos como armas de fogo, mesmo criando-se software que detetem este tipo de elementos e os impeçam de imprimir, o indivíduo pode apenas imprimir o objeto desejado em peças e juntá-las depois da impressão, circundando as leis que poderão estar em vigor. Estes tipos de leis poderão também colidir com direitos de liberdade de expressão dos indivíduos de um país devido a proibirem a utilização de métodos de impressão 3D para a criação de específicos objetos ou partes deles, ou pela elaboração de software que limitaria os objetos que impressoras 3D conseguiriam imprimir, de modo a tentar prevenir a montagem de armas de fogo por este método.

6. Metodologias

O FTIR foi escolhido como o primeiro método de análise devido ao facto de ser um método rápido e não destrutivo, o que deixa os materiais em análise intactos para puderem ser submetidos a outros tipos de análises caso sejam necessárias. Isto é especialmente relevante em investigações forenses, visto que os vestígios devem ser deixados o mais inalterados possível para que possam ser feitos todos os testes considerados necessários, assim como puderem ser apresentados como provas em tribunal. Outra vantagem do uso desta técnica é o facto que pode ser utilizado em amostras sólidas, algo que muitas técnicas de análise não conseguem fazer, sendo que não precisa de ser realizado um grande tratamento de amostra antes de se passar à fase de análise. Escolheu-se também este método devido ao facto de já ter sido utilizado com sucesso para a análise de objetos impressos noutros artigos que foram lidos em preparação da investigação; nestes artigos a técnica de FTIR foi utilizada para a criação de espectros que conseguiram então ser analisados. (38–40)

O FTIR é uma técnica com uma elevada gama de aplicações diferentes, sendo que pode ser utilizada para a análise de materiais com variadas complexidades, desde pequenas quantidades de células até tecidos mais complexos ou objetos compostos por materiais desconhecidos. Este método baseia-se na análise da quantidade de luz infravermelha que é absorvida ou refletida pelo material selecionado, especificamente por moléculas presentes na amostra como lípidos, lipopolissacarídeos, ácidos nucleicos, carboidratos e proteínas. A análise da quantidade de luz que é absorvida e refletida irá dar origem a um espectro de FTIR único que irá refletir a composição do material que está a ser analisado, que pode depois ser comparado com outros espectros de modo a determinar-se do que o material é composto, ou se um objeto é feito de um determinado material ou não. Conclui-se pela similaridade de dois espectros de FTIR de amostras se são feitas dos mesmos materiais ou não. É também útil para se determinar a composição de misturas das quais se desconhece o método de criação. (41–43)

Antes de se realizar uma análise com FTIR, deve primeiro determinar-se os comprimentos de onda da luz infravermelha que será utilizada para a análise, visto que utilizar uma

extensão demasiado grande pode tornar os espectros mais difíceis de analisar, ou dar resultado a um espectro que não mostre resultados relevantes, apenas ruído.

Nesta investigação, foi utilizado um FTIR-ATR, ou FTIR de reflectância total atenuada, devido ao facto de este permitir a análise direta de amostras, sem precisar de pré-tratamento, assim como ser-se necessário menos quantidade de material para se conseguir resultados comparáveis. Neste tipo específico de FTIR, colocou-se o objeto a analisar sobre um prisma altamente refrativo presente no equipamento (sendo que este deve ter um maior índice de refração do que o material em análise), neste caso um diamante, e foi depois incidido sobre este um feixe de luz infravermelha criada pelo mesmo equipamento a um específico ângulo maior que o ângulo crítico, de modo que a luz seja refletida dentro do prisma escolhido. Esta reflexão interna do feixe criou um fenómeno denominado de onda evanescente, que ocorre quando um feixe de luz é totalmente refletido na fronteira entre dois meios. Esta onda saiu da superfície do prisma foi absorvida pela amostra com que está em contacto; sendo que no início deste contacto apenas sobressaiu do prisma poucos micrómetros, foi necessário então que a amostra em análise tivesse o maior contacto possível com a superfície do prisma. É nestas zonas de contacto que a amostra absorveu energia vinda do feixe de luz infravermelha, que atenuou a onda evanescente proveniente das reflexões, que foi depois lida pelo detetor no outro lado do prisma, e utilizada para criar espectros de FTIR característicos de materiais, que foram então analisados. (44–47)

A espectroscopia de Raman é um método de análise foi escolhido devido ao facto de ser rápido e não destrutivo, o que é um requerimento especialmente importante em casos de investigações forenses, deixando as amostras livres para serem sujeitas a outros métodos analíticos que podem ser então destrutivos, ou apenas para deixar o objeto na melhor condição possível para ser apresentado em tribunal. É também um método analítico que pode ser aplicado em amostras sólidas sem ter necessidade de tratamento pré-análise, o que é bastante útil quando se pretendem analisar amostras de forma rápida, até mesmo após serem descobertas numa cena de crime. De forma similar à leitura efetuada sobre o FTIR, escolheu-se também esta técnica após a leitura de artigos em que a espectroscopia de Raman tinha sido utilizada na análise de materiais de impressão 3D e de objetos impressos com sucesso. (48–50)

A espectroscopia de Raman é uma técnica analítica que se baseia na dispersão de fótons que ocorre quando um foco de luz monocromática é apontado a uma amostra molecular em análise. Mais especificamente, é uma técnica que analisa a radiação que é espalhada quando a luz incide sobre algo. Quando isto ocorre, os elétrons sobem para um nível de maior energia durante um curto período devido à influência do campo eletromagnético das moléculas, até voltarem a descer para níveis mais baixos de energia. A maioria dos fótons desce depois para o mesmo nível de energia do foco inicial, mas há uma minoria de elétrons que podem descer para níveis de mais alta ou baixa energia quando comparada com a energia da radiação inicial incidente no objeto. Essa radiação denomina-se de desvio Stokes se tiver maior energia, desvio Anti-Stokes se tiver menor energia, e desvio de Rayleigh se mantiver a energia que a radiação incidente inicial. É esta radiação com energia diferente da inicial que se denomina de desvio inelástico, ou desvio de Raman, e é de interesse analítico.

As interações entre a radiação que interage com o material em análise e o meio em si resultam em espectros deslocados do normal, que podem ser então analisados, visto que diferentes grupos funcionais e estruturas terão frequências vibracionais diferentes e únicas e sistemas moleculares podem ser então caracterizados pelos espectros obtidos. A espectroscopia de Raman caracteriza também tipos de ligações moleculares diferentes com níveis de energia. Devido a isto, é possível obter-se espectros diferentes de amostras compostas pelas mesmas moléculas, mas com estruturas moleculares diferentes. (51,52)

Devido ao facto que o “desvio” de Raman só ocorre numa pequena parte da radiação que incide num determinado objeto, é necessário que o equipamento utilizado para este método consiga criar um foco de luz monocromática de grande intensidade. Normalmente, os espectrómetros de Raman utilizam um laser como fonte de fótons para os seus propósitos.

De modo que se possa determinar também o intervalo de comprimentos de onda que se pretende utilizar, os espectrómetros são equipados com filtros holográficos, que servem para reduzir o impacto da luz do laser e permitir apenas a passagem de certos comprimentos de onda escolhidos, que serão depois ainda dispersos nos seus diferentes comprimentos de onda até atingirem a amostra. A dispersão que ocorrerá depois do

impacto do laser numa amostra é detetada pelo equipamento simultaneamente ou sequencialmente por um detetor, e essa informação será utilizada para a criação de um espectro Raman único, que poderá então ser analisado.

Tipicamente o desvio de Rayleigh é filtrado antes de chegar ao detetor, de modo a não afetar o espectro obtido. (53,54)

Tal como no uso da técnica do FTIR, deve primeiro determinar-se a extensão de comprimentos de onda que se pretende utilizar, de modo a não criar espectros demasiado extensos e difíceis de analisar, sendo que normalmente os espectrómetros de Raman têm uma extensão máxima de $10\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

Nesta dissertação, utilizamos um espectrómetro de Raman portátil com menor potência, mais especificamente o Mira DS da marca Metrohm, sendo que este equipamento tem uma gama de $400\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$. O facto deste espectrómetro ser mais pequeno e portátil significa que pode ser levado diretamente a cenas de crime durante investigações para se proceder à análise no local de possíveis materiais ilícitos como drogas, explosivos ou outros tipos de materiais perigosos. (55,56)

7. Objetivos e questões a responder

Com este projeto, pretendeu criar-se o início de uma base de dados de informação sobre impressão 3D de armas de fogo, mais especificamente sobre métodos que podem ser utilizados para realizar a investigação destas mesmas pela área das Ciências Forenses, visto que é necessário a criação de metodologias para a sua análise devido à crescente facilidade da sua obtenção por cidadãos comuns. Para tal, foram elaboradas duas questões que pretendiam ser resolvidas após a investigação ser concluída:

- É possível a criação de uma metodologia que consiga distinguir entre diferentes tipos de materiais utilizados na impressão 3D FDM?
- Esta metodologia poderá ser utilizada tanto em matérias-primas como em objetos já previamente impressos?

Os métodos que foram aplicadas tinham já sido utilizadas para a análise de materiais para impressão 3D com sucesso, sendo que iria então verificar-se se isto iria repetir nos materiais que tinham sido escolhidos para analisar ou não.

Os dados obtidos vão ter um importante uso para o futuro das Ciências Forenses, especialmente na análise de objetos impressos que sejam encontrados em cenas do crime ou que se suspeite tenham sido utilizados na prática de atos ilícitos, nomeadamente aqueles impressos pelos materiais escolhidos nesta dissertação. Contudo, este tipo de investigação terá de ser continuado, de modo a elaborar um catálogo de variados materiais e técnicas de impressão 3D, que possa ser utilizado em investigações criminais e em comparações. Neste projeto apenas foram analisados cinco tipos de materiais utilizados na impressão 3D FDM, sendo que para criar uma base de dados completa e útil para investigações forenses, ter-se-iam de analisar muitos outros materiais existentes, assim como materiais de uso para outros tipos de impressão 3D.

II. Materiais e Métodos

1. Materiais

Para a realização das metodologias selecionadas, foram doados para análise vários materiais e equipamentos, mais especificamente filamentos para utilização em impressão 3D FDM: foram utilizados diferentes filamentos de ABS, PLA, PETG, ASA e Nylon de cores e marcas variadas, de modo a obter resultados que podiam ser comparados entre si. Todos estes materiais de impressão escolhidos foram materiais que já tinham sido utilizados em estudos realizados previamente sobre a impressão 3D de armas de fogo, sendo que foram todos utilizados na impressão de armas de fogo que foram disparadas com sucesso pelo menos uma vez antes de se tornarem inutilizáveis. (57)

A análise com FTIR foi realizada por um FTIR Spectrum 65 da marca PerkinElmer e a análise com espectroscopia de Raman foi realizada por um espectrómetro de Raman Mira DS da marca Metrohm.

Foi utilizada uma impressora 3D FDM, a Original Prusa MINI+, que imprimiu todos os objetos que foram depois analisados com a metodologia definida. Foi escolhida esta impressora por ser um equipamento de fácil utilização e rápida impressão de variados itens. (58)

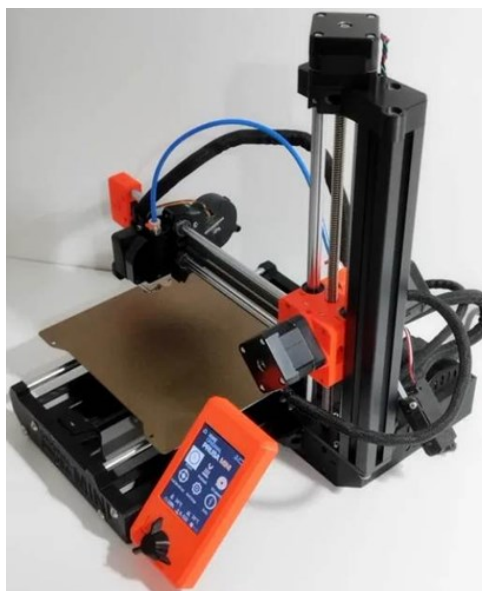


Figura 6. Impressora 3D FDM Original Prusa MINI+

Para fazer as análises pós-impressão com os métodos determinados, foram impressos diferentes cubos com os variados filamentos que tinham já sido analisados, sendo que tiveram diferentes características dependendo do material que estava em uso.

Os cubos impressos tiveram dimensões de 15 x 15 x 15 mm, com camadas de 0.3 mm na impressão. O diâmetro do extrusor da impressora utilizada foi de 0.4 mm, e a quantidade de filamento que saia dele durante a impressão foi de 95%.

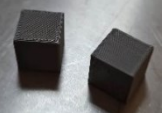
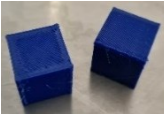
Os cubos criados com filamentos de PLA foram criados com um enchimento giroide a 15%, sendo este o padrão escolhido pois é mais habitual a sua utilização por impressoras 3D FDM, e cria os objetos mais rapidamente, dando-lhes uma estrutura interna mais resistente. A velocidade de impressão variou entre os 50 e 140 mm/s, e a temperatura da 1ª camada foi de 215°C, com a plataforma de impressão a 60°C. As seguintes camadas foram impressas a 210°C, novamente com a plataforma a 60°C. Não houve arrefecimento na 1ª camada, apenas a partir da 2ª camada e seguintes é que se aplicou um arrefecimento de 100% para melhorar a adesão entre as camadas do filamento, e para que não se descolem da plataforma de impressão.

Os cubos criados em PETG e em ASA tiveram o mesmo tipo de enchimento, mas a 30% e a mesma velocidade de impressão, mas a temperatura aplicada à 1ª camada foi de 230°C, com a plataforma a 85°C, e as seguintes camadas a uma temperatura de 240°C, com a plataforma a 90°C. Não houve arrefecimento nas primeiras 3 camadas, só a partir da quarta, com um arrefecimento de 30%.

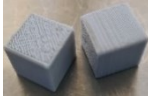
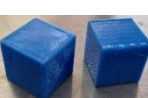
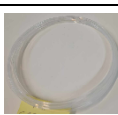
Os objetos impressos com ABS tiveram novamente o mesmo tipo de enchimento que as de PLA e a mesma velocidade de impressão, mas uma temperatura de impressão de 255°C constante durante toda a impressão dos cubos, com a plataforma a 100°C. Não houve arrefecimento nas primeiras 4 camadas, só a partir dessa camada é que houve arrefecimento a 15%.

Os objetos impressos com Nylon tiveram problemas na impressão, devido ao facto de ser um tipo de material muito higroscópico, absorvendo bastante humidade da atmosfera circundante e interferindo com a impressão dos objetos desejados. No caso da impressão dos cubos para análise, a água que era absorvida pelo filamento saia da boca de impressão em forma de vapor, e o espaço que deveria ser ocupado por Nylon não era. Outro

problema com a impressão foi o facto que o Nylon teve uma fraca adesão à plataforma de impressão, fazendo com que o objeto se descolasse. Devido a estas limitações técnicas, não se conseguiu imprimir cubos completos, mas realizaram-se análises com a parte que foi impressa do mesmo modo. Foram utilizadas temperaturas de 255°C durante toda a impressão e com a plataforma a uma temperatura de 100°C, mas não foi aplicado arrefecimento.

CÓDIGO	POLÍMERO	FORNECEDOR	PRÉ-IMPRESSÃO	PÓS-IMPRESSÃO
R002	Nylon	Taulman3D		
R003	PLA	Tucab		
R004	PLA	Formfutura		
R005	ABS	Formfutura		
R006	PLA	Eolas Prints		
R007	PETG	Formfutura		
R008	ASA	Formfutura		
R009	PETG	Eolas Prints		

ANÁLISE E COMPARAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS E OBJETOS DE IMPRESSÃO 3D FDM ATRAVÉS DA UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DE FTIR E DA ESPETROSCOPIA DE RAMAN PARA USO NA ANÁLISE DE ARMAS DE FOGO IMPRESSAS

R010	PLA	Eolas Prints		
R011	ABS	Reprap PT		
R012	ASA	Reprap PT		
R013	PLA	Reprap PT		
R014	PLA	Devil Design		
R015	PLA	Crealitiy3D		
R016	PLA	Devil Design		
R017	ABS	Tucab		
R018	PLA	Devil Design		
R019	PLA	Crealitiy3D		
R020	PLA	Crealitiy3D		

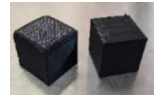
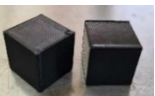
R021	PLA	Creality3D		
R022	ABS	Tucab		
R023	PLA	Creality3D		
R024	PLA	Devil Design		

Tabela 1. Filamentos e objetos utilizados em análise

2. Métodos

Para a análise de ambos os filamentos pré-impressão e objetos pós-impressão, os mesmos dois métodos foram aplicados separadamente, começando por analisar-se as amostras com o recurso ao FTIR: primeiro o equipamento foi ajustado com os parâmetros previamente decididos, de acordo com artigos previamente lidos e com as possibilidades do FTIR, sendo que foi utilizada uma janela de $550\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ com uma resolução de 4 cm^{-1} e com 21 acumulações. De seguida o filamento escolhido para análise foi cortado com o alicate, para se obter uma amostra mais pequena. De forma a tornar a amostra de filamento adequada a análise no cristal de FTIR, usou-se um alicate para prensar a amostra (este passo e o anterior não se realizaram para os objetos pós-impressão).

Antes da análise das amostras, foi feita uma análise sem colocar qualquer amostra no equipamento para se criar um *background* e depois outra corrida de modo a verificar que o ruído detetado é sempre aleatório e não iria afetar o espectro obtido, só depois é que se colocou a amostra no equipamento e pressionado o material com a tampa do FTIR até se ouvir um som, significando que estava pronta para ser analisada.

Depois de concluída a análise, retirou-se o material e foi limpa a janela com álcool 96% antes de ser feita qualquer corrida com outras amostras. Analisaram-se todos os

filamentos em triplicado e foram guardadas todas as amostras de modo a puderem ser utilizadas em futuras análises.

Por fim, foram comparados os espectros uns com os outros, de modo a verificar se conseguia fazer-se uma correta diferenciação entre eles ou não, entre marcas distintas do mesmo material e entre filamentos pré-impressão e objetos pós-impressão.



Figura 7. FTIR Spectrum 65, marca PerkinElmer

Seguidamente, as amostras pré-impressão e pós-impressão já analisadas com o FTIR foram utilizadas numa análise com outra metodologia, a espectroscopia de Raman: primeiro ajustou-se o equipamento de Raman para os parâmetros já decididos, sendo que o equipamento utilizado apenas tinha uma extensão de $400\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$, foram estes os comprimentos de onda utilizados para as análises. Também foi selecionada a potência de laser como 5, 0.20 segundos de tempo de integração e 1 de média.

Seguidamente colocou-se a lente no equipamento, tendo sido escolhida a lente SWD (Short Working Distance Attachment Lens) para analisar amostras em contacto direto com o equipamento. (59) Depois cada amostra escolhida foi colocada sobre a lente para começar a análise com os parâmetros escolhidos previamente. A amostra foi colocada no meio da lente para se obter os melhores resultados possíveis.

Foi repetido este processo em todas as amostras em triplicado e, quando concluído, foram comparados os vários espectros obtidos, de modo a determinar diferenças e similaridades que possam ser utilizadas em identificações futuras.



Figura 8. Espectrómetro de Raman Mira DS da marca Metrohm

III. Resultados

1. FTIR filamentos

Todos os filamentos foram analisados em triplicado, a partir de amostras mais pequenas retiradas do filamento completo. De acordo com os resultados obtidos pelo uso do FTIR nos filamentos pré-impressão, determinou-se que é possível realizar uma distinção entre os diversos materiais pelas diferenças nos níveis de transmitância, que são característicos de cada um. Apesar da maioria das diferenças ocorrer em números de onda mais baixos, as variações entre as transmitâncias são mesmo assim suficientemente pronunciadas o para se distinguirem entre si.

Pela análise da figura 9, verifica-se que existem diferenças nos espectros permitindo diferenciar os materiais entre si. Todos apresentam variações em números de onda mais pequenos, mas não iguais. O filamento de Nylon, por exemplo, apresenta uma maior variação depois do número de onda 2.750 que os outros filamentos não têm, mas não a diminuição de transmitância que ocorre perto do número de onda 550 que existe em todos os outros espectros para além do de ASA. Por outro lado, o espectro de ASA não apresenta nenhuma destas duas variações de transmitância no seu espectro.

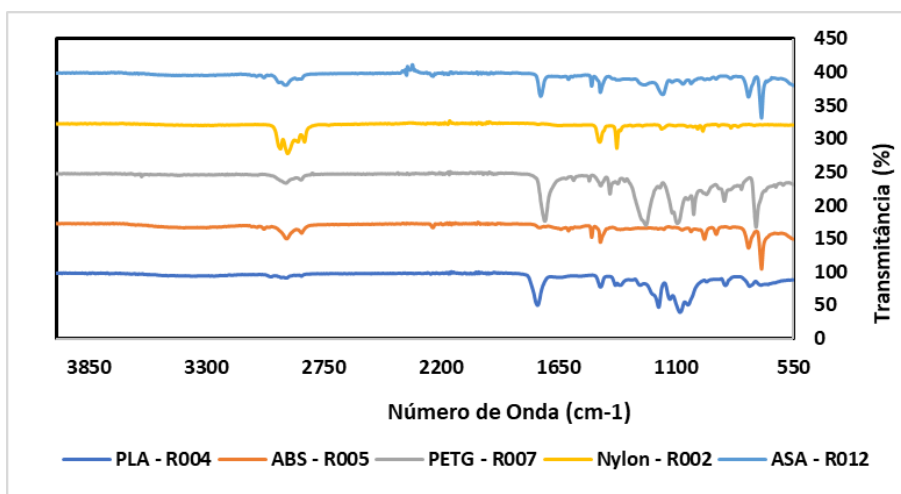


Figura 9. Espectros de FTIR de filamentos de PLA, ABS, PETG, Nylon e ASA

Resultados

No entanto, não é possível fazer-se uma distinção entre filamentos do mesmo material, mas de marcas diferentes com esta metodologia, como se verifica pela comparação entre espectros como os apresentados na figura 10 assim como em outras figuras apresentadas nos anexos, como entre as figuras 26 e 27.

Na figura 10, estão representados quatro espectros, dois de ABS e dois de PLA de marcas diferentes, sendo que se verifica que não existem diferenças nos seus espectros que permitam fazer uma distinção entre si.

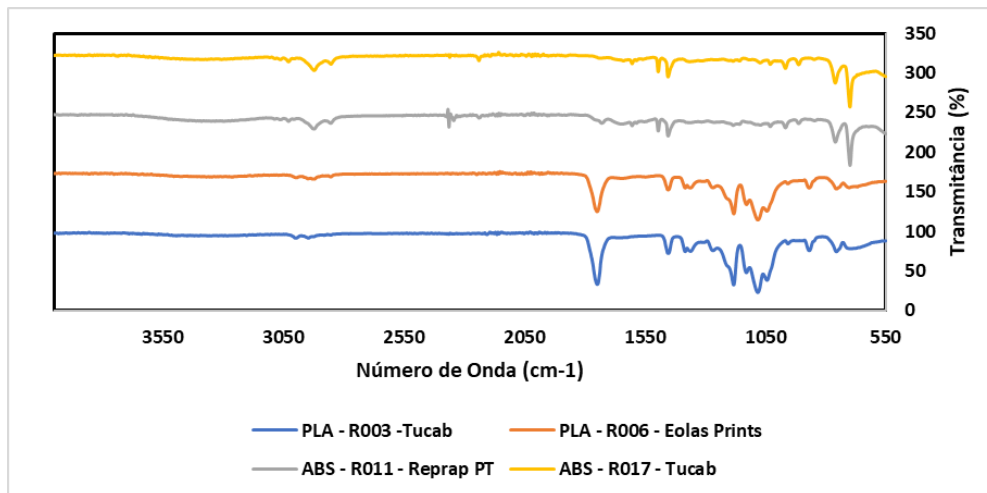


Figura 10. Espectros de FTIR de filamentos de PLA e ABS de marcas diferentes

Na figura 11 em outras incluídas nos anexos também é possível concluir que não houve diferenças nos espectros obtidos para os três replicados feitos na análise dos filamentos.

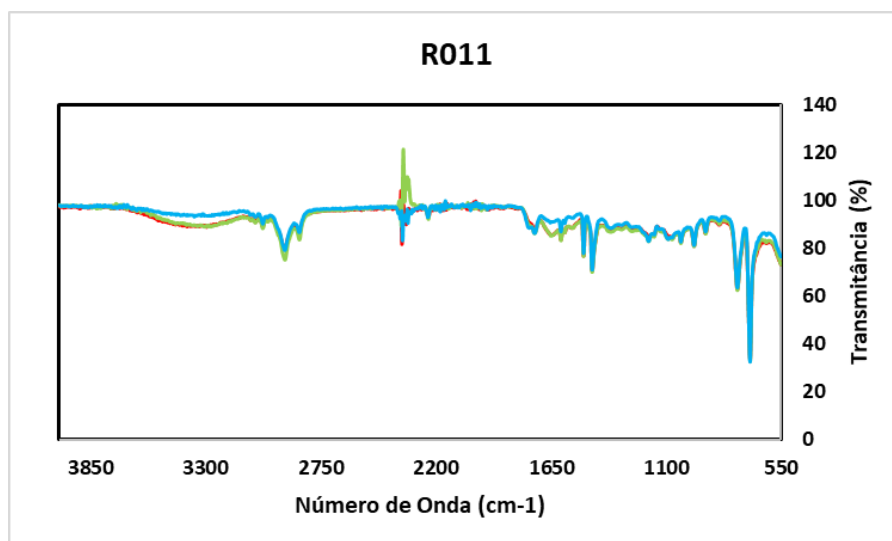


Figura 11. Espectros de FTIR do filamento de ABS cinzento da marca Reprap PT

2. FTIR objetos impressos

Todos os objetos impressos foram analisados em triplicado. Pela análise dos espectros obtidos para os objetos impressos, continua a ser possível diferenciar entre os espectros dos objetos criados por filamentos de diferentes materiais, devido às diferenças na transmitância em diferentes números de onda, tal como foi feito para os espectros obtidos pela análise dos filamentos pré-impressão.

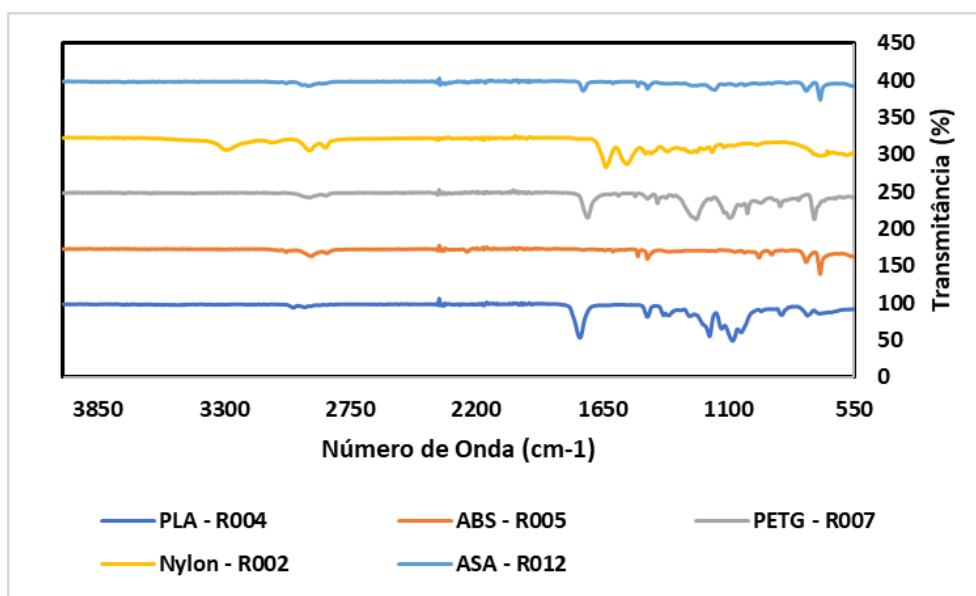


Figura 12. Espectros de FTIR de objetos de PLA, ABS, PETG, Nylon e ASA

Quando comparados com os espectros obtidos pelo FTIR para os filamentos pré-impressão apresentados na figura 13, verificou-se que é possível fazer uma ligação entre os materiais dos quais os filamentos são criados e os seus objetos impressos, mas o mesmo não se verifica para o filamento e objeto impresso de Nylon, que apresentam diferenças notáveis entre si. Ainda assim, é possível fazer-se uma ligação entre material e objeto impresso do mesmo material, não entre filamentos e objetos correspondentes.

Resultados

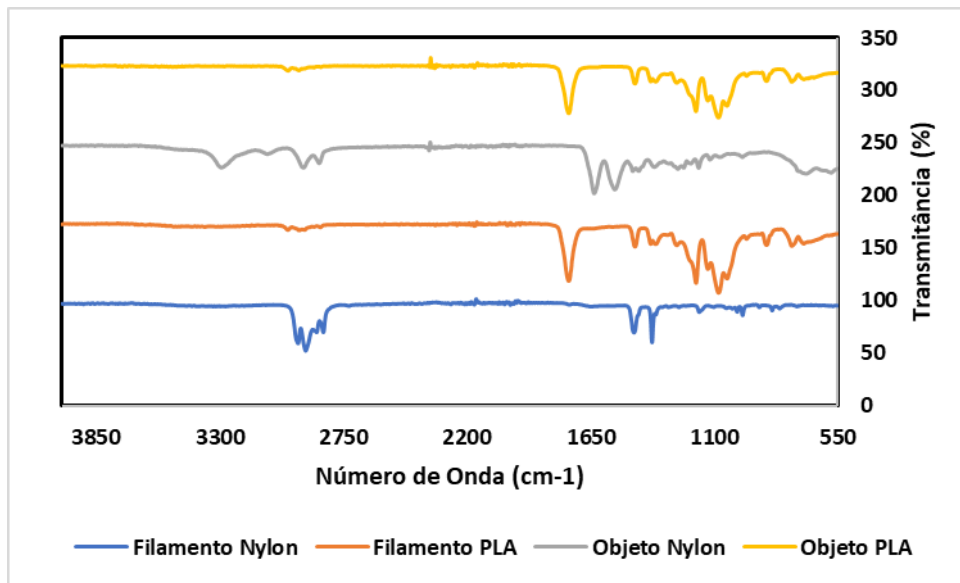


Figura 13. Espectros de FTIR de filamentos e objetos de PLA e Nylon

Como tinha também acontecido na utilização do FTIR nos filamentos pré-impressão, não é possível fazer uma diferenciação entre espectros obtidos por objetos do mesmo material, mas de marcas diferentes, como é evidente pela análise de vários dos espectros obtidos, como os apresentados na figura 14. As variações no espectro detetadas são idênticas para todas as marcas testadas neste projeto.

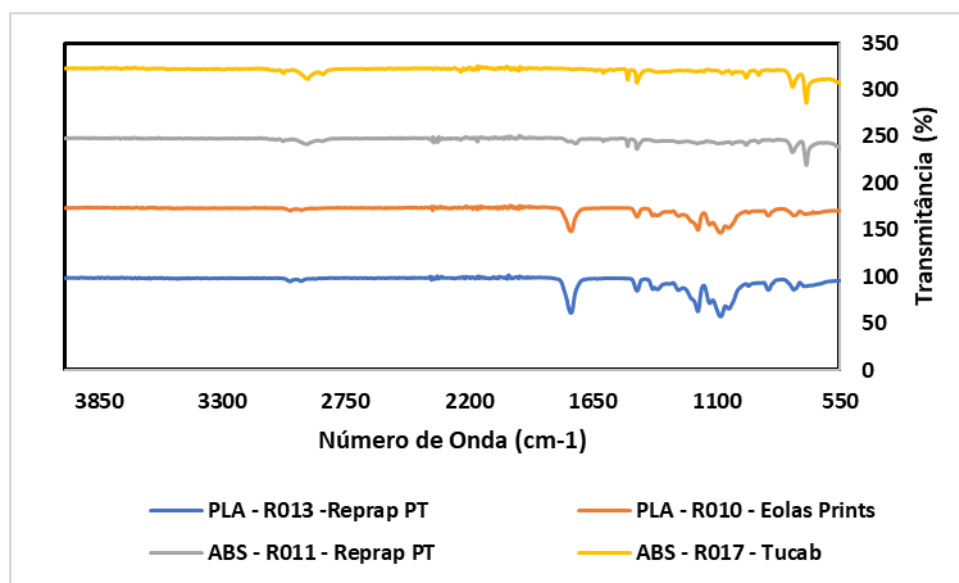


Figura 14. Espectros de FTIR de objetos de PLA e ABS de marcas diferentes

Na figura 15 e em outras apresentadas nos anexos também se verifica novamente que não houve diferenças nos espectros obtidos para os três replicados que foram feitos na análise dos objetos impressos pelo FTIR.

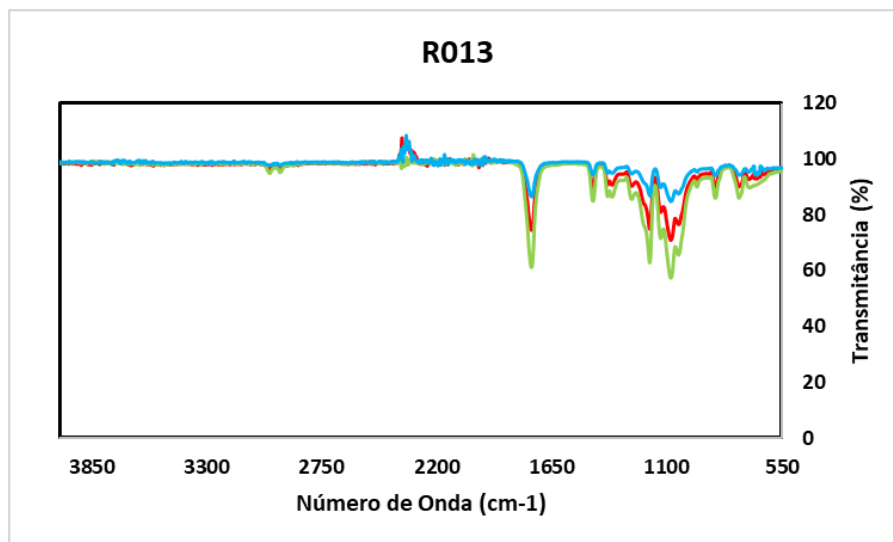


Figura 15. Espectro de FTIR do objeto de PLA laranja da marca Reprap PT

3. Espectroscopia de Raman filamentos

As amostras utilizadas para esta análise foram as mesmas que tinham sido previamente utilizadas na análise com FTIR e guardadas então em eppendorfs após a sua finalização. Tal como na análise anterior, foram analisados todos os filamentos em triplicado.

Nos resultados obtidos com o recurso à espectroscopia de Raman para os filamentos pré-impressão, conseguiu-se também localizar variadas diferenças entre os espectros obtidos, nomeadamente onde estão localizados os picos de maior e menor intensidade, como se verifica na figura 16. Com recurso a estes dados, é possível fazer uma distinção entre os filamentos de diferentes materiais, sendo que foi feito com menores dificuldades para os espectros de Raman que para os espectros de FTIR, visto que estes apresentavam em geral mais variações entre si.

Contudo, em determinados casos isto poderá ser mais difícil, visto que os espectros têm menos diferenças perceptíveis entre si, como é o caso entre filamentos de ABS. Outro problema ocorreu durante a obtenção destes mesmos, em que os sinais obtidos ficaram

Resultados

cheios de ruído, causando a uma maior dificuldade na sua posterior análise, detetando-se isto na figura 17.

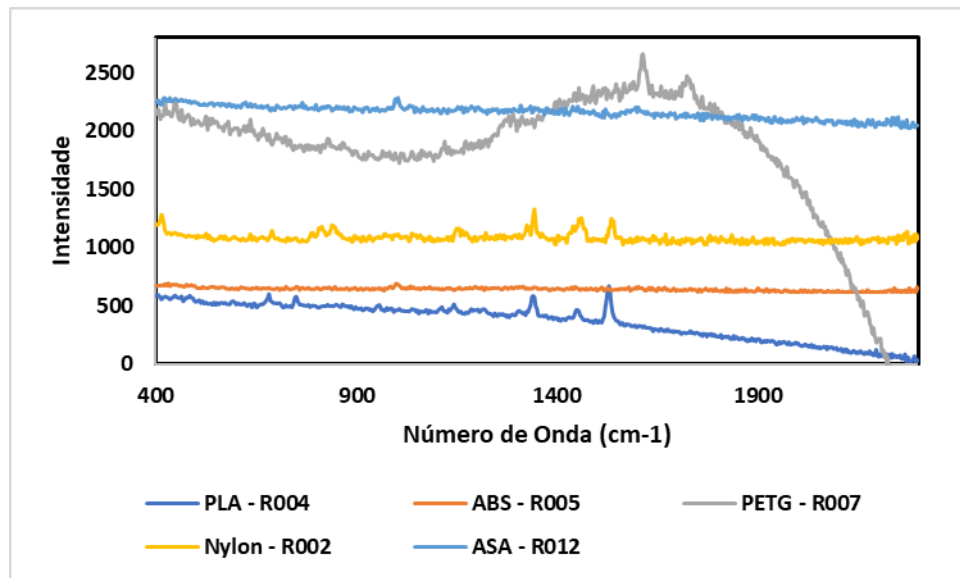


Figura 16. Espectros de Raman de filamentos de PLA, ABS, PETG, Nylon e ASA

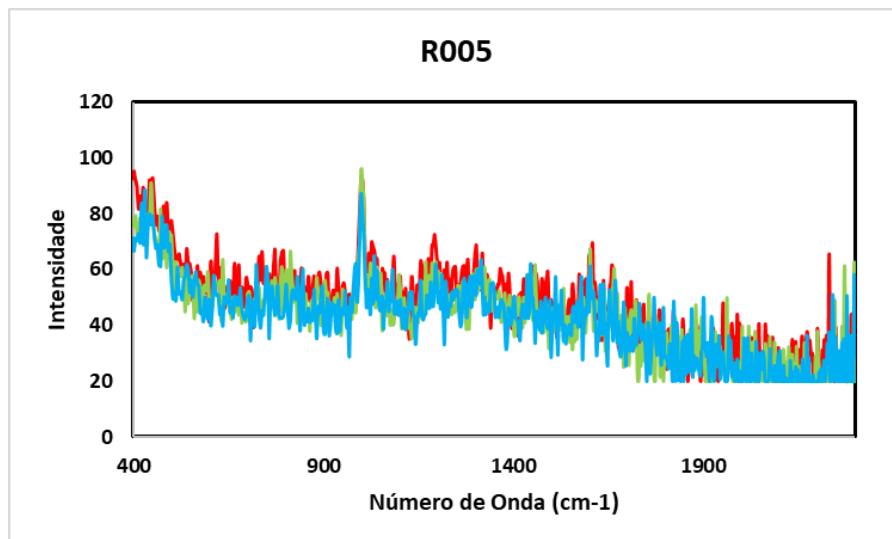


Figura 17. Espectro de Raman do filamento de ABS cinzento da marca Formfutura

Na figura 18 é possível verificar que não houve diferenças significativas nos espectros obtidos para os três replicados que foram realizados durante a análise dos filamentos pré-impressão.

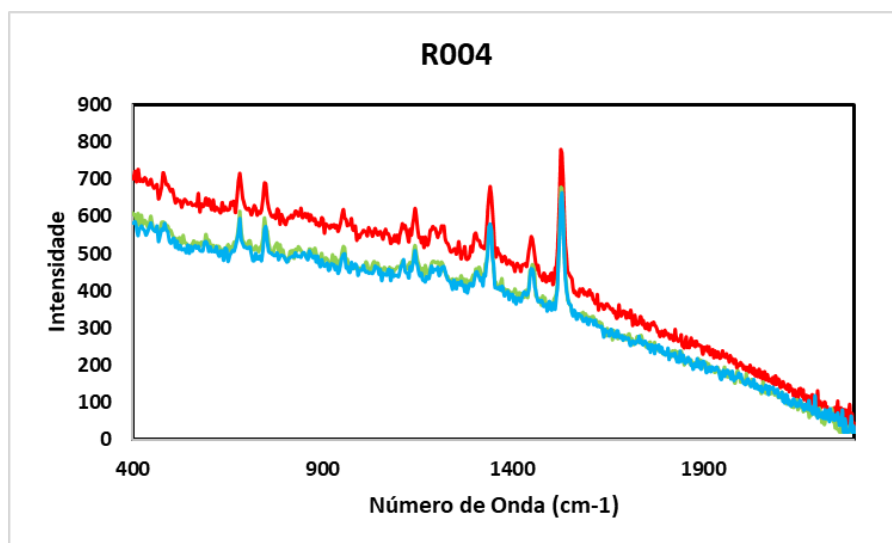


Figura 18. Espectro de Raman do filamento de PLA turquesa da marca Formfutura

Assim como aconteceu na aplicação do FTIR, não foi possível realizar uma diferenciação entre filamentos do mesmo material obtidos através de marcas diferentes devido à falta de individualidades entre os espectros como se verifica na figura 19 e também nas figuras apresentadas nos anexos, como entre as figuras 40 e 43. Contudo, alguns filamentos apresentaram espectros bastante diferentes dos restantes materiais, sendo que isto pode ter ocorrido devido a erros realizados durante a análise, como se verifica nas figuras 20 e 21.

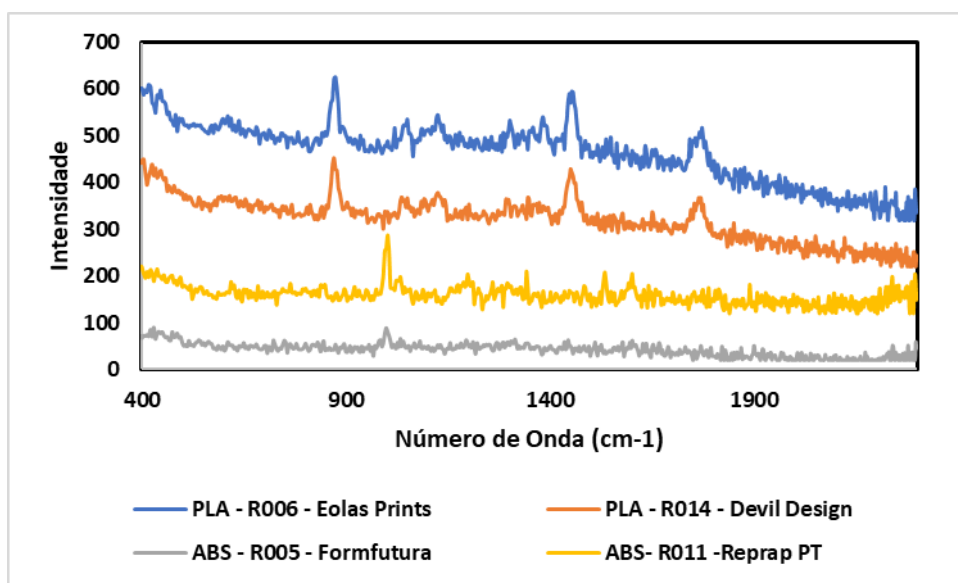


Figura 19. Espectros de Raman de filamentos de PLA e ABS de marcas diferentes

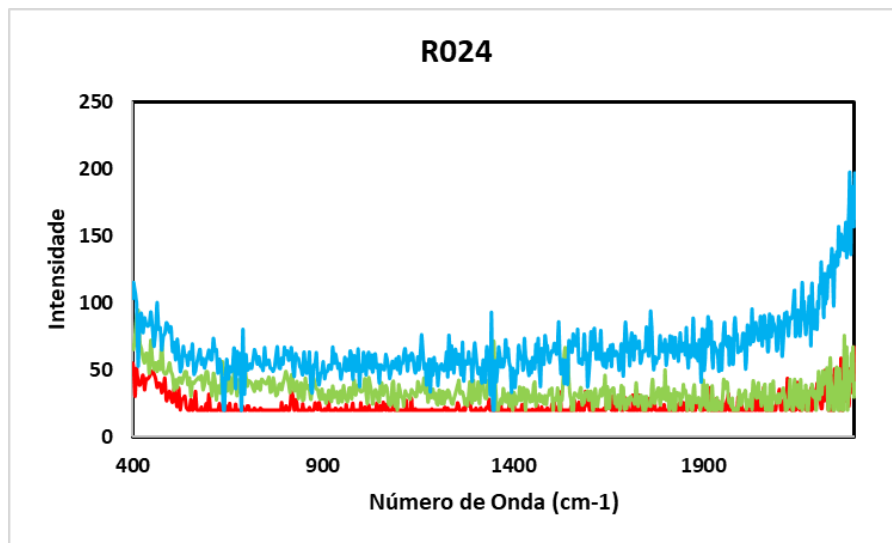


Figura 20. Espectro de Raman do filamento de PLA preto da marca Devil Design

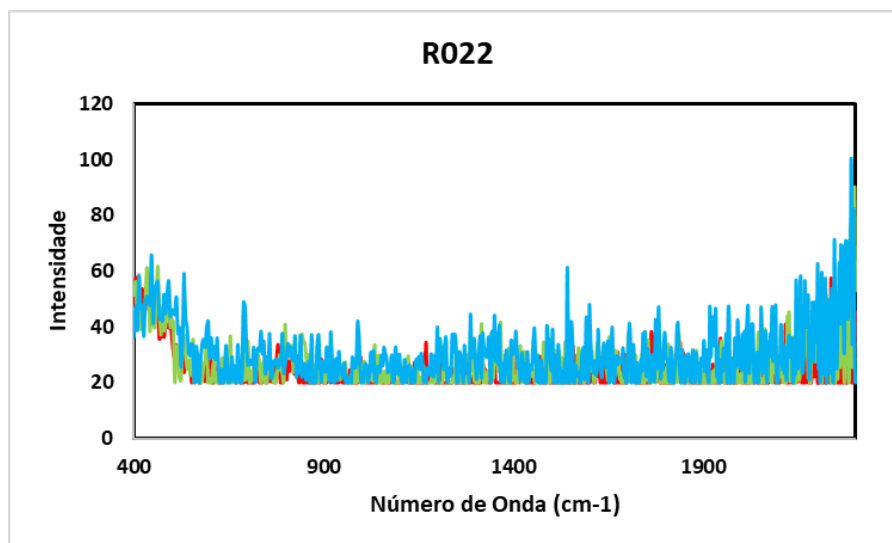


Figura 21. Espectro de Raman do filamento de ABS preto da marca Tucab

4. Espectroscopia de Raman objetos impressos

Os objetos impressos utilizados para esta análise foram os mesmos que tinham sido previamente utilizados na análise com FTIR. Tal como na análise anterior, foram analisados todos os objetos em triplicado. A individualidade presente nos espectros obtidos através da análise de objetos impressos em filamentos de diferentes materiais

disponibiliza a possibilidade de diferenciar entre os materiais de origem destes objetos. Porém, tal como na análise dos filamentos de ABS, a quantidade de ruído obtida para estes espectros torna-os mais difíceis de analisar e comparar a outros, como se verifica na figura 22.

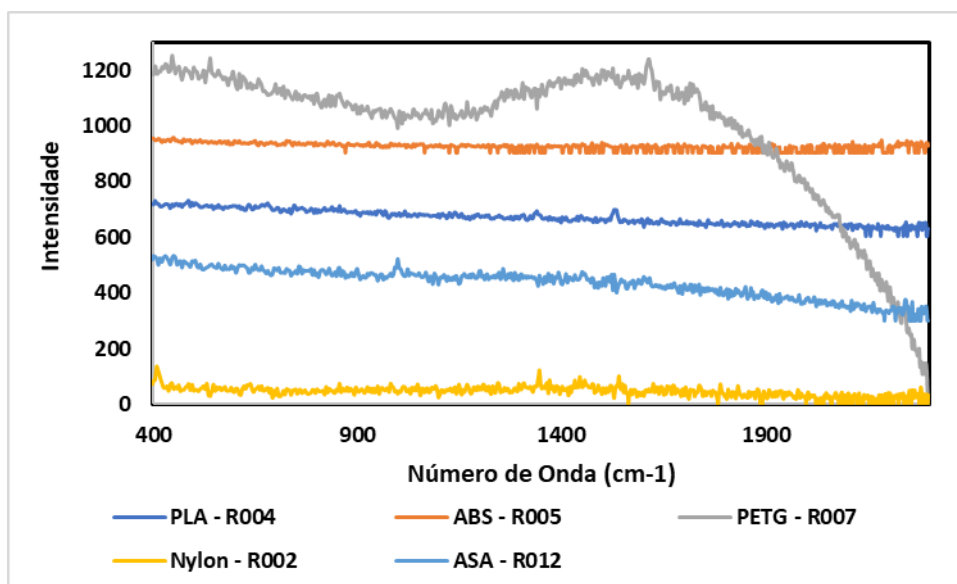


Figura 22. Espectros de Raman de objetos de PLA, ABS, PETG, Nylon e ASA

Os espectros obtidos pela aplicação da espectroscopia de Raman aos objetos pós-impressão podem ser utilizados para se estabelecer ligações entre os materiais dos quais os filamentos de impressão são feitos e objetos impressos por esses materiais, mas não especificamente entre filamentos e objetos impressos por esses mesmos. Isto é possível devido às várias semelhanças detetadas entre espectros obtidos por estas amostras, sendo que o ruído detetado nos espectros obtidos torna a identificação destas ligações mais difícil.

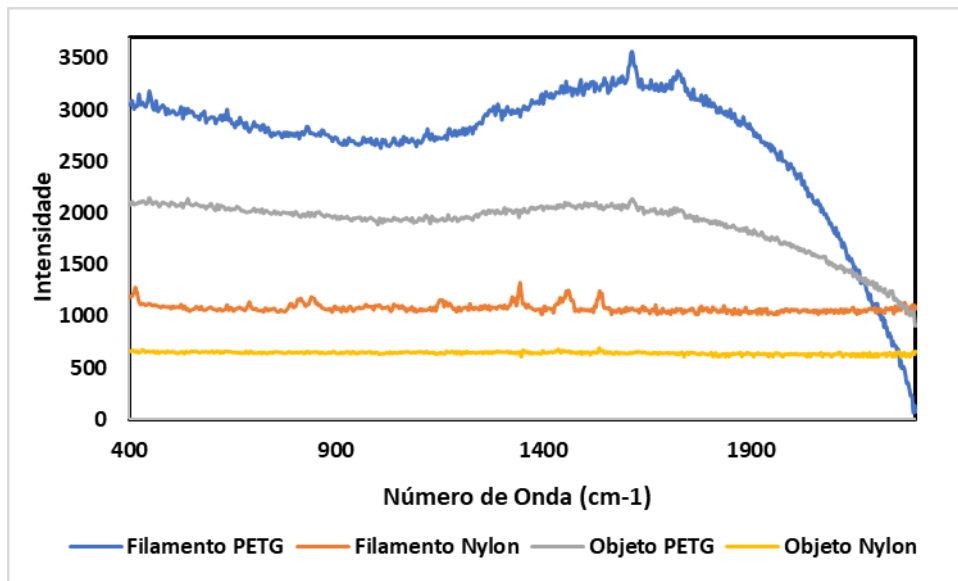


Figura 23. Espectros de Raman de filamentos e objetos de Nylon e PETG

Comparando espectros de objetos impressos pelos mesmos materiais provenientes de marcas diferentes, notamos uma grande dificuldade na diferenciação entre estes devido às suas similaridades e pelo ruído captado, como verificamos entre espectros como os apresentados na figura 24.

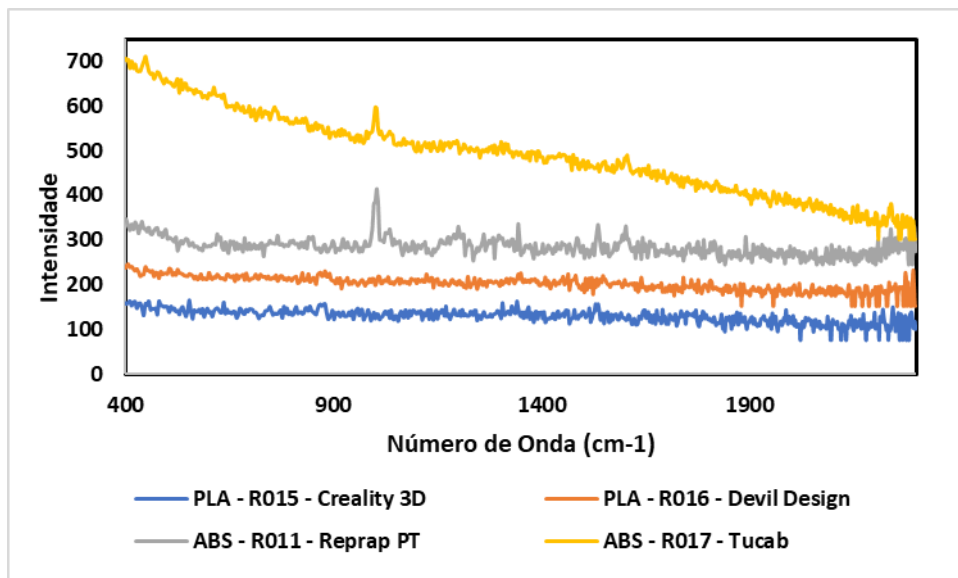


Figura 24. Espectros de Raman de objetos de PLA e ABS de marcas diferentes

Pela análise da figura 25, pode concluir-se que não existem diferenças significativas nos três replicados realizados para todas as análises às amostras com recurso à espectroscopia de Raman.

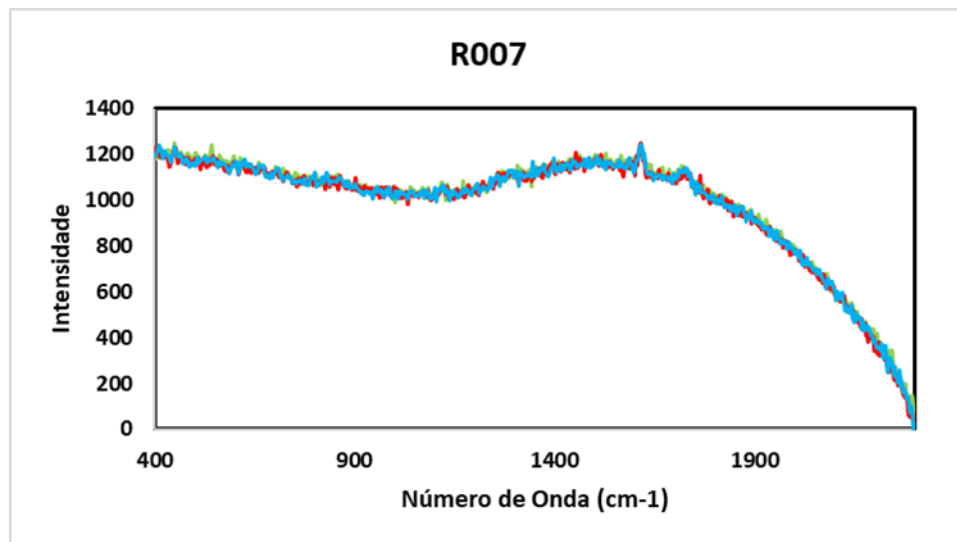


Figura 25. Espetro de Raman do objeto de PETG azul-escuro da marca Formfutura

IV. Discussão dos Resultados

Quando se procedeu ao corte dos vários filamentos para se obter amostras mais pequenas e passíveis de serem analisadas no FTIR e no espectrómetro de Raman, retirou-se os pedaços de apenas um final do filamento, de modo a ter três amostras diferentes. Contudo, para se obter resultados mais realistas e representativos de todo o filamento, deveriam ter sido cortados três pedaços de diferentes locais no filamento, escolhidos de forma aleatória. Os pedaços de cada filamento deveriam também ter sido guardados em eppendorfs separados em vez de colocados no mesmo eppendorf, separando apenas os pedaços de materiais diferentes. Deste modo, seria possível saber de qual pedaço de cada filamento vieram quais espetros de FTIR e de Raman, caso fosse necessário repetir análises devido a erros cometidos, sendo que então iriam saber-se a origem destes mesmos.

O facto que pedaços do mesmo filamento foram guardados juntos nos mesmos eppendorfs pode ter levado a contaminações entre eles que podem ter afetado os resultados obtidos posteriormente ao seu armazenamento e causado erros, neste caso os resultados obtidos pelo espectrómetro de Raman para os filamentos pré-impressão, sendo que devido a esta mistura não seria possível determinar qual a origem destes possíveis erros. Isto foi então corrigido quando foram feitas as análises pós-impressão, colocando todos os objetos separados, o que levou à obtenção de dados com menores possibilidades de contaminação, sendo que em futuros estudos utilizando estas metodologias isto deve ser corrigido também nas análises pré-impressão.

Pela análise dos espetros obtidos nas análises pré-impressão e pós-impressão com o FTIR, verificou-se que estes apresentam diferenças significativas entre si que os tornam passíveis de se utilizar na categorização de filamentos de origens desconhecidas, e para descartar ou conectar amostras de filamentos suspeitos com materiais conhecidos. Quanto a comparações entre filamentos e objetos impressos por estes, os espetros que a análise com FTIR dá origem apresentam as mesmas variações de transmitância nos mesmos números de onda, demonstrando que é possível a sua utilização para determinar se filamentos e objetos impressos foram criados pelos mesmos materiais ou não. Existe, porém, um filamento em que o anterior não se aplica: o filamento de Nylon e o objeto impresso por este.

Estas diferenças observadas entre os espectros obtidos para o filamento e o objeto impresso de Nylon podem ter ocorrido devido ao facto que passou algum tempo desde a análise do filamento por FTIR e da sua utilização para a impressão do objeto correspondente. Assim, é bastante possível que a amostra tenha absorvido uma grande quantidade de água da atmosfera em redor, visto que isto é uma das propriedades dos filamentos criados a partir de Nylon que pode afetar imenso as impressões realizadas com esta matéria. Como foi verificado na tentativa de impressão dos objetos para a análise pós-impressão, esta não foi concluída com sucesso, dando origem a apenas uma fração do objeto total pretendido inicialmente.

Deste modo, a absorção desta água a partir da atmosfera poderá ter alterado a composição do filamento em si, que terá levado às alterações no espectro de FTIR que foram detetadas nos resultados obtidos para o objeto impresso. É então possível concluir que se as análises dos objetos impressos tivessem sido feitas imediatamente após as análises iniciais do filamento com o FTIR, os resultados obtidos teriam sido bastante diferentes. Numa futura utilização destas metodologias, esta situação deverá ser considerada.

Quanto aos resultados obtidos pela utilização do espectrómetro de Raman, analisando os espectros obtidos pelos diferentes filamentos, pode concluir-se que, quando comparados com os espectros obtidos pelo FTIR, distinguir entre os diferentes materiais é mais difícil, visto que as individualidades são menos pronunciadas, mas é possível fazê-lo, utilizando-se os diferentes picos de intensidade em números de onda diferentes para se realizar estas distinções. Quando são comparados os espectros obtidos para os filamentos e para os objetos impressos correspondentes, verificamos uma maior dificuldade na ligação entre as amostras pré-impressão e pós-impressão, mas pode também ser feita uma categorização dos materiais utilizados com sucesso.

De referir que ocorreram maiores dificuldades na análise de vários dos espectros obtidos para os objetos impressos pela análise com espectroscopia de Raman: os espectros dos objetos impressos por filamentos de cores mais escuras, como cinzento ou preto, apresentaram espectros bastante confusos, em que não se conseguiam distinguir picos individuais de intensidade durante várias extensões de números de onda. Isto é

especialmente visível nas figuras 71, 81, 83 e 84 presentes nos anexos, em que é bastante difícil fazer uma distinção entre os diferentes picos de intensidade presentes nos espectros.

A criação deste tipo de espectros mais confusos ocorre devido ao facto que objetos de cores escuras absorvem uma maior quantidade de luz que incide sobre eles quando comparados com objetos de cores mais claras. A absorção desta maior quantidade de radiação pode também causar uma decomposição do material em análise devido ao aumento da temperatura, que pode levar a outros erros no espectro resultante. (60,61)

Também foi determinado pela análise de todos os espectros obtidos que uma distinção entre filamentos do mesmo material, mas de marcas diferentes e também entre os seus objetos impressos correspondentes, não é possível, visto que não existem diferenças específicas que possibilitem este tipo de distinção entre marcas, apenas entre diferentes materiais.

Pela comparação dos vários espectros obtidos pela aplicação das metodologias escolhidas nas amostras, foram reforçados os resultados obtidos pela literatura que tinha sido consultada para a criação deste projeto, nomeadamente que estes dados podem de facto ser utilizados para categorizar materiais de impressão com sucesso. A sua aplicação foi também confirmada como aplicável tanto a materiais pré-impressão como aos objetos impressos por estes. Comparando os espectros obtidos com a aplicação do FTIR às amostras utilizadas com outros espectros dos mesmos materiais obtidos em outros artigos, verifica-se que os espectros obtidos para as amostras de Nylon, PETG, ABS e PLA são consistentes com os obtidos por outros investigadores. (62–64)

Constata-se que existe menos informação publicamente disponível sobre a aplicação da espectroscopia de Raman nos materiais específicos que foram escolhidos para utilização neste projeto, mas os espectros obtidos noutros artigos para PLA e PETG são também consistentes com os que foram obtidos nesta investigação. (65,66)

Por fim, foi também confirmado que o FTIR e a espectroscopia de Raman são métodos apropriados para a aplicação neste tipo de amostras, uma vez que são de fácil utilização e requerem mínima preparação pré-análise.

V. Conclusões

No início do planejamento do projeto, foram elaboradas duas questões que pretendiam ser respondidas após a sua finalização: “É possível a criação de uma metodologia que consiga distinguir entre diferentes tipos de materiais utilizados na impressão 3D FDM?” e “Esta metodologia poderá ser utilizada tanto em matérias-primas como em objetos já previamente impressos?” e, depois de comparados todos os espectros obtidos, foi possível responder a ambas.

Pela análise de todos os resultados obtidos pela aplicação das metodologias escolhidas, verificou-se que a sua utilização está adequada para o uso na análise tanto em filamentos como em objetos impressos por estes, visto que os resultados obtidos pelo uso do FTIR e da espectroscopia de Raman dão origem a espectros com individualidades específicas para cada material, que permitem fazer uma diferenciação entre eles, mas não entre filamentos e os seus respetivos objetos impressos como também se pretendia testar, não tendo sido igualmente possível diferenciar entre filamentos ou objetos impressos do mesmo material mas provenientes de marcas diferentes.

Devido aos problemas que ocorreram durante a impressão utilizando o filamento de Nylon, os resultados que se obtiveram pela sua análise não podem ser utilizados como meio de comparação ou de prova, sendo que estas análises e impressões deveriam ser repetidas durante um período mais reduzido, de modo a evitar este tipo de erros e ter acesso a dados mais corretos, que poderão ser utilizados como referência.

Os resultados obtidos a partir da espectroscopia de Raman para os objetos de cores mais escuras demonstram que a utilização deste método específico deve ser contida apenas a amostras de cores mais claras, sendo que devem ser testadas outras metodologias em materiais de impressão mais escuros para além do FTIR que foi já testado nesta investigação com resultados positivos. A quantidade de ruído detetado nos espectros obtidos para a análise dos objetos impressos por este método pode também indicar que se deve optar por outras metodologias para a análise deste tipo de amostras, sendo que isto pode ter sido resultado de erros durante a utilização dos equipamentos de análise.

Com base em todos os resultados obtidos, é possível concluir que os métodos escolhidos para utilização na investigação realizada, o FTIR e a espectroscopia de Raman, são aceitavelmente adequadas para utilização na análise de materiais de impressão 3D, tanto como nas suas matérias-primas como nos objetos impressos que provém destas. Os resultados obtidos pelo uso destes métodos estabelecem espectros que podem ser utilizados para categorizações e comparações entre amostras suspeitas e amostras modelo.

Existem, no entanto, dois pontos fracos detetados durante a investigação. O primeiro, relacionado com o facto que a impressão do objeto em Nylon não foi concluída com sucesso significa que os resultados obtidos para as suas análises não poderão ser considerados fiáveis. Para se obterem resultados comparáveis, deveria ser utilizada novamente a metodologia elaborada com um objeto impresso totalmente em Nylon, como ocorreu nas outras amostras em análise com sucesso. O segundo, a aplicação da espectroscopia de Raman nos objetos impressos de cores mais escuras deu também origem a espectros confusos e difíceis de analisar, sendo que deve ser então determinado um método alternativo de análise para estes tipos de materiais de impressão 3D caso necessário.

Os resultados obtidos por esta investigação poderão ser de grande utilidade para o futuro das Ciências Forenses, particularmente para a análise de armas fantasma criadas por métodos de impressão. A criação de um catálogo de espectros obtidos pela aplicação do FTIR e da espectroscopia de Raman a materiais e objetos de impressão 3D poderá então ser utilizado para fazer comparações entre pedaços ou mesmo armas completas encontradas em cenas de crime e amostras padrão, de modo a determinar de que materiais são feitos e, desse modo, excluir ou criar ligações entre vestígios e assim prestar auxílio a investigações criminais. Para que isto seja possível, será necessário que não sejam apenas aplicadas estas metodologias aos materiais de impressão utilizados na impressão 3D FDM que foram usados nesta investigação, mas também todos os outros materiais disponíveis para utilização neste e noutros métodos diferentes de impressão, de forma a criar-se uma base de dados abrangente e sempre atualizada com de acordo com a evolução na área da impressão 3D.

VI. Contribuições Futuras

Concluída a análise aos variados resultados que se obtiveram durante a investigação realizada, identificou-se que um caminho futuro que pode ser seguido nesta área de investigação científica é a aplicação de métodos mais variados na análise de materiais de impressão 3D, visto que foram detetados problemas na utilização de uma das metodologias aplicadas, nomeadamente a aplicação da espectroscopia de Raman em materiais escuros. Sendo assim, é necessário a realização de investigações sobre outros métodos que possam substituir este quando for necessário analisar este tipo de materiais.

Será também útil a aplicação dos métodos utilizados nesta investigação em materiais de impressão 3D mais variados, não só nos que foram já analisados previamente, mas também noutros que permitam a criação de um catálogo de espectros categorizados que possam ser utilizados em futuras comparações. A realização deste tipo de investigação é relevante pois poderá facilitar a análise da influência da cor e dos pigmentos que são utilizados na criação de filamentos de impressão 3D, que poderá também influenciar o tipo de espectros que são obtidos pela sua exposição a técnicas como o FTIR e a espectroscopia de Raman, assim como nos objetos impressos por estes.

Por fim, é necessário que sejam aplicadas as metodologias escolhidas para esta investigação em materiais de impressão 3D utilizados em outros tipos de impressão, não só a FDM, sendo que apesar desta ser a mais utilizada por cidadãos que utilizam a impressão 3D, é importante que se obtenham dados sobre todos os tipos de materiais e métodos que podem ser utilizados para a impressão de armas de fogo. Isto é especialmente relevante visto que no futuro outros métodos de impressão 3D poderão tornar-se também de fácil acesso ou uso por cidadãos, assim como a criação de outros métodos mais inovadores de impressão de armas de fogo de modo ilícito.

VII. Referências Bibliográficas

1. Daly A, Mann M. 3D printing, policing and crime (QUT Crime, Justice and Social Democracy Research Centre, Briefing Paper 1). 2018;
2. Day PJ, Speers SJ. The assessment of 3D printer technology for forensic comparative analysis. <https://doi.org/10.1080/0045061820191609088> [Internet]. 2019 Sep 2 [cited 2022 Sep 30];52(5):579–89. Available from: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00450618.2019.1609088>
3. Jani G, Johnson A, Marques J, Franco A. Three-dimensional(3D) printing in forensic science—An emerging technology in India. *Annals of 3D Printed Medicine*. 2021 Mar;1:100006.
4. Chase RJ, Laporte G. *The Next Generation of Crime Tools and Challenges: 3D Printing*. 2018.
5. Brinsko-Beckert K, Palenik CS. The Analysis of 3D Printer Dust for Forensic Applications,,. *J Forensic Sci* [Internet]. 2020 Sep 1 [cited 2022 Sep 30];65(5):1480–96. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/1556-4029.14486>
6. Carew RM, Errickson D. An Overview of 3D Printing in Forensic Science: The Tangible Third-Dimension. *J Forensic Sci* [Internet]. 2020 Sep 1 [cited 2022 Sep 30];65(5):1752–60. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/1556-4029.14442>
7. Erasmus+. IO1-Methodology for defining 3D printing exercises suitable for transversal education. 2017;7–9.
8. Swetham T, Madhana K, Reddy M, Huggi A, Kumar MN. A Critical Review on of 3D Printing Materials and Details of Materials used in FDM. 2017;2(3):353–61.
9. Formlabs. *Guide to 3D Printing Materials: Types, Applications, and Properties* [Internet]. 2023 [cited 2023 Jan 10]. Available from: <https://formlabs.com/blog/3d-printing-materials/>
10. Treatstock. 9 most common FDM 3D Printing Materials [Internet]. 2021 [cited 2023 Jan 11]. Available from: <https://www.treatstock.com/guide/article/118->

express-guide-of-fdm-3d-printing-

materials#How%20FDM%20printers%20produce%20objects?

11. BCN3D. The most popular 3D printing materials in FDM and their properties [Internet]. 2022 [cited 2023 Jan 11]. Available from: <https://www.bcn3d.com/the-most-popular-3d-printing-materials-in-fdm-and-their-properties/>
12. HUBS. What's the ideal filament for FDM 3D printing? 3D printing materials compared [Internet]. 2021 [cited 2023 Jan 10]. Available from: <https://www.hubs.com/knowledge-base/fdm-3d-printing-materials-compared/>
13. Trincat T, Saner M, Schaufelbühl S, Gorka M, Rhumorbarbe D, Gallusser A, et al. Influence of the printing process on the traces produced by the discharge of 3D-printed Liberators. *Forensic Sci Int* [Internet]. 2022 Feb 1 [cited 2022 Sep 30];331. Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/34920333/>
14. Honsberger H, Werner D, Rhumorbarbe D, Riva F, Glardon M, Gallusser A, et al. How to recognise the traces left on a crime scene by a 3D-printed Liberator? Part 2. Elements of ammunition, marks on the weapons and polymer fragments. *Forensic Sci Int*. 2019 Feb 1;295:137–44.
15. Black O, Cody R, Edwards D, Cizdziel J V. Identification of polymers and organic gunshot residue in evidence from 3D-printed firearms using DART-mass spectrometry: A feasibility study. *Forensic Chemistry*. 2017 Sep 1;5:26–32.
16. UNODC. Firearms Module 2 Key Issues: Other types of firearms [Internet]. 2021 [cited 2022 Oct 27]. Available from: <https://www.unodc.org/e4j/pt/firearms/module-2/key-issues/other-types-of-firearms.html>
17. UNODC [Internet]. 2019 [cited 2023 Sep 15]. Firearms Module 2 Key Issues: Typology and classification of firearms. Available from: <https://www.unodc.org/e4j/en/firearms/module-2/key-issues/typology-and-classification-of-firearms.html>
18. PGDL. Lei n.º 5/2006, de 23 de Fevereiro [Internet]. 2019 [cited 2023 Sep 1]. Available from: https://www.pgdlisboa.pt/leis/lei_mostra_articulado.php?nid=692&tabela=leis&o_miolo=

19. Karni A, Cameron C. ‘Ghost Guns’: What They Are and Why There’s a Fight Over Them. The New York Times [Internet]. 2023 [cited 2023 Sep 20]; Available from: <https://www.nytimes.com/article/what-are-ghost-guns.html>
20. Rippy M. Federation of American Scientists. 2023 [cited 2023 Sep 21]. The Ghost Guns Haunting National Crime Statistics. Available from: <https://fas.org/publication/the-ghost-guns-haunting-national-crime-statistics/>
21. Tabachnick C. Ghost gun use in U.S. crimes has risen more than 1,000% since 2017, federal report says. CBS News [Internet]. 2023 [cited 2023 Sep 21]; Available from: <https://www.cbsnews.com/news/ghost-gun-use-crimes-1000-percent-rise-since-2017-atf-report/>
22. Balsamo M. What are ghost guns? Why is Biden taking action? | AP News. AP News [Internet]. 2022 [cited 2023 Sep 21]; Available from: <https://apnews.com/article/what-are-ghost-guns-aab2ded78314603e8e87e92dbe4def3f>
23. THE HUB. A Beginner’s Guide on Basic Parts of a Gun | Parts of a Firearm [Internet]. 2021 [cited 2023 Mar 10]. Available from: <https://thehubaz.com/blog/the-parts-of-a-gun/>
24. TacticalGear. Handgun Basics: Identifying parts and functions | Tactical Experts | TacticalGear.com [Internet]. 2023 [cited 2023 Sep 15]. Available from: <https://tacticalgear.com/experts/handgun-basics-indentifying-parts-and-functions>
25. Bailey A. FreePNGimg. 2015 [cited 2023 May 19]. Handgun Png Image | FreePNGimg. Available from: <https://freepngimg.com/png/406-handgun-png-image>
26. van Der Heide L. 3D Printed Guns: Origins, Legality, Types & Status | All3DP [Internet]. 2022 [cited 2023 Jun 25]. Available from: <https://all3dp.com/1/3d-printed-gun-firearm-weapon-parts/#Conclusion>
27. Michelle T. Forensic Analysis of 3D-printed Firearms: Beyond Traditional Traceology [Internet]. 2020 [cited 2022 Oct 14]. Available from: <https://www.forensicmag.com/561677-Forensic-Analysis-of-3D-printed-Firearms-Beyond-Traditional-Traceology/>

28. Walther G. Printing Insecurity? The Security Implications of 3D-Printing of Weapons. *Sci Eng Ethics* [Internet]. 2015 Dec 1 [cited 2022 Sep 30];21(6):1435–45. Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/25520257/>
29. Honsberger H, Rhumorbarbe D, Werner D, Riva F, Glardon M, Gallusser A, et al. How to recognize the traces left on a crime scene by a 3D-printed Liberator?: Part 1. Discharge, exterior ballistic and wounding potential. *Forensic Sci Int*. 2018 May 1;286:245–51.
30. Manning J. EuroWeekly. 2022 [cited 2023 May 20]. Police seize 3D printed AR9 submachine gun in Galicia, Spain «Euro Weekly News. Available from: <https://euroweeklynnews.com/2022/08/11/police-seize-3d-printed-ar9-submachine-gun-in-galicia-spain/>
31. Amelia H. 3Dnative. 2021 [cited 2023 Aug 30]. Spanish Police Bust Illegal 3D Printed Weapons Workshop - 3Dnatives. Available from: <https://www.3dnatives.com/en/spanish-police-bust-illegal-3d-printed-weapons-workshop-190420215/#!>
32. Parliament of Canada. LEGISinfo. 2019 [cited 2023 Feb 4]. C-71 (42-1) - LEGISinfo - Parliament of Canada. Available from: <https://www.parl.ca/legisinfo/en/bill/42-1/C-71>
33. Rep. Hughes WJ [D N 2]. H.R.4445 - 100th Congress (1987-1988): Undetectable Firearms Act of 1988. 1988 [cited 2023 Feb 4]; Available from: <http://www.congress.gov/>
34. Ministry of Foreign Affairs of Japan. National Report on the Implementation of Programme of Action (PoA) to Prevent, Combat and Eradicate the Illicit Trade in Small Arms and Light Weapons in All Its Aspects [Internet]. 1998 [cited 2023 Feb 7]. Available from: <https://www.mofa.go.jp/policy/un/disarmament/weapon/report0306.html>
35. Legislative Assembly of South Wales. Firearms and Weapons Prohibition Legislation Amendment Bill 2015. Amendment of Firearms Act. 2015;46(3).
36. Parliament of Singapore. Singapore Statutes Online. 2020 [cited 2023 Feb 9]. Arms Offences Act 1973. Available from: <https://sso.agc.gov.sg/Act/AOA1973>

37. European Parliament. EUR-Lex. 2021 [cited 2023 Aug 30]. DIRECTIVE (EU) 2021/555. Available from: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/en/ALL/?uri=CELEX%3A32021L0555>
38. Michael Cuiffo AA, Snyder J, Elliott AM, Romero N, Kannan S, Halada GP. Impact of the Fused Deposition (FDM) Printing Process on Polylactic Acid (PLA) Chemistry and Structure. 2017;7:579. Available from: www.preprints.org
39. Doutora P, Paula Da Fonseca Piedade A, Doutor P, Ferreira A. 3D PRINTED STRUCTURES WITH TUNABLE WETTABILITIES VOLUME 1 Dissertação no âmbito do Mestrado em Engenharia de Materiais, orientada pela. 2021;
40. Andrés MS, Chércoles R, Navarro E, de la Roja JM, Gorostiza J, Higuera M, et al. Use of 3D printing PLA and ABS materials for fine art. Analysis of composition and long-term behaviour of raw filament and printed parts. J Cult Herit. 2023 Jan 1;59:181–9.
41. Vogt S, Löffler K, Dinkelacker AG, Bader B, Autenrieth IB, Peter S, et al. Fourier-Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy for Typing of Clinical Enterobacter cloacae Complex Isolates. Front Microbiol. 2019 Nov 6;10:2582.
42. Berthomieu C, Hienerwadel R. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. Photosynth Res [Internet]. 2009 Sep [cited 2022 Oct 25];101(2–3):157–70. Available from: https://www.researchgate.net/publication/26280133_Fourier_transform_infrared_FTIR_spectroscopy
43. Kowalczyk D, Pitucha M. Application of FTIR Method for the Assessment of Immobilization of Active Substances in the Matrix of Biomedical Materials. Materials [Internet]. 2019 Sep 1 [cited 2022 Oct 25];12(18). Available from: [/pmc/articles/PMC6766236/](https://pmc/articles/PMC6766236/)
44. Shimadzu [Internet]. 2022 [cited 2023 Feb 18]. FTIR Accessories: Attenuated Total Reflectance (ATR). Available from: <https://www.ssi.shimadzu.com/products/ftir/ftir-spectroscopy-consumables/attenuated-total-reflectance/index.html>
45. Hinton-Sheley P. AZO Life Sciences. 2021 [cited 2023 Feb 19]. ATR-FTIR: An Overview. Available from: <https://www.azolifesciences.com/article/What-is-ATR-FTIR.aspx>

46. Specac [Internet]. 2022 [cited 2023 Feb 21]. The differences between FTIR, IR, and ATR-FTIR - Specac Ltd. Available from: <https://specac.com/explain-difference-between-ftir-ir-and-atr/>
47. Mettler Toledo [Internet]. 2019 [cited 2023 Feb 21]. Reflectância Total Atenuada (ATR) | Estudo de Reações Químicas. Available from: https://www.mt.com/br/pt/home/applications/L1_AutoChem_Applications/ftir-spectroscopy/attenuated-total-reflectance-atr.html
48. Trenfield SJ, Januskaite P, Goyanes A, Wilsdon D, Rowland M, Gaisford S, et al. Prediction of Solid-State Form of SLS 3D Printed Medicines Using NIR and Raman Spectroscopy. *Pharmaceutics* 2022, Vol 14, Page 589 [Internet]. 2022 Mar 8 [cited 2023 Jan 17];14(3):589. Available from: <https://www.mdpi.com/1999-4923/14/3/589/htm>
49. Gal-Or E, Gershoni Y, Scotti G, Nilsson SME, Saarinen J, Jokinen V, et al. Chemical analysis using 3D printed glass microfluidics. *Analytical Methods* [Internet]. 2019 Mar 28 [cited 2023 Jan 17];11(13):1802–10. Available from: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2019/ay/c8ay01934g>
50. Long J, Nand A, Ray S. Application of Spectroscopy in Additive Manufacturing. *Materials*. 2021;14:203.
51. Long J, Nand A, Ray S. Application of Spectroscopy in Additive Manufacturing. *Materials*. 2021;14:203.
52. Edinburgh Instruments. What is Raman Spectroscopy? [Internet]. 2020 [cited 2022 Nov 9]. Available from: <https://www.edinst.com/blog/what-is-raman-spectroscopy/>
53. Hinrichs R, Vasconcellos MAZ. *Espetroscopia micro-Raman*. LUME. 2014;
54. Orlando A, Franceschini F, Muscas C, Pidkova S, Bartoli M, Rovere M, et al. A Comprehensive Review on Raman Spectroscopy Applications. *Chemosensors* 2021, Vol 9, Page 262 [Internet]. 2021 Sep 13 [cited 2022 Nov 9];9(9):262. Available from: <https://www.mdpi.com/2227-9040/9/9/262/htm>
55. Bumrah GS, Sharma RM. Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse. *Egypt J Forensic Sci*. 2016 Sep 1;6(3):209–15.

56. Metrohm. MIRA DS Advanced | Metrohm [Internet]. 2000 [cited 2023 Mar 1]. Available from: https://www.metrohm.com/pt_br/products/2/9260/29260020.html
57. Wang Z, Zhou H, Ye C, Song C, Zang T. Study on traces left on a mechanical lock picked by a 3D printed key in toolmarks examination. *Forensic Sci Int*. 2020 Dec 1;317.
58. Prusa J. Prusa3D. 2019 [cited 2023 Sep 19]. Original Prusa MINI+. Available from: <https://www.prusa3d.com/category/original-prusa-mini/>
59. Metrohm. Mira Cal DS [Internet]. 2020. Available from: www.metrohm.com
60. Thermo Fisher. Analysis of Darkly Colored Samples by FT-Raman Spectroscopy [Internet]. 2022 [cited 2023 Aug 2]. Available from: https://knowledge1.thermofisher.com/Molecular_Spectroscopy/Dispersive_Raman/Raman_Application_Notes/Analysis_of_Darkly_Colored_Samples_by_FT-Raman_Spectroscopy
61. Metrohm. Identifying polymers with Raman spectroscopy [Internet]. 2015 [cited 2023 Sep 19]. Available from: <https://www.metrohm.com/en/applications/application-notes/raman-anram/an-rs-001.html>
62. Khorih N, Mohd Khor E, Salmiati S, Hadibarata T, Yusop Z. A Combination of Waste Biomass Activated Carbon and Nylon Nanofiber for Removal of Triclosan from Aqueous Solutions. *ResearchGate* [Internet]. 2020 [cited 2023 Sep 24]; Available from: https://www.researchgate.net/publication/343180322_A_Combination_of_Waste_Biomass_Activated_Carbon_and_Nylon_Nanofiber_for_Removal_of_Triclosan_from_Aqueous_Solutions
63. Dos Santos Pereira AP, Da Silva MHP, Lima ÉP, Dos Santos Paula A, Tommasini FJ. Processing and characterization of PET composites reinforced with geopolymer concrete waste. *Materials Research* [Internet]. 2017 [cited 2023 Sep 24];20:411–20. Available from: https://www.researchgate.net/publication/320288961_Processing_and_Characterization_of_PET_Composites_Reinforced_With_Geopolymer_Concrete_Waste

64. O'Connor HJ, Dowling DP. Evaluation of the influence of low pressure additive manufacturing processing conditions on printed polymer parts. *Addit Manuf* [Internet]. 2018 May 1 [cited 2023 Sep 24];21:404–12. Available from: https://www.researchgate.net/publication/325606934_Evaluation_of_the_influence_of_low_pressure_additive_manufacturing_processing_conditions_on_printed_polymer_parts

65. Jia W, Luo Y, Yu J, Liu B, Hu M, Chai L, et al. Effects of high-repetition-rate femtosecond laser micromachining on the physical and chemical properties of polylactide (PLA). *Opt Express* [Internet]. 2015 Oct 19 [cited 2023 Sep 24];23(21):26932. Available from: https://www.researchgate.net/publication/283013001_Effects_of_high-repetition-rate_femtosecond_laser_micromachining_on_the_physical_and_chemical_properties_of_polylactide_PLA

66. Rebollar E, Pérez S, Hernández M, Domingo C, Martín M, Ezquerro TA, et al. Physicochemical modifications accompanying UV laser induced surface structures on poly(ethylene terephthalate) and their effect on adhesion of mesenchymal cells. *Physical Chemistry Chemical Physics* [Internet]. 2014 Jul 30 [cited 2023 Sep 24];16(33):17551–9. Available from: https://www.researchgate.net/publication/263933233_Physicochemical_modifications_accompanying_UV_laser_induced_surface_structures_on_polyethylene_terephthalate_and_their_effect_on_adhesion_of_mesenchymal_cells

VIII. Anexos

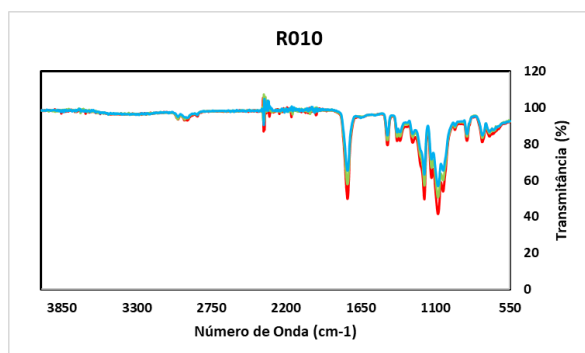


Figura 26. Espectro de FTIR do filamento de PLA creme da marca Eolas Prints

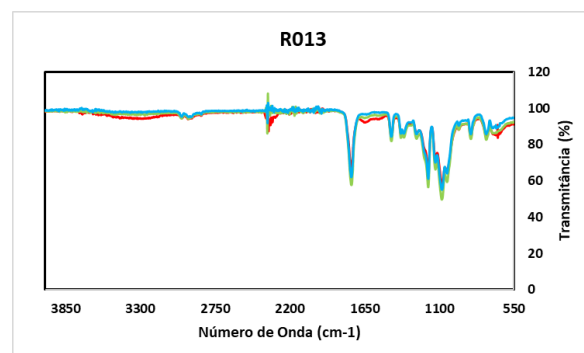


Figura 27. Espectro de FTIR do filamento de PLA laranja da marca Reprap PT

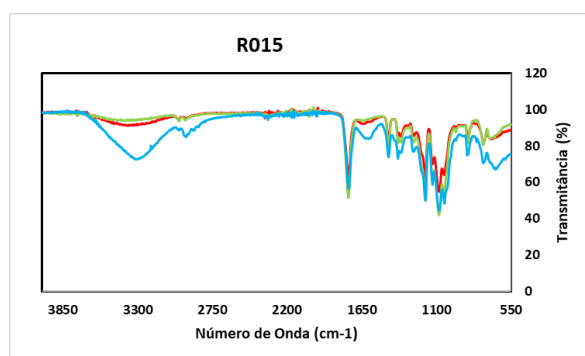


Figura 28. Espectro de FTIR do filamento de PLA azul da marca Crealitiy3D

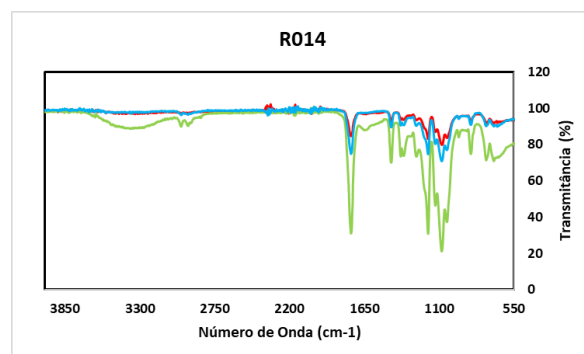


Figura 29. Espectro de FTIR do filamento de PLA branco da marca Devil Design

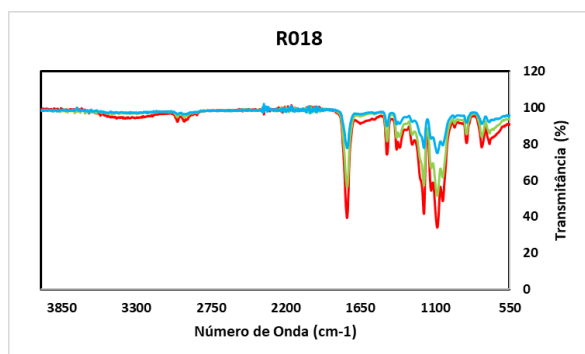


Figura 30. Espectro de FTIR do filamento de PLA amarelo da marca Devil Design

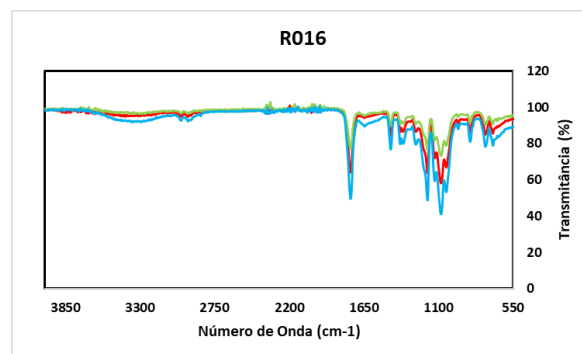


Figura 31. Espectro de FTIR do filamento de PLA vermelho da marca Devil Design

ANÁLISE E COMPARAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS E OBJETOS DE IMPRESSÃO 3D FDM ATRAVÉS DA UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DE FTIR E DA ESPETROSCOPIA DE RAMAN PARA USO NA ANÁLISE DE ARMAS DE FOGO IMPRESSAS

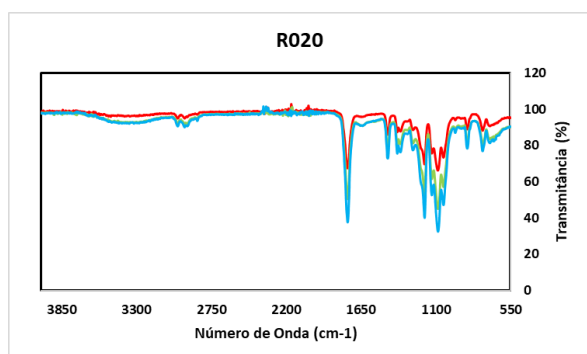


Figura 32. Espectro de FTIR do filamento de PLA cinzento da marca Creality3D

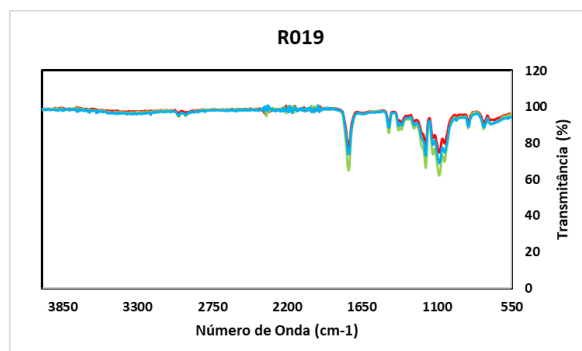


Figura 33. Espectro de FTIR do filamento de PLA transparente da marca Creality3D

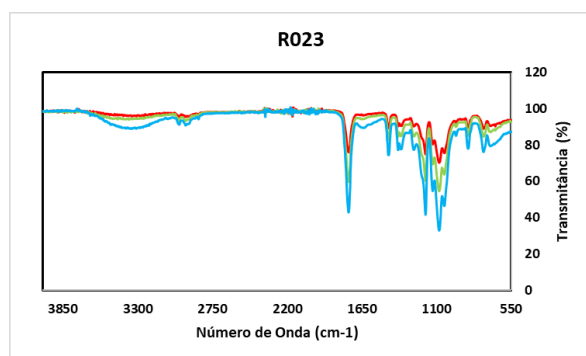


Figura 34. Espectro de FTIR do segundo filamento de PLA branco da marca Creality3D

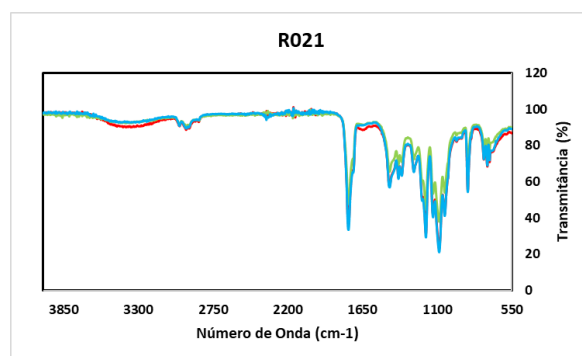


Figura 35. Espectro de FTIR do filamento de PLA branco da marca Creality3D

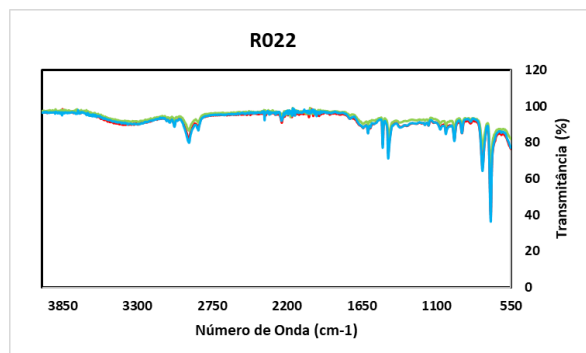


Figura 36. Espectro de FTIR do filamento de ABS preto da marca Tucab

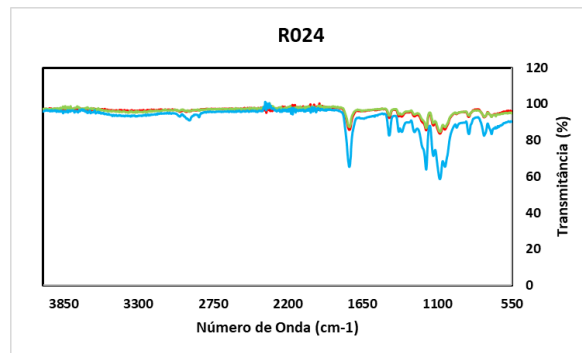


Figura 37. Espectro de FTIR do filamento de PLA preto da marca Devil Design

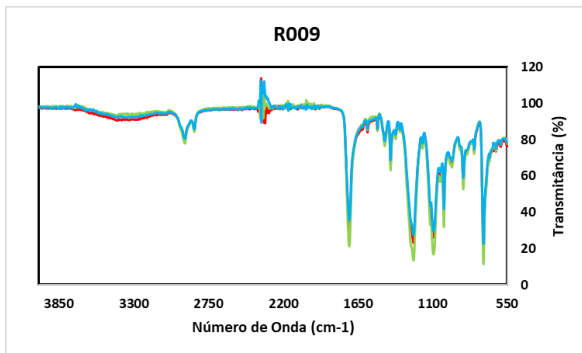


Figura 38. Espectro de FTIR do filamento de PETG azul da marca Eolas Prints

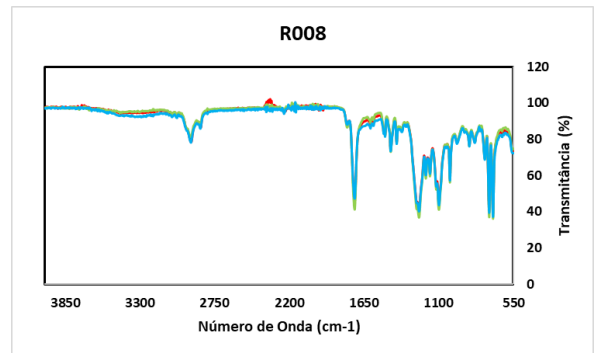


Figura 39. Espectro de FTIR do filamento de ASA azul-escuro da marca Formfutura

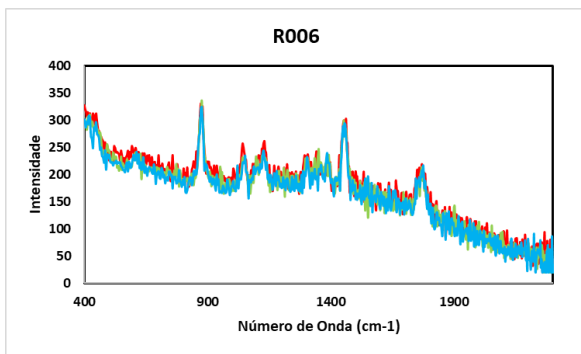


Figura 40. Espectro de Raman do filamento de PLA branco da marca Eolas Prints

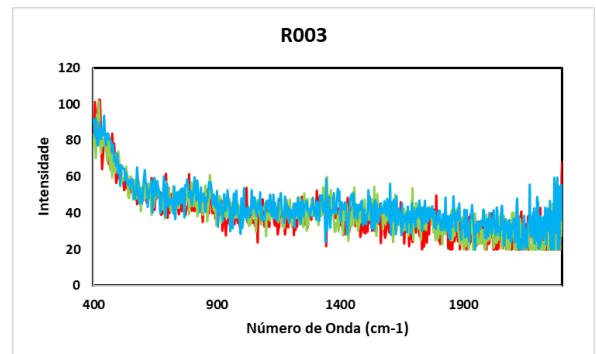


Figura 41. Espectro de Raman do filamento de PLA cinzento da marca Tucab

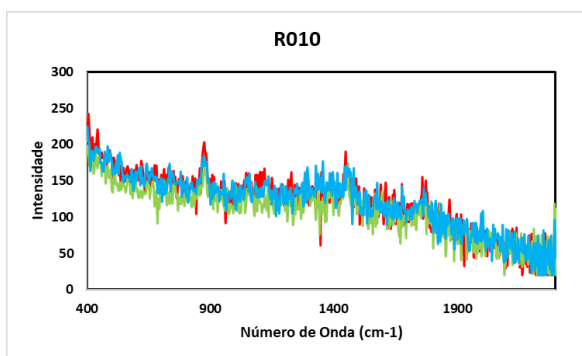


Figura 42. Espectro de Raman do filamento de PLA creme da marca Eolas Prints

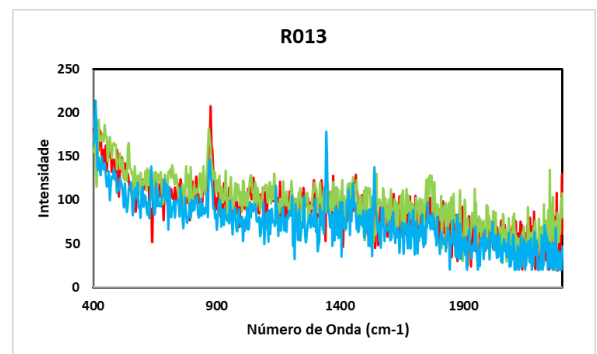


Figura 43. Espectro de Raman do filamento de PLA laranja da marca Reprap PT

ANÁLISE E COMPARAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS E OBJETOS DE IMPRESSÃO 3D FDM ATRAVÉS DA UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DE FTIR E DA ESPETROSCOPIA DE RAMAN PARA USO NA ANÁLISE DE ARMAS DE FOGO IMPRESSAS

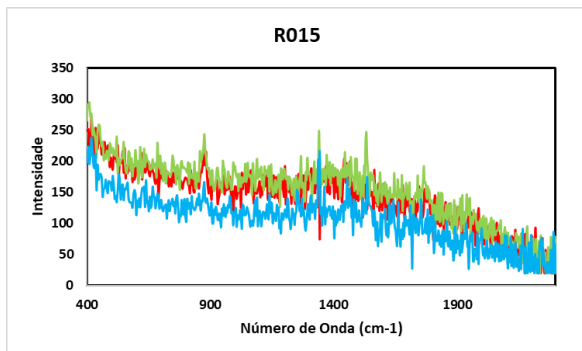


Figura 44. Espectro de Raman do filamento de PLA azul da marca Creality3D

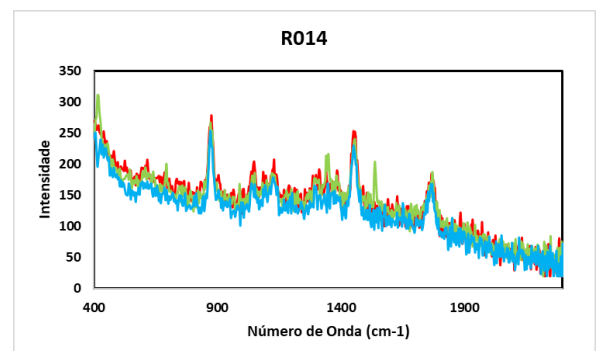


Figura 45. Espectro de Raman do filamento de PLA branco da marca Devil Design

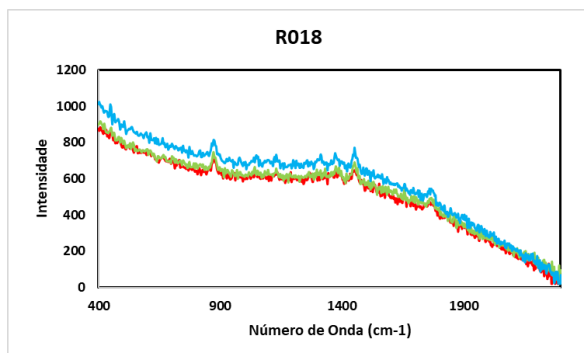


Figura 46. Espectro de Raman do filamento de PLA amarelo da marca Devil Design

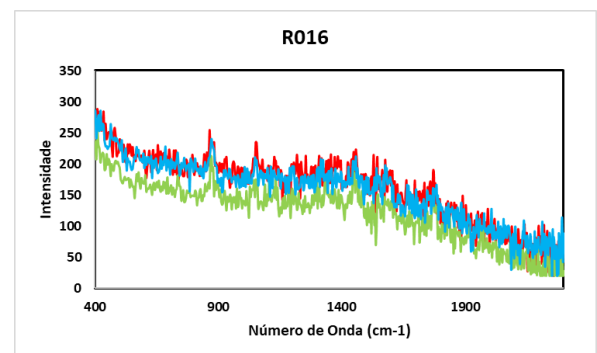


Figura 47. Espectro de Raman do filamento de PLA vermelho da marca Devil Design

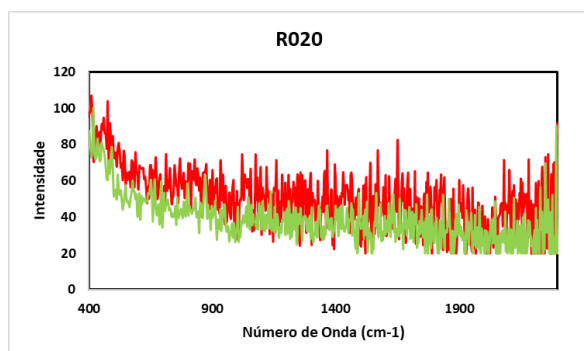


Figura 48. Espectro de Raman do filamento de PLA cinzento da marca Creality3D

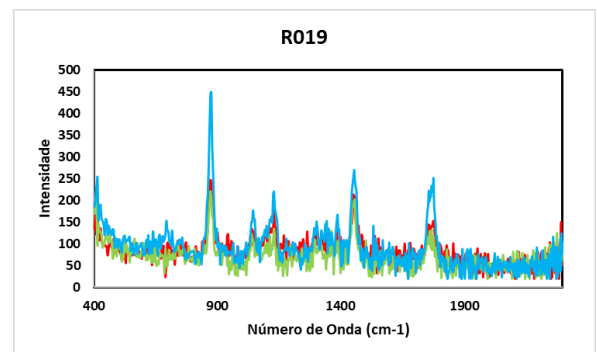


Figura 49. Espectro de Raman do filamento de PLA transparente da marca Creality3D

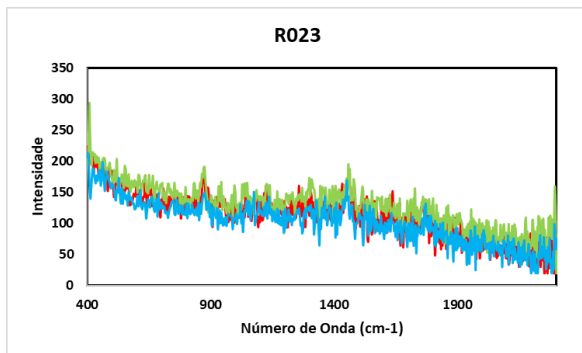


Figura 50. Espectro de Raman do segundo filamento de PLA branco da marca Creality3D

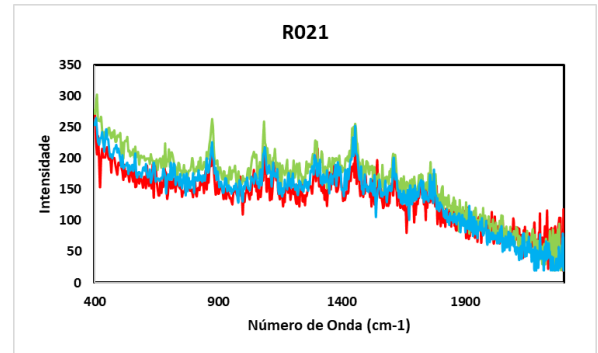


Figura 51. Espectro de Raman do filamento de PLA branco da marca Creality3D

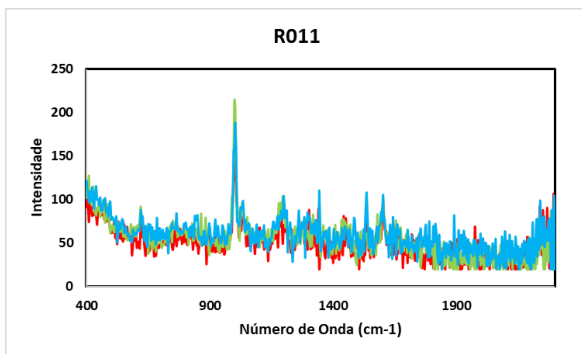


Figura 52. Espectro de Raman do filamento de ABS cinzento da marca Reprap PT

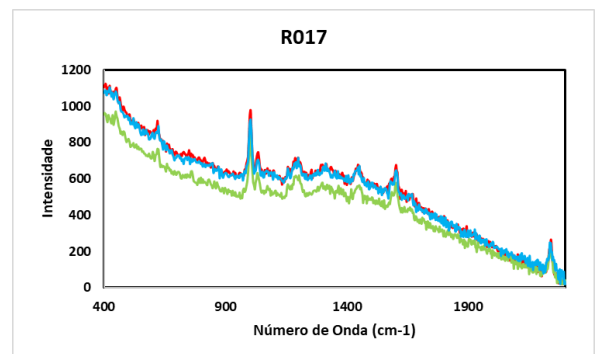


Figura 53. Espectro de Raman do filamento de ABS branco da marca Tucab

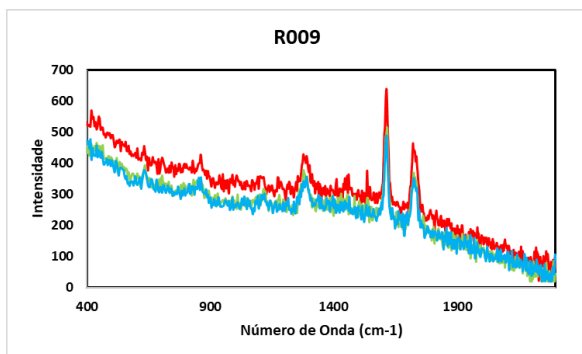


Figura 54. Espectro de Raman do filamento de PETG azul da marca Eolas Prints

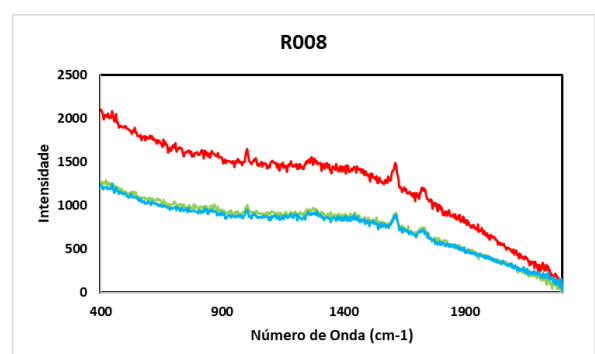


Figura 55. Espectro de Raman do filamento de ASA azul-escuro da marca Formfutura

ANÁLISE E COMPARAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS E OBJETOS DE IMPRESSÃO 3D FDM ATRAVÉS DA UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DE FTIR E DA ESPETROSCOPIA DE RAMAN PARA USO NA ANÁLISE DE ARMAS DE FOGO IMPRESSAS

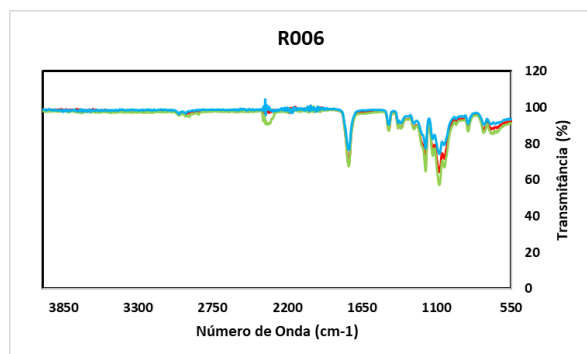


Figura 56. Espectro de FTIR do objeto de PLA branco da marca Eolas Prints

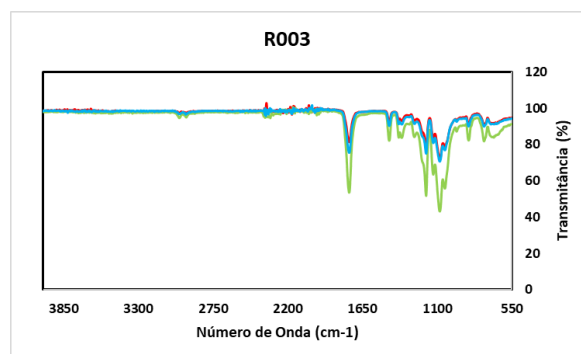


Figura 57. Espectro de FTIR do objeto de PLA cinzento da marca Tucab

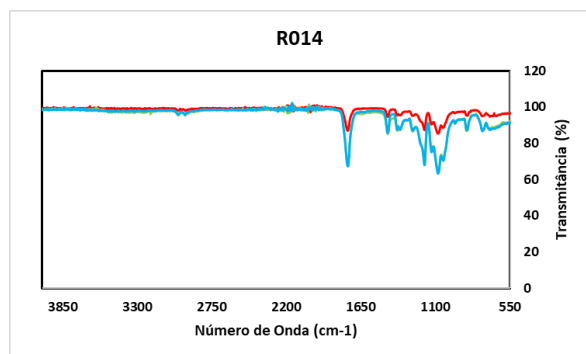


Figura 58. Espectro de FTIR do objeto de PLA branco da marca Devil Design

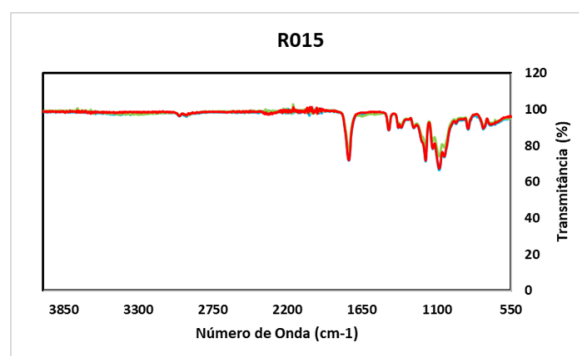


Figura 59. Espectro de FTIR do objeto de PLA azul da marca Creality3D

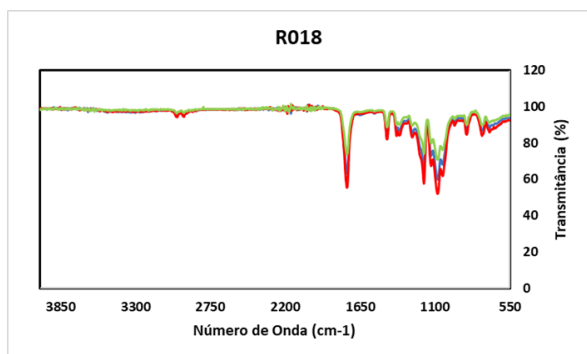


Figura 60. Espectro de FTIR do objeto de PLA amarelo da marca Devil Design

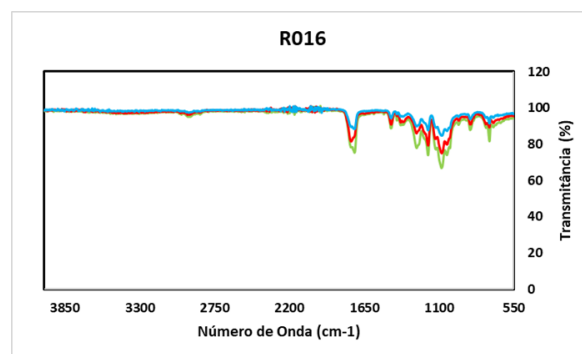


Figura 61. Espectro de FTIR do objeto de PLA vermelho da marca Devil Design

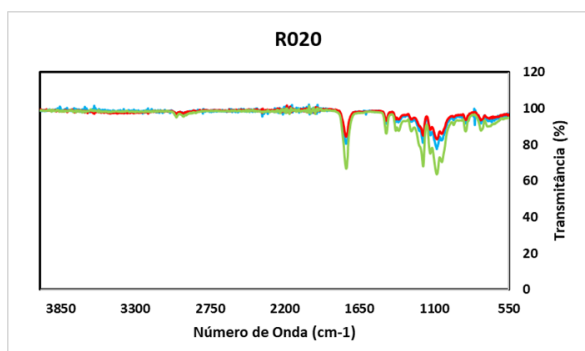


Figura 62. Espectro de FTIR do objeto de PLA cinzento da marca Creality3D

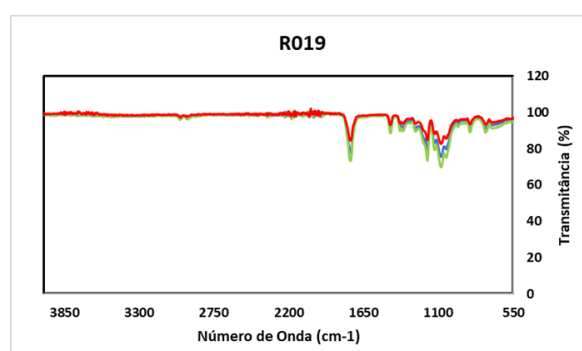


Figura 63. Espectro de FTIR do objeto de PLA transparente da marca Creality3D

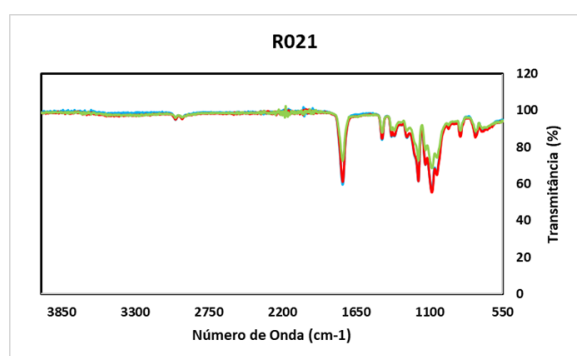


Figura 64. Espectro de FTIR do objeto de PLA branco da marca Creality3D

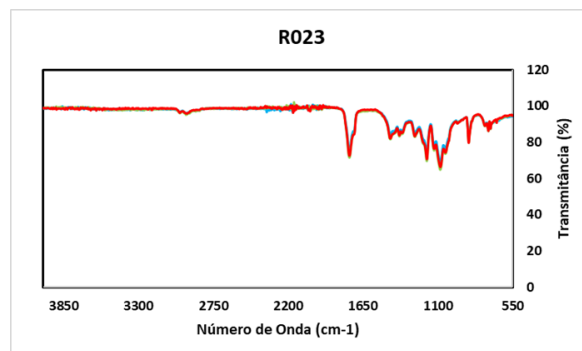


Figura 65. Espectro de FTIR do segundo objeto de PLA branco da marca Creality3D

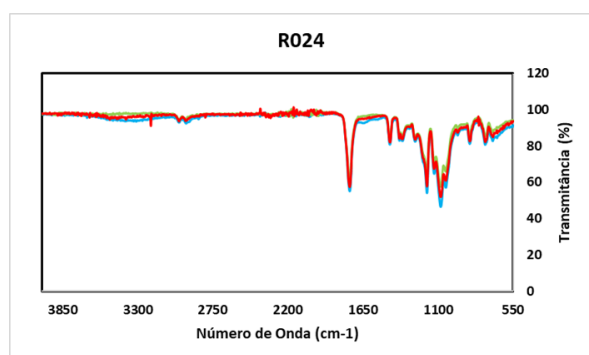


Figura 66. Espectro de FTIR do objeto de PLA preto da marca Devil Design

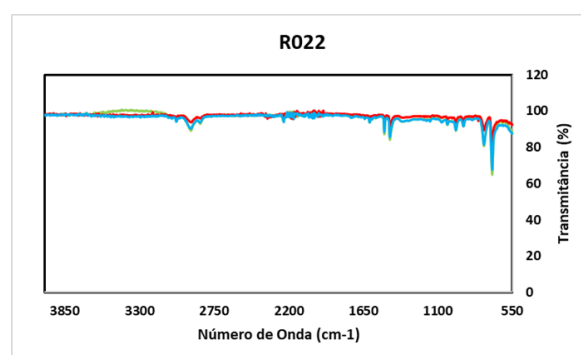


Figura 67. Espectro de FTIR do objeto de ABS preto da marca Tucab

ANÁLISE E COMPARAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS E OBJETOS DE IMPRESSÃO 3D FDM ATRAVÉS DA UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DE FTIR E DA ESPETROSCOPIA DE RAMAN PARA USO NA ANÁLISE DE ARMAS DE FOGO IMPRESSAS

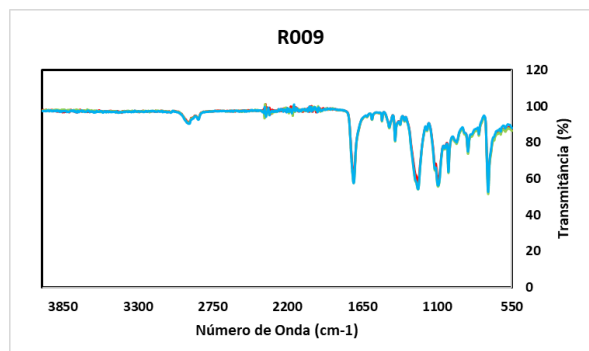


Figura 68. Espectro de FTIR do objeto de PETG azul da marca Eolas Prints

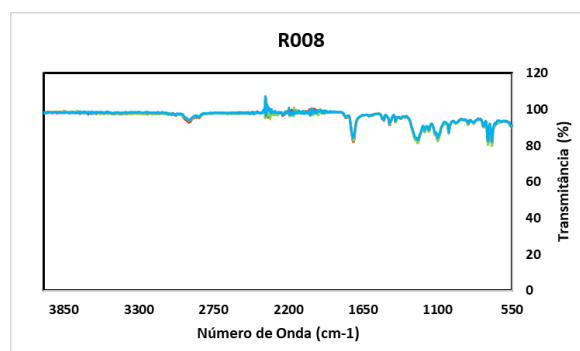


Figura 69. Espectro de FTIR do objeto de ASA azul-escuro da marca Formfutura

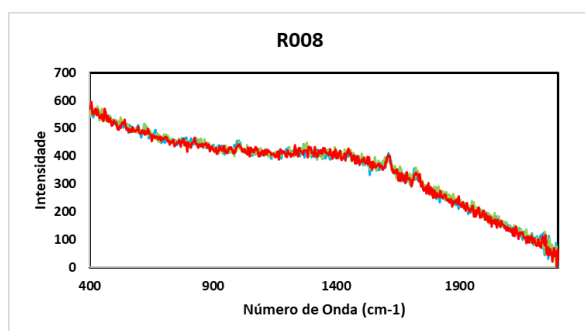


Figura 70. Espectro de Raman do objeto de ASA azul-escuro da marca Formfutura

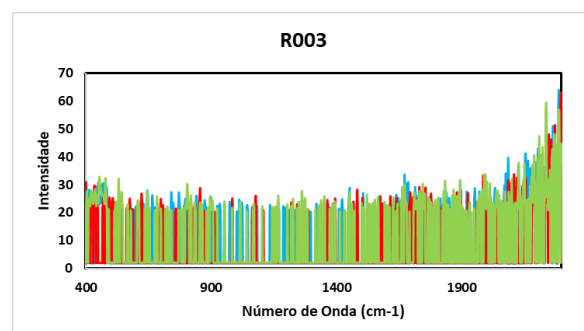


Figura 71. Espectro de Raman do objeto de PLA cinzento da marca Tucab

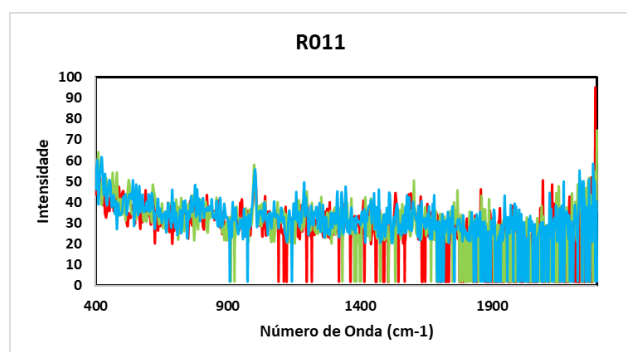


Figura 72. Espectro de Raman do objeto de ABS cinzento da marca Reprap PT

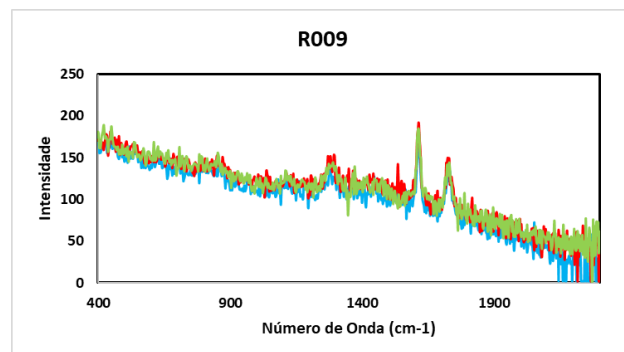


Figura 73. Espectro de Raman do objeto de PETG azul da marca Eolas Prints

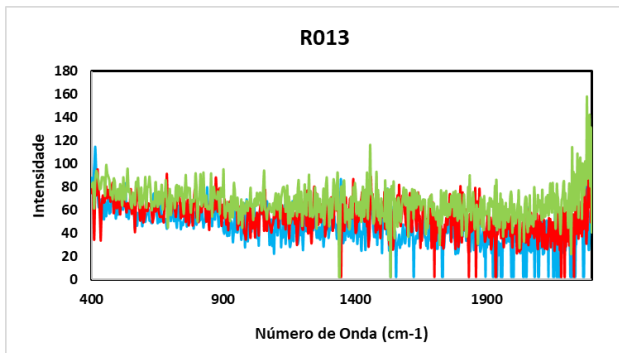


Figura 74. Espectro de Raman do objeto de PLA laranja da marca Reprap PT

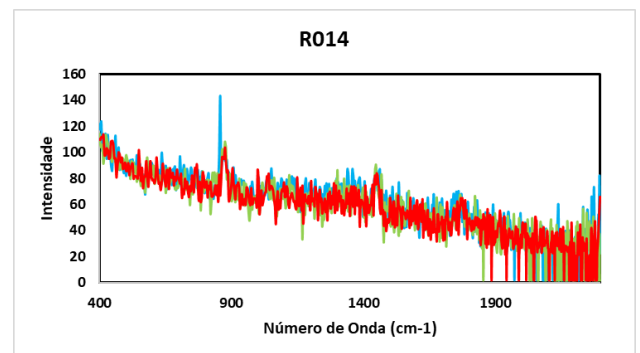


Figura 75. Espectro de Raman do objeto de PLA branco da marca Devil Design

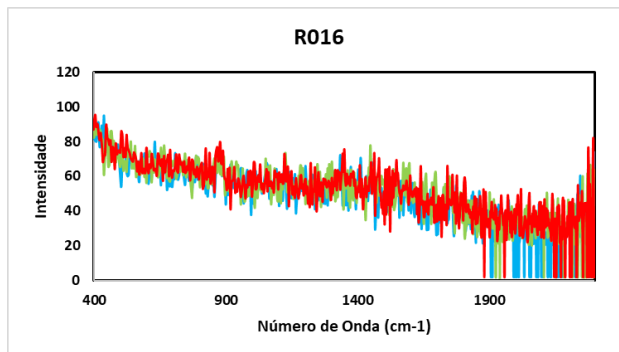


Figura 76. Espectro de Raman do objeto de PLA vermelho da marca Devil Design

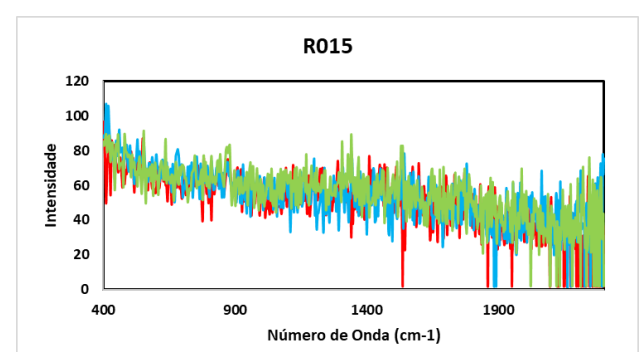


Figura 77. Espectro de Raman do objeto de PLA azul da marca Crealitiy3D

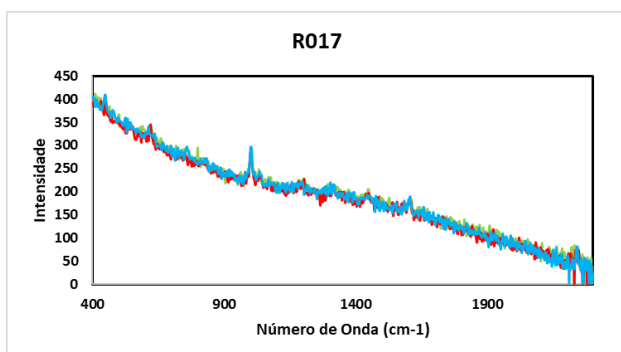


Figura 78. Espectro de Raman do objeto de ABS branco da marca Tucab

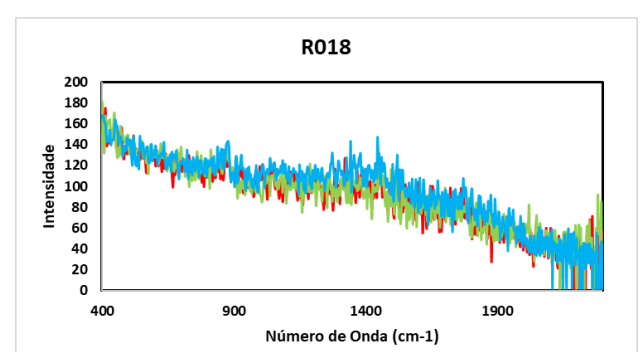


Figura 79. Espectro de Raman do objeto de PLA amarelo da marca Devil Design

ANÁLISE E COMPARAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS E OBJETOS DE IMPRESSÃO 3D FDM ATRAVÉS DA UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DE FTIR E DA ESPETROSCOPIA DE RAMAN PARA USO NA ANÁLISE DE ARMAS DE FOGO IMPRESSAS

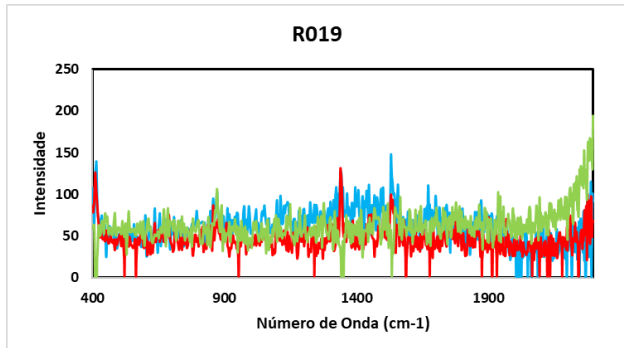


Figura 80. Espectro de Raman do objeto de PLA transparente da marca Creality3D

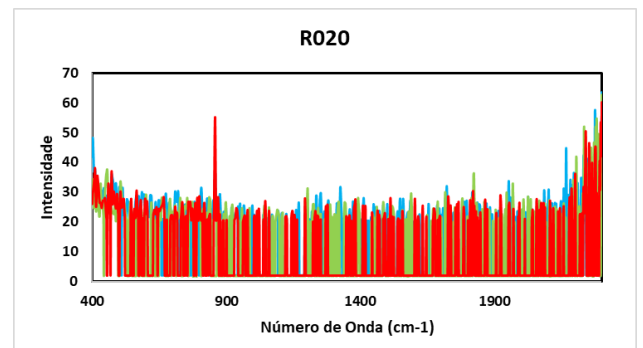


Figura 81. Espectro de Raman do objeto de PLA cinzento da marca Creality3D

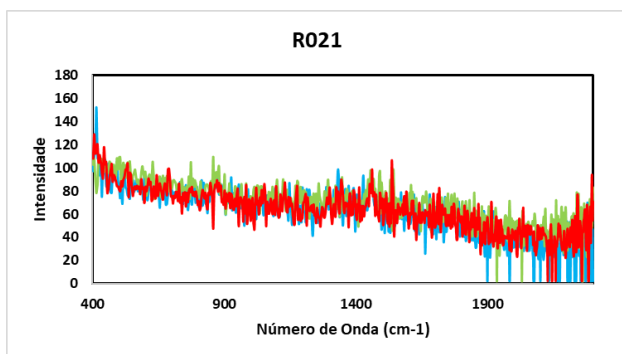


Figura 82. Espectro de Raman do objeto de PLA branco da marca Creality3D

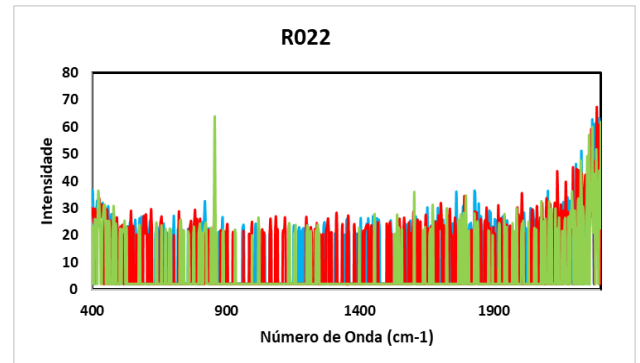


Figura 83. Espectro de Raman do objeto de ABS preto da marca Tucab

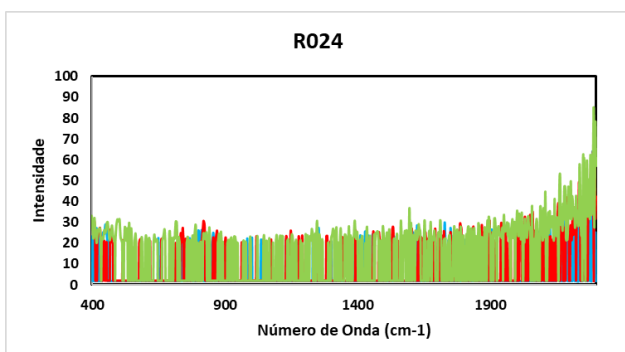


Figura 84. Espectro de Raman do objeto de PLA preto da marca Devil Design

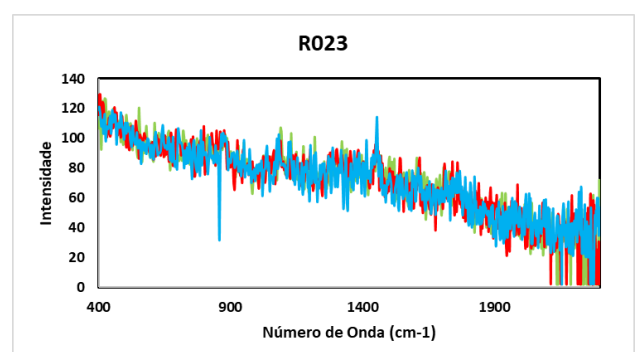


Figura 85. Espectro de Raman do segundo objeto de PLA branco da marca Creality3D