

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CÂMPUS CURITIBA / DIRGE-CT / DIRPPG
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA E DE
MATERIAIS

GIULIANO CESAR BREDA DE SOUZA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR DE
MATERIAL FOTOSSENSÍVEL PARA MANUFATURA
ADITIVA

CURITIBA

2014

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR DE MATERIAL FOTOSENSÍVEL PARA MANUFATURA ADITIVA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Manufatura.

Orientador: Prof. Neri Volpato, Ph.D.

CURITIBA

2014

TERMO DE APROVAÇÃO

GIULIANO CESAR BREDA DE SOUZA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR DE MATERIAL FOTOSSENSÍVEL PARA MANUFATURA ADITIVA

Esta dissertação foi julgada para a obtenção do título de mestre em engenharia, área de concentração em Engenharia de Manufatura, e aprovada em sua forma final pelo programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais.

Prof. Dr. Paulo César Borges
Coordenador de curso

Banca Examinadora

Prof. Neri Volpato, Ph.D.
(UTFPR)

Prof. Dr. André Luiz Jardini Munhoz
(UNICAMP)

Prof. Dr. Milton Luiz Polli
(UTFPR)

Dr. Paulo Roberto Vieira da Silva Jr
**(Allnex Brasil Com. de Prod.
Químicos Ltda.)**

"Instrui a criança no início de seu caminho, e quando envelhecer não se afastará dele"

Provérbios 22:6

À Mariana e Carolina, pelos dias de ausência.

AGRADECIMENTOS

É com enorme satisfação que apresento um trabalho desenvolvido não apenas por mim, mas por uma grande equipe e por pessoas que mesmo não sabendo sequer do que se tratava o tema, estavam - e creio que sempre estarão - me apoiando por toda a vida.

Não posso fazer um agradecimento especial, mas pretendo aqui mencionar – desde que minha memória não me traia – todos os envolvidos direta e indiretamente nessa magnífica e encantadora viagem a um mundo particular da nossa vasta engenharia. Pois bem, começo com meu orientador, Neri Volpato, pela extrema paciência por minhas idas e vindas no decorrer deste trabalho, e principalmente por crer que conseguiríamos chegar a algo inovador na área de manufatura aditiva. Agradeço ao professor Dr. Cruz pela orientação inicial, quando havia apenas alguns frascos de reagentes, e pelo fechamento do trabalho me auxiliando na interpretação dos resultados de FTIR. Neste ínterim, a ajuda da Kellin - estagiária do professor Cruz - que me auxiliou a realizar as medições no laboratório de química.

Fundamental neste desenvolvimento, pela presteza e auxílio incontestável, agradeço o Dr. Paulo Roberto Vieira da empresa Allnex pelo fornecimento dos reagentes e pelo auxílio na tomada de decisões. Certamente nossa interminável troca de e-mails foram fundamentais para o desenrolar de todo o trabalho com a certeza de estar trilhando um caminho promissor.

Ao professor Jardini por ceder seu precioso tempo para avaliar meu trabalho e pelas contribuições no projeto. Confesso que seu entusiasmo pelo tema me surpreendeu. Também quero registrar o encorajamento que recebi dos professores e amigos Ollé, Glávio, Erika – sempre ela – e todos os demais amigos que, dia a dia e a passos apressados, cruzam por mim nos corredores da Universidade Positivo.

Agora quero agradecer as pessoas que sempre me ajudaram e certamente me ajudarão quando puderem. À dona Tica e seu Dedé, que apesar de não saberem ao certo o que seu filho estava fazendo no mestrado, sempre perguntavam e apoiavam. À eles devo muito: a minúcia, a engenhosidade e a destreza ao manusear ferramentas, devo ao seu Dedé. Pai, mesmo quando você não via, eu estava observando e aprendendo. À dona Tica, pela retidão, pelos dias de auxílio nos estudos do antigo 1º grau, pela responsabilidade com as coisas e por me mostrar que nada cai do céu. Mãe, esse é um eterno aprendizado, mas tenho certeza que algum dia chegarei lá!

À Ana que acompanhou durante anos essa trajetória e que me viu iniciar e interromper esse processo várias vezes. Por toda nossa luta para cuidar das meninas, dos dias de escassez e de fartura, dos bons e maus momentos. Apesar de tudo, conseguiremos guiar nossas filhas no caminho correto, confie em mim.

À Cris que “pegou o bonde andando”, mas que foi incisiva para que eu não abandonasse esse trabalho perto do fim. Meu eterno agradecimento pela força nos dias conturbados, porém, sempre abrandados com palavras de conforto e carinho.

Jamais deixarei de mencionar minhas amadas filhas: Mari e Carol. Elas que me fazem seguir adiante, pois são as luzes da minha vida. Tenho certeza de que, quando alçarem voo, chegarão muito além de mim. E mais que tudo a Deus, por me dar dias maravilhosos e por me mostrar que o fardo não era mais pesado do que eu imaginava. A Ele devo tudo e por isso a Ele confio minha vida.

Souza, Giuliano Cesar Breda de, **Síntese e Caracterização Preliminar de Material Fotossensível para Manufatura Aditiva**, 2014, Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 115 p.

RESUMO

A utilização de processos de fabricação por adição de material em camadas, mais especificamente de manufatura aditiva (AM), vem crescendo nos últimos anos, alavancadas fortemente pelas inovações tecnológicas e que as tornam uma importante aliada no processo de desenvolvimento de produto. Tendo como base essa tendência, este trabalho tem por objetivo apresentar a proposta de uma formulação de resina fotossensível para aplicação em AM. Para tanto, foram elaboradas e testadas algumas formulações compostas por alguns monômeros, oligômeros, fotoiniciadores e co-iniciadores disponíveis no mercado nacional, com intuito de contribuir para uma tecnologia brasileira no tocante a novos compostos poliméricos fotossensíveis. Foram realizados testes preliminares para verificação do tempo mínimo de cura de sucessivas camadas de deposição em moldes de acrílico e exposição a uma fonte de radiação UV-C com comprimento de onda na faixa de 250 nm. Baseado nos tempos de cura de cada formulação proposta, foi possível determinar uma formulação composta por 8,4% de co-iniciador, 46,2% de monômeros, 42% de oligômero e 3,4% de fotoiniciador, para realização de testes de resistência mecânica, possibilitando a obtenção de suas características por meio de testes de resistência à tração, testes de flexão, ensaios de dureza Shore A e espectrometria no infravermelho. Os resultados preliminares se mostraram satisfatórios com relação à possibilidade de seu uso em um processo de AM baseado, por exemplo, em jateamento de material ou fotopolimerização em cuba. Sendo assim, é possível afirmar que, se aplicada, a resina gerará uma geometria definida com aplicação dentro dos limites de resistência mecânica estabelecidos pelos ensaios de caracterização realizados.

Palavras-chave: Manufatura aditiva. Impressão 3D. Fotopolimerização. Resina fotossensível. Caracterização de materiais.

Souza, Giuliano Cesar Breda de, **Síntese e Caracterização Preliminar de Material Fotossensível para Manufatura Aditiva**, 2014, Master Thesis – Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 115 p.

ABSTRACT

The use of manufacturing processes by adding layers of material, more specifically of additive manufacturing (AM), has been growing in recent years, strongly leveraged by technological innovations and making them an important ally in the product development process. Based on this trend, this work aims to present the proposal of a photosensitive resin synthesis for use in AM. Therefore, some syntheses composed of monomers, oligomers, photoinitiators and co-initiators, available in the national market, were developed and tested. The aim was to develop a Brazilian new acrylic resin, based in a photosensitive polymer compounds. Preliminary tests were performed to verify the minimum curing time of successive deposition layers on acrylic molds and exposed to radiation from UV-C with 250 nm of wavelength. Based on the curing times of each proposed synthesis, it was possible to determine a synthesis composed by 8,4% coinitiator, 46,2% monomers, 42% oligomer and 3,2% photoinitiator, to perform mechanical resistance test, bending tests, hardness tests Shore A and infrared spectrometry. Preliminary results were satisfactory, showing the possibility to use the resin in an AM process, for example, in material jetting based or vat photopolymerization based. It is possible to assert that, if applied, the resin will generate a defined geometry with application within the mechanical strength limits established by characterization performed.

Keywords: Additive manufacturing. 3D Printing. Photopolymerization. Photosensitive resin. Material characterization.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 MANUFATURA ADITIVA	1
1.2 APRESENTAÇÃO DO PROBLEMA	2
1.3 OBJETIVOS.....	2
1.3.1 Objetivo geral	2
1.3.2 Objetivos específicos	2
1.4 JUSTIFICATIVA.....	3
1.5 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	4
2 MANUFATURA ADITIVA E MATERIAIS FOTOSENSÍVEIS	5
2.1 INTRODUÇÃO.....	5
2.2 CICLO DA MANUFATURA ADITIVA	6
2.3 MATERIAIS FOTOSENSÍVEIS	8
2.3.1 Polímeros e Polimerização	8
2.3.2 Fotopolímeros e cura UV	10
2.3.3 Absorção de luz	11
2.3.4 Monômeros	14
2.3.5 Oligômeros.....	15
2.3.6 Fotoiniciadores.....	15
2.4 PROCESSOS BASEADOS EM RESINAS FOTO E TERMOSENSÍVEIS.....	16
2.4.1 Estereolitografia (SLA)	16
2.4.2 Multiple LED Photographic Curing (MPC)	17
2.4.3 Compact Prototyping System (CPS).....	18
2.4.4 Light-based SL System (LED-SL).....	19
2.4.5 Microestereolitografia.....	21
2.4.6 Nano-estereolitografia (NSL)	23
2.4.7 Estereo-Termo-Litografia (STLG)	24
2.4.8 Estereolitografia por infravermelho	26
2.4.9 PolyJet	26
2.4.10 UV Resin Spray-RP (UVRS-RP).....	27
2.4.11 Digital Light Projection (DLP)	29
2.5 CARACTERIZAÇÃO DE RESINAS FOTOPOLIMÉRICAS	30
2.6 ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO	37
2.7 CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO.....	40
3 MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1 MATERIAIS	43
3.1.1 Monômero	44
3.1.2 Oligômero.....	45

3.1.3	Fotoiniciador.....	45
3.1.4	Co-iniciador	47
3.2	FORMULAÇÃO	48
3.3	APARATO EXPERIMENTAL.....	52
3.3.1	Fonte UV	52
3.3.2	Reator eletromagnético.....	54
3.3.3	Aparato experimental.....	54
3.3.4	Balança eletrônica de precisão.....	57
3.3.5	Vidraria.....	57
3.3.6	Luxímetro	58
3.4	OBTENÇÃO DOS CORPOS DE PROVA PARA ENSAIOS DE TRAÇÃO, FLEXÃO E DUREZA..	58
3.4.1	Moldes e obtenção de amostras.....	58
3.4.2	Obtenção dos corpos de prova.....	64
3.4.3	Verificação sobreposição de camadas via microscopia	68
3.4.4	Verificação dos reagentes e da formulação por espectrometria no infravermelho	69
3.4.5	Equipamentos de usinagem	70
3.5	EQUIPAMENTOS DE ENSAIOS MECÂNICOS	70
4	RESULTADO E DISCUSSÕES.....	74
4.1	FABRICAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	74
4.2	ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	78
4.2.1	Verificação da deposição de camadas	78
4.2.2	Medição do gradiente térmico.....	78
4.2.3	Ensaio de tração	79
4.2.4	Ensaio de flexão.....	80
4.2.5	Ensaio de Dureza Shore A.....	81
4.2.6	Propriedades mecânicas da síntese proposta versus materiais comerciais	82
4.2.7	Verificação da sobreposição de camadas	83
4.2.8	Espectrometria no infravermelho	87
5	CONCLUSÕES.....	89
5.1	CONSIDERAÇÕES FINAIS	89
5.2	CONCLUSÕES.....	89
5.3	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	90
	APÊNDICE A - Especificações dimensionais dos moldes e dispositivos de usinagem.....	97
	APÊNDICE B - Especificações dimensionais dos dispositivos de ensaio	100

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Ciclo da Manufatura Aditiva.....	6
Figura 2.2 – Efeito escada	7
Figura 2.3 – Iniciação do crescimento da cadeia polimérica do PE	9
Figura 2.4– Propagação da cadeia polimérica do PE.....	9
Figura 2.5 - Terminação por combinação	9
Figura 2.6 – Formação do polímero	10
Figura 2.7 – Cura superficial e em profundidade.....	13
Figura 2.8 – Representação gráfica da estrutura molecular do MMA	14
Figura 2.9 - Representação gráfica da estrutura molecular do TMPTA	15
Figura 2.10 – Estrutura oligômero acrilado convencional bisfenol A diglicidileterdiacrilato	15
Figura 2.11 – Foto-clivagem.....	16
Figura 2.12 – Desenho esquemático do sistema MPC.....	18
Figura 2.13 – Desenho esquemático dos componentes do sistema CPS.....	19
Figura 2.14 – Desenho esquemático da tecnologia LED-SL	21
Figura 2.15 – Desenho esquemático do sistema de microestereolitografia integral.	22
Figura 2.16– Desenho esquemático da tecnologia NSL.....	24
Figura 2.17 – Desenho esquemático do sistema de Estereo-Termo-Litografia	25
Figura 2.18 - Desenho esquemático da tecnologia PoliJet.....	27
Figura 2.19 – Unidade de controle de fluxo da resina.	28
Figura 2.20 – Bicos de injeção descartáveis.	28
Figura 2.21 - Desenho esquemático da tecnologia DLP	30
Figura 2.22 – CP para ensaios de limite de escoamento e resistência a tração.....	33
Figura 2.23 – Dimensões do CP para ensaio de resistência ao impacto.	34
Figura 2.24– Montagem da roseta para ensaio de tensão residual.	34
Figura 2.25 – Molde de vidro para experimentos de tempo de polimerização.	37
Figura 2.26 – Espectro de absorção infravermelha de um filme de poliestireno.....	38
Figura 2.27 – Conversão de monômero em polímero em função do tempo	39
Figura 2.28 – Espectro de conversão do compósito com PPD	40
Figura 3.1 – Fluxo de desenvolvimento e ensaio das amostras.....	42
Figura 3.2 – Representação gráfica da estrutura molecular do TMPTA®.....	45
Figura 3.3 – Espectro de absorção do fotoiniciador Additol HDMAP®.....	46
Figura 3.4 – Representação gráfica da estrutura molecular do fotoiniciador.	46
Figura 3.5 – Espectro de absorção do fotoiniciador Additol LX®.	47
Figura 3.6 - Espectro de absorção do co-iniciador.	47
Figura 3.7 – Representação gráfica da estrutura molecular do co-iniciador.	48
Figura 3.8 - Disposições de 0,1 ml de resina fotocurada	51

Figura 3.9 - Distância entre a amostra e a fonte emissora UV-C.	51
Figura 3.10 – Frequência de emissão da fonte UV.	52
Figura 3.11 – Fonte de emissão de raios UV-C.....	53
Figura 3.12 – Características dimensionais da fonte UV-C.	53
Figura 3.13 – Reator eletromagnético SPC13B16 P.	54
Figura 3.14 – Aparato experimental.....	55
Figura 3.15 – Vista explodida do aparato experimental.....	55
Figura 3.16 – Aparato experimental com fonte UV-C ligada.	56
Figura 3.17 – Luxímetro LD-510.	58
Figura 3.18 – Molde para obtenção da placa para usinagem do CP de tração.	59
Figura 3.19 – Molde para obtenção da placa para usinagem do CP de flexão.....	59
Figura 3.20 – Deposição de camadas com controle de 0,5ml.....	60
Figura 3.21 – Teste de toque para verificação da polimerização superficial.....	61
Figura 3.22 – Direções de inclinação do molde para uniformização das camadas	61
Figura 3.23 – Dispositivo para usinagem da largura 10 mm e espessura 3,2mm.....	66
Figura 3.24 – Montagem do dispositivo para usinagem da largura do corpo de prova.....	66
Figura 3.25 – Montagem do dispositivo para usinagem da espessura do corpo de prova	66
Figura 3.26 – Corpo de prova de tração – Tipo V – ASTM D 638-10.....	67
Figura 3.27 – Gabarito móvel para usinagem da secção estreita do corpo de prova	67
Figura 3.28 – Gabarito fixo de usinagem da secção estreita do corpo de prova	67
Figura 3.29 - Montagem e deslocamento do gabarito para usinagem da seção estreita.....	68
Figura 3.30 – Imagem do estereoscópio binocular	69
Figura 3.31 – Montagem do dispositivo para ensaio de flexão 3 pontos.....	71
Figura 3.32 – Padrão do corpo de prova para ensaio de tração	72
Figura 3.33 – Padrão do corpo de prova para ensaio de flexão.....	72
Figura 3.34 – Corpos de prova para ensaio de flexão.....	73
Figura 3.35 – Corpos de prova para ensaio de tração	73
Figura 4.1 – Retirada do corpo de prova do molde acrílico	74
Figura 4.2 – Empenamento da amostra após retirada do molde acrílico	76
Figura 4.3 – Concentração de resina nas laterais do molde	77
Figura 4.4 – Dimensões médias das amostras após retiradas do molde	77
Figura 4.5 – Irregularidades nas superfícies	77
Figura 4.6 – Curva tensão x deformação característica dos ensaios de tração.....	80
Figura 4.7 – Curva tensão x deformação característica dos ensaios de flexão	81
Figura 4.8 – Imagem da amostra 5 – ampliação de 50x.....	83
Figura 4.9 – Imagem da amostra 9 – ampliação de 50x.....	84
Figura 4.10 – Medição de espessura de camada no MEV – ampliação 100x.....	85
Figura 4.11 – Região de sobreposição entre camadas – MEV – Ampliação 1000 X.....	86
Figura 4.12 - Região de sobreposição entre camadas – MEV – Ampliação 5000 X.....	86

Figura 4.13 – Espectro dos reagentes	87
Figura 4.14 – Espectros da formulação	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Comprimento de onda de fontes de emissão UV	12
Tabela 2.2 - Materiais e parâmetros para estudos de fotocura de Cunico (2008)	36
Tabela 3.1 – Requisitos desejáveis para a formulação	43
Tabela 3.2 - Equivalências entre componentes químicos	44
Tabela 3.3 - Formulações	49
Tabela 3.4 - Características técnicas da fonte de emissão UV-C	53
Tabela 3.5 - Características técnicas do reator eletromagnético	54
Tabela 3.6 - Identificação dos componentes do aparato experimental.	56
Tabela 3.7 - Características da balança eletrônica de precisão M333	57
Tabela 3.8 - Tempos de exposição em fonte UV-C por camada – CP flexão	62
Tabela 3.9- Tempos de exposição em fonte UV-C por camada – CP tração.....	63
Tabela 3.10 - Itens controlados no processo de fabricação das amostras	64
Tabela 4.1 - Medição do gradiente de temperatura durante o processo de cura	75
Tabela 4.2 – Contração média das amostras de flexão	76
Tabela 4.3 - Resultados dos ensaios de tração.....	79
Tabela 4.4 – Resultados dos ensaios de flexão	80
Tabela 4.5- Resultado dos ensaios de dureza Shore A	82
Tabela 4.6- Comparativo entre valores obtidos e materiais comerciais	82
Tabela 4.7 – Medições de espessura de camada	84

LISTA DE ACRÔNIMOS E SIGLAS

AM	Manufatura Aditiva (<i>Additive Manufacturing</i>)
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CAD	Projeto Auxiliado por Computador (<i>Computar Aided Design</i>)
CP	Corpo de prova
CPS	<i>Compact Prototyping System</i>
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>)
HDMAP	<i>2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl propanone</i>
IPJ	Impressão por jato de tinta (<i>Inkjet Print</i>)
LED-SL	<i>Light-based SL System</i>
MCP	<i>Multiple LED Photographic Curing</i>
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MMA	Metacrilato de Metila (<i>Methyl Metacrilate</i>)
NSL	Nano-estereolitografia
NUFER	Núcleo de Prototipagem e Ferramental
PE	Poliétileno
PU	Poliuretano
SL	Estereolitografia
SLA	<i>Stereo Lithography Apparatus</i>
STL	STereoLithography
STLG	Estereo-Termo-Litografia
TMPTA	<i>Trimethylolpropanetriacrylate</i>
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UV	Ultra-violeta
UVRS-RP	<i>UV Resin Spray-RP</i>

1 INTRODUÇÃO

1.1 MANUFATURA ADITIVA

O processo de Manufatura Aditiva (AM), segundo Gibson, Rosen e Stucker (2010), tem como princípio básico a criação de um modelo físico pela sucessiva deposição de camadas de material, a partir de um modelo geométrico 3D gerado em um sistema de modelagem virtual conhecido como CAD (*Computer Aided Design*).

O avanço das tecnologias de manufatura e o desenvolvimento de softwares dedicados possibilitaram que pesquisadores ao redor do mundo combinassem os mais variados materiais, dando origem a diversas tecnologias de AM.

Um dos processos encontrados no mercado diz respeito à tecnologia de fotopolimerização. Segundo Volpato (2007), os processos de AM que utilizam resinas fotopoliméricas, como a estereolitografia (SL) ou o Inkjet Print (IJP), têm como características comuns a solidificação da resina, gerada por meio de um feixe de laser ou lâmpadas UV.

Mais especificamente, as tecnologias de fotopolimerização em cuba e jateamento de material, se constituem em uma área de grande interesse para desenvolvimento de uma tecnologia nacional de resina fotossensível para cura sob uma fonte de radiação ultravioleta (UV) ou laser. Tal interesse é motivado por duas variáveis: a) pelo elevado custo das resinas fotossensíveis importadas, o que contribui para o alto custo de produção dos modelos físicos e, b) pela apropriação do conhecimento acerca dos insumos utilizados na tecnologia de manufatura baseada em jateamento de material ou fotopolimerização em cuba

Para cura de resinas fotossensíveis, há desenvolvimentos realizados por Barbosa *et al* (2010) para parâmetros de radiação e propriedades para nanocompositos utilizando laser infravermelho de CO₂ e o estudo da taxa de polimerização em função da temperatura na cura de resinas termossensíveis por laser CO₂ desenvolvido por Jardim *et al* (2006). Os pesquisadores do Núcleo de Prototipagem e Ferramental (NUFER) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) apresentam, segundo Cunico *et al* (2011), o desenvolvimento de um novo material fotossensível, apresentando o comportamento de filamentos do

material depositado, a interação entre os filamentos e a viabilidade funcional do processo.

1.2 APRESENTAÇÃO DO PROBLEMA

O trabalho desenvolvido pelo NUFER foi bastante preliminar e não apresentou a caracterização da resina fotossensível e se constitui, por tanto, em um campo a ser explorado.

Desta forma, há a possibilidade de se caracterizar a formulação proposta por Cunico (2008), realizando o estudo das suas propriedades mecânicas, permitindo a apropriação de um conhecimento mais amplo dos materiais à disposição para os processos de AM.

Além de permitir a apropriação do conhecimento no tocante à formulação de um material fotossensível, há a possibilidade de intervenção na composição química da resina, possibilitando ajustes no composto para adequação às necessidades do processo de AM, possibilitando sua deposição em camadas, ambos para cura por radiação UV.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 *Objetivo geral*

Desenvolver uma formulação de resina líquida fotossensível para AM com cura por exposição à radiação UV-C, tendo como base componentes encontrados no mercado nacional e analisar as características mecânicas do material curado.

1.3.2 *Objetivos específicos*

Os objetivos específicos para o desenvolvimento deste trabalho contemplam:

Preparar e avaliar algumas formulações de resina fotossensível, que sejam adequadas para a fabricação de componentes pelo princípio da AM, ou seja, adição de material em camadas sucessivas;

Confeccionar corpos de prova de acordo com as normas ASTM, para se caracterizar mecanicamente o material curado tendo como base ensaios de resistência a tração, resistência a flexão e ensaios de dureza;

Avaliar a deposição das camadas para observar a interação entre elas e sua polimerização.

1.4 JUSTIFICATIVA

O estudo pretende contribuir para ampliação, aprofundamento e aquisição significativa do conhecimento científico na área de polímeros fotossensíveis para aplicação em tecnologia AM, se constituindo em importante passo para o desenvolvimento de uma tecnologia nacional. Assim, esta pesquisa será conduzida de modo a se caracterizar uma formulação de resina fotossensível, permitindo desenvolver a tecnologia de AM baseada em deposição de camadas com posterior cura UV.

No longo prazo, o desenvolvimento de um material fotossensível pode reduzir o custo da tecnologia AM para o mercado nacional, concorrendo com os importados utilizados atualmente. É possível conceber a ideia de popularização da tecnologia de AM em maior escala, permitindo a aceleração no processo de criação de pequenas empresas de pesquisa e desenvolvimento, além de se constituir numa forma alternativa para utilização da AM nos centros de pesquisas e universidades.

Outra perspectiva se concentra na modulação da formulação, permitindo a alteração na concentração de seus reagentes para atingir diferentes características físico-químicas, possibilitando sua adequação aos processos de jateamento de material ou fotopolimerização em cuba.

1.5 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

O trabalho é composto por 5 Capítulos, sendo que: o Capítulo 1 apresenta a identificação da oportunidade, a definição dos objetivos e justificativa. O Capítulo 2 traz a revisão bibliográfica sobre processos de AM baseada em jateamento de material, fotopolimerização em cuba e os materiais fotossensíveis utilizados nesses processos. O Capítulo 3 apresenta os materiais e métodos; o Capítulo 4 apresenta a análise dos resultados e discussões, e o Capítulo 5 as conclusões do estudo, contendo também as considerações finais e sugestões para desenvolvimentos futuros.

2 MANUFATURA ADITIVA E MATERIAIS FOTOSSENSÍVEIS

Este capítulo é dividido em três partes principais, sendo que a primeira aborda alguns processos de Manufatura Aditiva (AM) baseada em jateamento de material ou fotopolimerização em cuba, apresentando a tecnologia aplicada e considerações sobre os desenvolvimentos dos processos, fontes de energia e materiais fotossensíveis. A segunda parte aborda a caracterização de resinas fotossensíveis e ensaios mecânicos aplicados a polímeros e a terceira aborda os reagentes básicos que compõem a resina fotossensível.

2.1 INTRODUÇÃO

Para rotular esses sistemas de AM uma opção é a classificação de acordo com o estado inicial da matéria-prima. Esta classificação pode ser realizada em três diferentes processos sendo: a) processo baseado em líquido: quando a matéria-prima é líquida e por um processo de cura é convertida para o estado sólido; b) processo baseado em sólido: abrange todas as formas em estado sólido (com exceção do pó), sendo os mais comuns em forma de fios, laminados, rolos ou granulados e c) processo baseado em pó que, embora em estado sólido, faz parte de uma categoria específica e utiliza aglutinante ou laser para construir os objetos (KAI; FAI; SING, 2003 e CARVALHO; VOLPATO, 2007).

Mais recentemente, com a designação da norma ASTM F2792-12a, os processos foram classificados em: a) jateamento de aglutinante: o aglutinante é jateado sobre o material em pó; b) deposição de energia dirigida: a concentração de energia térmica é responsável pela fusão do material depositado; c) extrusão de material: o material é depositado por um bico extrusor; d) jateamento de material: o material é depositado em gotas; e) fusão de leito em pó: o material em pó é fundido seletivamente por energia térmica; f) laminação de folhas: o material é colado para se obter um objeto; e g) fotopolimerização em cuba: o material fotossensível líquido, disponível em uma cuba, é curado por luz.

2.2 CICLO DA MANUFATURA ADITIVA

Todas as técnicas de AM adotam uma abordagem básica, onde um produto ou componente é primeiramente modelado em um sistema de modelagem CAD. O modelo que representa a parte física a ser construída deve ser representado com superfícies fechadas que inequivocadamente definem um volume fechado (KAI; FAI; SING, 2003).

A Figura 2.1 ilustra o ciclo da AM, e as etapas de cada parte do processo de confecção dos objetos.



Figura 2.1- Ciclo da Manufatura Aditiva
 Fonte: Adaptado de Cooper (2001)

Após a modelagem 3D no CAD, tal modelo será convertido em um formato de arquivo chamado STL (STereoLithography) - formato este original da empresa 3D Systems – (KAI; FAI; SING, 2003). Este formato se caracteriza por ser uma forma simples e robusta de representar modelos tridimensionais através de triângulos irregulares que formam uma malha que recobre toda a superfície do modelo 3D (SILVA, 2007).

A próxima etapa diz respeito à orientação da peça levando-se em consideração fatores como a anisotropia - relacionada às propriedades mecânicas - dependendo de cada eixo de construção e de cada tecnologia especificamente. Assim, fatores

como o efeito escada são inerentes ao processo de AM (representado na Figura 2.2); fatores de escala estão diretamente ligados à retração dimensional devido ao resfriamento após construção e volume de trabalho. Segundo Kulkarni, Marsan e Dutta (2000), tais fatores estão diretamente ligados à orientação da peça, a altura da construção, a qualidade da superfície, a área da base de apoio, as propriedades mecânicas, a distorção e a geração de suporte.

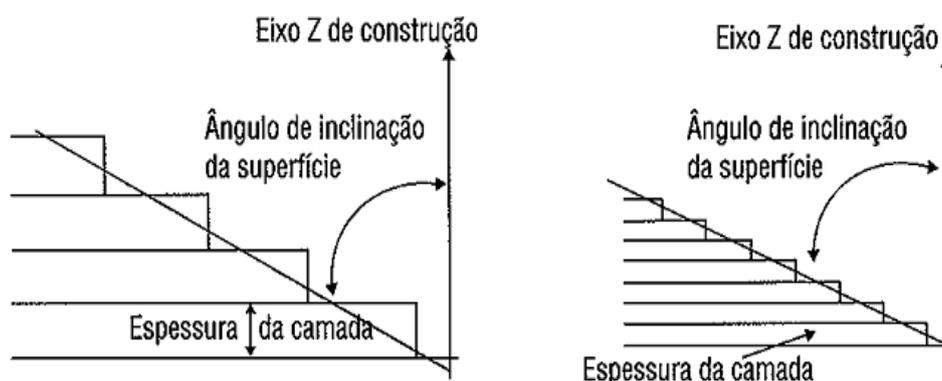


Figura 2.2 – Efeito escada
Fonte: Silva (2007)

Após a definição da orientação do modelo, de acordo com as premissas acima citadas, parte-se para o fatiamento. Segundo Silva (2007), esta operação consiste na determinação das camadas pela interseção de planos paralelos ao eixo de construção e a malha STL. Kulkarni, Marsan e Dutta (2000) destacam que existem dois problemas envolvidos no fatiamento: a determinação da espessura da camada e a definição do contorno da fatia a ser depositado o material. Neste momento deve haver a escolha entre a relação tempo versus acabamento.

O passo subsequente é determinar a estratégia de preenchimento da camada, ou seja, realizar o planejamento da trajetória do feixe de luz, do bico de extrusão, do cabeçote de jateamento, etc., de acordo com a tecnologia de AM e a seleção dos parâmetros do equipamento, por exemplo, diâmetro do bico injetor, tempo de exposição, entre outros.

Para a construção na AM, os autores Kai, Fai e Sing (2003) afirmam que na maioria dos processos esta operação é totalmente automatizada e que é habitual os

operadores deixarem a máquina operando durante a noite, pois o processo pode demorar várias horas dependendo do tamanho e da quantidade de peças.

No fim da fase do ciclo de AM, ou seja, na fase de pós- processamento e acabamento, Gibson, Rosen e Stucker (2010) afirmam que em todos os processos a peça deve ser removida da base de construção, e materiais de suporte ou materiais não agregados à peça e que são inerentes ao processo devem ser retirados. Silva (2007) afirma que esta etapa é responsável em prover melhoria na qualidade final do protótipo por meio de limpeza de material em excesso ou pela finalização do processo iniciado na AM, como por exemplo, a pós-cura em forno ultravioleta. Para Cooper (2001), se a peça atende aos requisitos necessários o ciclo está terminado, caso contrário, interações podem ser implementadas no arquivo CAD e um novo ciclo é repetido.

2.3 MATERIAIS FOTOSSENSÍVEIS

2.3.1 *Polímeros e Polimerização*

Os polímeros são macromoléculas compostas pela ligação de moléculas de menor tamanho e peso molecular, como oligômeros e micromoléculas denominadas monômeros e a reação química que resulta na combinação destas micromoléculas gerando o polímero é denominada polimerização (MANO; MENDES, 1999; CALLISTER, 2007; ODIAN, 2004).

Callister (2007) afirma que a polimerização, de acordo com o mecanismo de reação, é agrupada em duas classificações gerais: polimerização por adição e polimerização por condensação. Odian (2004) relata que no caso da fotopolimerização, a polimerização se dá por adição. Neste processo, a espécie ativa - radicais livres – pode ser produzida por radiação UV diretamente na massa de monômeros e oligômeros (MANO; MENDES, 1999). Já Rodrigues e Neumann (2003) acrescentam que os monômeros e oligômeros têm baixo coeficiente de extinção molar, portanto um fotoiniciador deve ser adicionado à formulação para que absorva a luz e produza os radicais para que haja o início da polimerização.

As polymerizações por crescimento em cadeia geram rapidamente polímeros com alta massa molar e com taxas de conversão de quase 100% e contam com três processos: Iniciação, propagação e terminação (ODIAN, 2004; RODRIGUES; NEUMANN, 2003; CALLISTER, 2007; MANO; MENDES, 1999).

Na iniciação espécies ativas são geradas a partir de clivagem e formação de radicais livres das espécies iniciadoras (fotoiniciadores por absorção de radiação na região do ultravioleta no caso específico deste trabalho), que se unirão aos monômeros e oligômeros na propagação, onde ocorre o crescimento linear da cadeia chegando a 1000 repetições de unidades na ordem de 10^{-2} a 10^{-3} s. A propagação pode terminar de diferentes maneiras, quando no qual ocorre interação entre espécies ativas combinando-se ou desproporcionando-se, caracterizando assim a terminação (ODIAN, 2004; RODRIGUES; NEUMANN, 2003; CALLISTER, 2007). A Figura 2.3, Figura 2.4 e Figura 2.5 apresentam, segundo Callister (2007), as três fases do crescimento da cadeia polimérica do polietileno (PE).

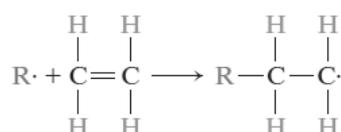


Figura 2.3 – Iniciação do crescimento da cadeia polimérica do PE
Fonte: Callister (2007)

Onde R• representa a espécie ativa, e • o elétron radical livre.

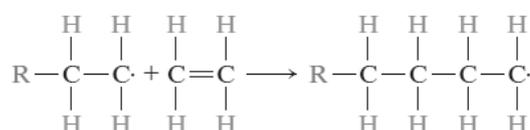


Figura 2.4– Propagação da cadeia polimérica do PE
Fonte: Callister (2007)

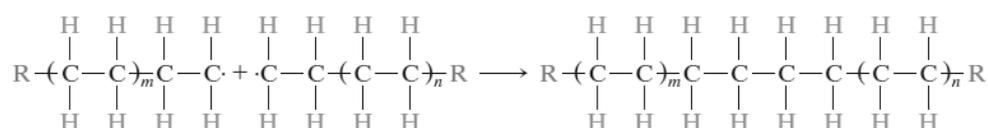


Figura 2.5 - Terminação por combinação
Fonte: Callister (2007)

Já a Figura 2.6 apresenta, segundo a Cytec/Allnex (2014) a formação do polímero nas etapas de iniciação, propagação e terminação.

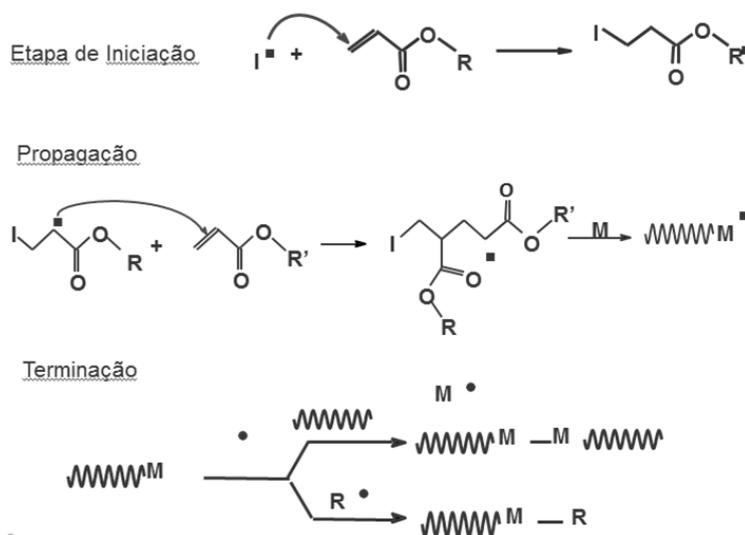


Figura 2.6 – Formação do polímero
 Fonte: Cytec/Allnex (2014)

2.3.2 Fotopolímeros e cura UV

Segundo Gibson, Rosen e Stucker (2010), vários tipos de radiação podem ser utilizadas para cura de materiais fotossensíveis, dentre eles tem-se os raios gama, raios-X, feixe de elétrons, UV e em alguns casos a luz visível. Destacam que os mais utilizados nos processos comerciais são as curas por UV e luz visível.

Os mesmos autores relatam que as primeiras patentes registradas, descrevendo resinas utilizadas em estereolitografia, datam dos anos de 1989 e 1990. Se tratam de resinas acriladas com alta reatividade, porém com baixa resistência e baixa precisão devido às contrações e empenamento. Nesses materiais, segundo os autores, apenas 46% da superfície exposta ao feixe de laser era curada. Com a deposição de uma nova camada de resina, parte da radiação dava início a novas reações fotoquímicas na camada previamente curada, sendo esta nova camada menos susceptível à inibição por oxigênio. Essa camada curada apresenta maior grau de tensão e por conseqüência um aumento no empenamento do modelo construído.

Em 1988 há o registro da primeira patente com relação à uma resina epóxi, que produz um modelo com maior precisão, menor empenamento e mais duras que as resinas acriladas. Os autores relatam que a resina epóxi tem encolhimento na faixa de 1 a 2%, enquanto a resina acrilada gera um encolhimento entre 5 a 20%. Há como fatores positivos a fotopolimerização sem a inibição por oxigênio e baixo odor residual em comparação às resinas acrílicas. Como desvantagem as resinas epóxi tem baixa velocidade de reação quando expostos às fontes UV, possui sensibilidade à umidade (que pode inibir a polimerização) e os modelos construídos são muito frágeis.

Segundo Gibson, Rosen e Stucker (2010), a utilização de um sistema híbrido epóxi/acrilato é favorável, mesmo admitindo que ambos reagem de forma independente na formulação. Assim, com a adição de monômeros acrilados é possível aumentar a velocidade de reação de cura e reduzir o efeito da umidade na polimerização do epóxi. Por outro lado, o epóxi atua como plastificante mantendo-se na fase líquida enquanto há a formação da rede do monômero acrilado. Com isso há um aumento na mobilidade molecular, o que favorece a reação de propagação da cadeia.

Afirmam ainda que, embora se trate de um sistema heterogêneo, o modelo resultante parece ser homogêneo melhorando seu resultado final ao invés de comprometê-lo. Desta forma, por exemplo, é possível a adição de monômeros acrilados para aumentar a velocidade de cura e redução da fragilidade dos modelos construídos, ao passo que a inserção de monômeros epóxi reduzem o encolhimento, porém, diminuem a velocidade de cura.

Na prática, os fornecedores de materiais fotossensíveis dispõem no mercado um produto pronto para o uso, tendo em sua formulação um mix de monômeros, oligômeros, fotoiniciadores, além de outros aditivos que podem colaborar com a velocidade de reação de cura, além de melhorar as propriedades do modelo a ser criado.

2.3.3 Absorção de luz

Segundo De Paoli (2008), reações fotoquímicas se dão quando há a absorção de luz na faixa de comprimento de onda que vão do UV ao visível ou pela energia

liberada em reações químicas. Assim, para que ocorra a reação fotoquímica, deve-se haver um estado excitado, que pode ocorrer, por exemplo, pela incidência de luz sobre um polímero.

Gaspar (2006) relata que os fótons de luz que incidem sobre um material podem ser transmitidos, absorvidos ou refletidos. No caso dos fotoiniciadores, os fótons são absorvidos em quantidades discretas, sendo que cada quantum de energia é dado pela Equação 2.1, pela Lei de Planck.

$$E = hc \cdot \lambda^{-1} \quad (2.1)$$

Onde:

E = Energia do *quantum* em Joules

h = Constante de Plank

c = Velocidade da luz

λ = Comprimento de onda da fonte emissora

Se considerados os espectros de emissão eletromagnéticos, tem-se que a energia de um fóton é diferente de outro, dependendo de cada fonte emissora. A Tabela 2.1 apresenta a faixa de comprimento de onda eletromagnética de fontes UV.

Tabela 2.1 – Comprimento de onda de fontes de emissão UV

Tipo de luz UV	Comprimento de onda (λ)
UVV	400 – 450 nm
UVA	315 – 400 nm
UVB	280 – 315 nm
UV-C	200 – 280 nm

Fonte: Adaptado de Gaspar (2006)

Aplicando os valores médios presentes na Tabela 2.1, é possível deduzir que a energia do fóton da luz UV-C é maior que do que o fóton da luz UVA. Assim, tem-se

que a profundidade de cura é diretamente ligada ao comprimento de onda da fonte emissora. A Figura 2.7 ilustra a profundidade de cura com relação à Lei de Planck.

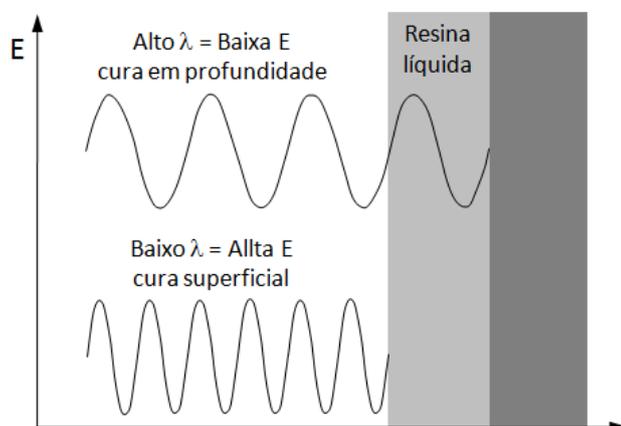


Figura 2.7 – Cura superficial e em profundidade
Fonte: Adaptado de RadTech South America

Gaspar (2006) relata que a absorção da luz UV pelo fotoiniciador é definido pela Lei de Beer-Lambert, apresentada nas Equações 2.2 e 2.3.

$$I = I^{\circ} \cdot 10^{-\varepsilon cd} \quad (2.2)$$

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(\frac{I^{\circ}}{I}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (2.3)$$

Onde:

A = Absorbância (fótons absorvidos pelo fotoiniciador)

T = Transmitância (luz não absorvida pelo fotoiniciador)

I = Intensidade de luz UV transmitida

I° = Intensidade de incidência da luz UV (fótons emitidos pela fonte UV)

ε = Coeficiente de extinção molar do fotoiniciador

c = Concentração do fotoiniciador no material irradiado

d = Espessura do material irradiado

O mesmo autor ainda conclui que, para iniciar a reação de polimerização ainda há como variáveis: a) especificações da lâmpada; b) a irradiação (número de fótons por unidade de área) que varia de acordo com a potência da lâmpada, refletor e distância do material a ser irradiado; c) a quantidade total de energia que chega até a superfície do material, e; d) a espessura da camada a ser curada.

Já Campos (2005) relata que em uma resina por cura UV pode haver componentes que também absorvam fótons no mesmo comprimento de onda que o fotoiniciador, mais criticamente em sistemas pigmentados. Isso pode dificultar a iniciação dos radicais livres e por consequência a fotopolimerização.

2.3.4 Monômeros

Monômeros são micromoléculas que, interligadas entre si, dão origem à macromolécula polímero. Odian (2004) discorre que os monômeros com dupla ligação de carbono é um dos mais importantes tipos de monômeros e cita o metacrilato de metila (MMA) com um dos principais monômeros de utilização em fotopolimerização. A Figura 2.8 apresenta a representação gráfica da estrutura molecular do MMA.

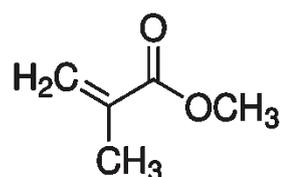


Figura 2.8 – Representação gráfica da estrutura molecular do MMA
Fonte: Sigma-Aldrich (2012)

Segundo Rodrigues e Neumann (2003), a seleção do monômero é determinada, principalmente pelo controle de viscosidade, velocidade de polimerização e nas propriedades do material final.

A Figura 2.9 apresenta a representação gráfica da estrutura molecular do monômero TMPTA (*Trimethylolpropanetriacrylate*) da empresa Cytec/Allnex (2012).

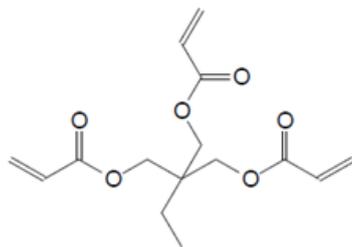


Figura 2.9 - Representação gráfica da estrutura molecular do TMPTA
Fonte: Cytec (2012)

2.3.5 Oligômeros

Rodrigues e Neumann (2003) afirmam que os oligômeros fornecem propriedades físico-químicas presentes na resina curada. Segundo a empresa Cytec/Allnex (2012), ele se caracteriza pela alta densidade de ligações cruzadas, rápida resposta de cura e excelente dureza. A Figura 2.10 apresenta a estrutura de um oligômero acrilado convencional bisfenol A diglicidil éter diacrilato.

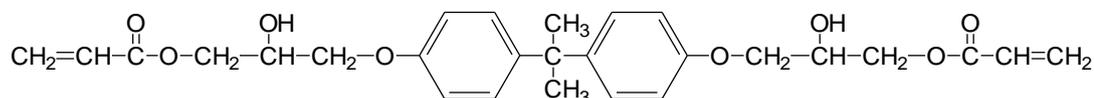


Figura 2.10 – Estrutura oligômero acrilado convencional bisfenol A diglicidileterdiacrilato
Fonte: Cytec (2012)

2.3.6 Fotoiniciadores

Segundo Rodrigues e Neumann (2003) o mais simples fotoiniciador é aquele que recebe uma excitação eletrônica pela absorção da luz e decompõem-se em espécies ativas, conhecidos como fotoiniciadores por fragmentação, representados na Figura 2.11. Os mesmos autores afirmam que há também a interação entre dois compostos que, excitados eletronicamente, interagem por transferência de energia ou reações redox para formar espécies ativas.

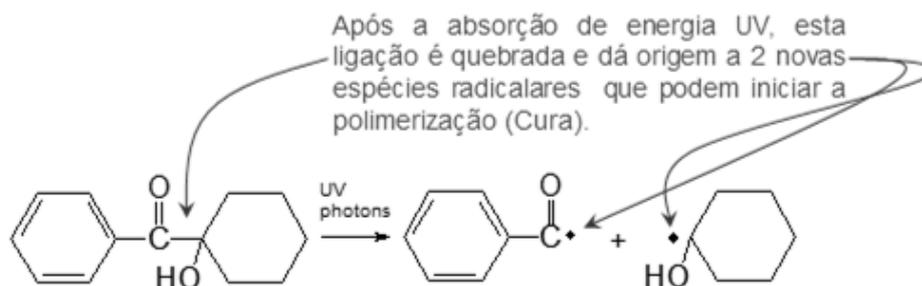


Figura 2.11 – Foto-clivagem
Fonte: Cytec/Allnex (2014)

2.4 PROCESSOS BASEADOS EM RESINAS FOTO E TERMOSENSÍVEIS

2.4.1 Estereolitografia (SLA)

A estereolitografia é um processo de AM desenvolvido pela empresa 3D Systems Inc. em 1986 (MELCHELS; FEIJEN; GRIJPMAN; 2010), constituindo o primeiro processo disponível comercialmente em 1988 e intitulado SLA (*StereoLithographyApparatus*). Os mesmos autores afirmam que este processo baseia-se na solidificação pela cura de uma resina líquida por fotopolimerização usando um feixe de laser controlado por computador, sendo que as resinas utilizadas são basicamente compostas de monômeros multifuncionais de baixo peso molecular, alta ligação molecular e com características de alta rigidez e fragilidade.

No processo de fotopolimerização, segundo Salmoria *et al* (2008), o nível de cura está relacionado à composição da resina e os parâmetros de manufatura. Segundo os mesmos autores é possível alcançar, em uma peça no “estado verde”, no mínimo 80% de cura, sendo necessária a utilização de uma câmara UV ou forno térmico para elevar a cura a mais de 90%.

Já Chockalingam, Fawahar e Chandrasekhar (2006) afirmam que na SLA 95% a 98% da resina líquida é fotocurada por um feixe de laser com perfil Gaussiano, porém, parte da resina não é curada e fica retida entre as camadas. Os autores alegam que esta porção não curada de resina deixará a estrutura heterogênea, com baixa resistência e baixa dureza. Concluem que o componente no estado verde deve ser pós-curado por exposição à radiação UV de alta intensidade

em uma câmara especial, para que ocorra uma considerável melhoria na dureza e resistência da peça.

Um importante componente nesta tecnologia é o sistema ótico de varredura, responsável em dirigir o feixe laser com comprimento de onda na faixa dos 325 nm e potência adequada à superfície da resina. A cura do fotopolímero, composto por fotoiniciadores e monômeros líquidos reativos, ocorre de acordo com a seção transversal gerada pelo computador, onde uma plataforma com deslocamento preciso controla a espessura da camada de 0,025 a 0,5 mm (KAI; FAI; SING, 2003). Os mesmos autores afirmam que os parâmetros que influenciam o desempenho e funcionalidade das peças são as propriedades físicas e químicas da resina; a velocidade e a resolução do sistema ótico de escaneamento; o comprimento de onda; o tipo do laser utilizado; o diâmetro do foco do laser; o sistema de recobrimento e o processo de pós-cura.

2.4.2 *Multiple LED Photographic Curing (MPC)*

Estudos com uma tecnologia de AM baseada em líquidos realizadas por Loose, Niino e Nakagawa (1999), denominada *Multiple LED Photographic Curing* (MPC), consiste basicamente em um sistema ótico composto por uma fonte de luz (LED com $\lambda=470$ nm), um direcionador de feixe, um cabeçote, uma cuba de resina acrilada fotossensível e uma plataforma móvel. No equipamento, o feixe de luz percorre a fibra ótica até um cabeçote - composto por uma matriz de lentes – responsável em projetar o feixe na superfície da resina a ser curada. O cabeçote é composto por 1024 pontos de emissão de luz (pixels) dispostos em 8 linhas escalonadas com 128 pontos cada. Devido às dimensões envolvidas na relação *pixel versus dotpitch*, quando uma área é varrida, há um aumento natural da potência gerada pela sobreposição dos pontos de emissão de luz, garantindo um aumento na profundidade de cura nestas regiões de sobreposição. Isso possibilita a ligação entre os pixels e voxels fisicamente criados. A Figura 2.12 apresenta um desenho esquemático do sistema MPC.

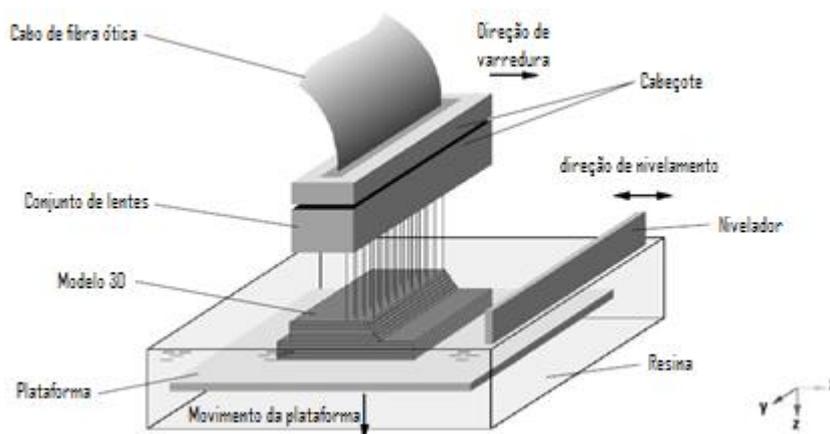


Figura 2.12 – Desenho esquemático do sistema MPC
Fonte: Adaptado de Loose, Niino e Nakagawa (1999)

No MPC o objeto é parcialmente polimerizado no “estado verde”, sendo necessária a pós-cura para que o modelo atinja a resistência mecânica final. Embora sejam realizados ensaios validando a solidificação da resina, os autores não apresentam sua caracterização.

2.4.3 Compact Prototyping System (CPS)

Em 2001 foi apresentado um sistema de AM pelo *Institute of Advanced Manufacturing Technology (IAMT)* de *Xi'an Jiaotong University* na China, chamado *Compact Prototyping System (CPS)*. O conjunto é composto por: a) um sistema lógico para tratar o modelo CAD e o monitoramento da operação, e b) um aparelho físico composto por uma lâmpada UV, refletor, fibra ótica, conjunto ótico, alguns equipamentos auxiliares e o sistema de varredura com uma mesa de dois eixos (x e y) para deslocar o conjunto ótico (WU *et al*, 2001). No sistema, após a transmissão pela fibra ótica, a luz chega até o conjunto ótico onde então é produzido um pequeno foco de luz com alta intensidade luminosa na superfície da resina. Nesta tecnologia, os autores afirmam que a exposição à radiação UV é muito maior que o limite de exposição da resina, assim, quando o feixe incide sobre o fotopolímero, este é totalmente curado. Informam ainda que experimentos comprovaram que a energia do foco de luz do CPS tem distribuição Gaussiana tal qual o apresentado por um foco de laser.

Em uma comparação realizada pelos autores, a geometria da seção transversal do perfil polimerizado pela fonte de luz do sistema CPS, se comparado com uma fonte laser, tem uma profundidade menor e uma largura maior devido à menor intensidade luminosa e um diâmetro do ponto de luz maior. A Figura 2.13 apresenta um desenho esquemático da tecnologia CPS.

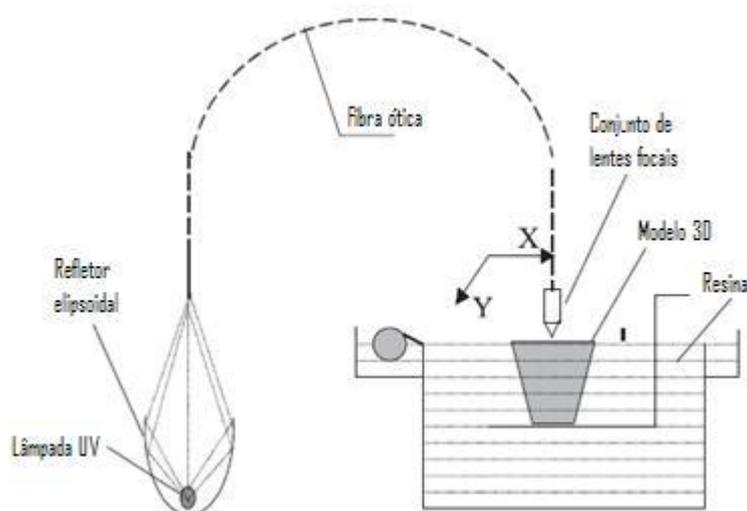


Figura 2.13 – Desenho esquemático dos componentes do sistema CPS
 Fonte: Adaptado de Wu *et al.*(2001)

2.4.4 Light-based SL System (LED-SL)

Xie, LI e Chao (2011) destacam o desenvolvimento de uma nova tecnologia de manufatura aditiva (LED-SL) dotada de uma fonte de luz com espectro óptico concentrado em 365 nm, que coincide com o pico de absorção da resina fotopolimérica XH-91-1 desenvolvida pela Universidade de Xi'an Jiaotong na China, que se dá em 325 nm e 365 nm. A resina ainda apresenta profundidade de penetração de 0,112 mm, viscosidade de 580 cP e densidade de 1,21 g/cm³. Apesar desta resina apresentar pontos positivos com a alta fotossensibilidade, a baixa densidade e o baixo custo, tem como ponto desfavorável a elevada contração, o que facilita a deformação da peça. Destacam ainda que o consumo de energia do UV-LED é mais baixo do que a fonte LASER e a lâmpada UV. Afirmam que o consumo é um diferencial, pois esta característica concerne à filosofia *Green Manufacturing*.

Os autores explicam que a principal diferença entre as tecnologias LED-SL e CPS é a fonte de luz. Na sequência comparam as fontes de luz do UV-LED, laser e lâmpada UV, destacando que para se escolher o tipo de fonte para aplicações industriais deve ser considerada a intensidade de saída de luz, o comprimento de onda, a eficiência na conversão da energia, tempo de vida e características de *start-up*. Concluem que dentre as três fontes a mais eficiente é a utilizada na LED-SL, pois o comprimento de onda coincide com o pico de absorção da resina fotopolimérica, além de ser a fonte com melhor conversão de energia. Em complemento destacam que o laser consome muita energia na conversão e a lâmpada UV emite uma faixa de frequência que é pouco absorvida pela resina.

Os mesmos autores apresentam os métodos para a cura de filamento único, onde pode-se destacar a velocidade de varredura de 500 mm/s para o LED-SL, contra 30 mm/s para o sistemas CPS e parâmetros de pico de comprimento de onda para o UV-LED de 365 nm e para o CPS de 300 a 500 nm. Há a confecção de corpos de prova em filamento único, fabricação de planos inclinados, fabricação para teste de precisão e os dados da resina utilizada. Todos os testes são comparativos entre as tecnologias LED-SL e CPS.

Xie, LI e Chao (2011) apresentam algumas equações para determinação de tempo de exposição, máxima profundidade de cura e largura do filamento. Apresentam complementarmente fotos de seções transversais dos corpos de prova e gráficos com informações sobre a distribuição gaussiana da absorção. Apresentam também equações para demonstrar que a profundidade e largura de polimerização estão diretamente correlacionadas com a potência do feixe, o raio do foco, a velocidade de varredura e o ângulo de divergência. Em seu trabalho são apresentadas análises de precisão de fabricação de um filamento - pelos 3 tipos de fonte de luz - e também há a comparação do efeito escada. Com base nessas análises os autores concluem que a tecnologia LED-SL é menos precisa que a estereolitografia (SL), porém, muito mais precisa que a CPS. A precisão das medições realizadas e os erros foram estudados estatisticamente, resultando em uma precisão de $\pm 0,2\text{mm}$. A Figura 2.14 apresenta um desenho esquemático da tecnologia LED-SL.

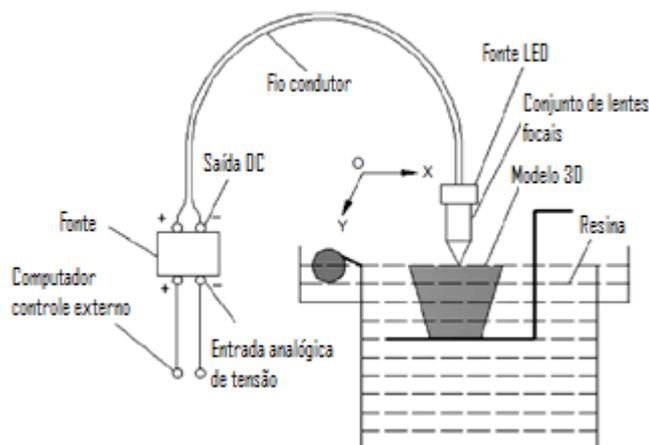


Figura 2.14 – Desenho esquemático da tecnologia LED-SL.
Fonte: Adaptado de Xi, Li, Chao (2011).

2.4.5 Microestereolitografia

Baseado no mesmo processo de estereolitografia, porém com uma definição muito superior aos processos baseados nesta tecnologia, Bertsch e Renaud (2011) discorrem sobre a microestereolitografia. Segundo os autores, este processo é uma evolução da estereolitografia e possui uma resolução típica de 150 μm nas três direções do espaço, tendo sua aplicação nas áreas de microrrobótica, microsistemas e no campo biomédico. Este processo teve seus primeiros desenvolvimentos em 1993 e desde então diferentes equipes de pesquisadores conceberam diversas estratégias para melhorar a precisão de polimerização vertical e resolução lateral, resultando em três principais classificações: a) processo chamado *scanning microstereolithography* baseado na varredura vetor a vetor de cada camada do objeto com um feixe de luz; b) processo chamado *integral microstereolithography* baseado na projeção de uma imagem da camada em alta resolução na superfície da resina, e; c) processo chamado *sub-micronmicrostereolithography*, onde o objeto é criado no interior do meio reativo e não em sua superfície.

Os autores ressaltam que o controle da penetração da luz na resina e o controle da profundidade de polimerização são fundamentais para melhoria da resolução vertical neste processo. Uma das técnicas anteriormente citadas, reduz o tempo de irradiação no meio químico de tal forma que a energia recebida pela resina é muito próxima à energia requerida para o início da fotopolimerização. Porém, isso

confere a região curada propriedades mecânicas pobres além da possibilidade de gerar erros dimensionais devido a sobrecura (onde há a cura de uma quantidade adicional de polímero abaixo da camada construída) e dificuldade de controle de espessura de camada. Outra forma de controle da resolução vertical se dá pela utilização do método baseado na varredura vetor a vetor por um meio altamente reativo, onde há uma maior concentração de fotoiniciadores proporcionando uma limitação na penetração do feixe luminoso. Por este método, na interseção dos vetores secantes, há uma exposição dupla ao feixe luminoso o que pode acarretar numa alteração localizada de espessura curada, principalmente quando é utilizada uma energia próxima ao limite de polimerização. Também podem ser utilizados absorvedores neutros, adicionando um componente químico não reativo que absorve a energia no comprimento de onda de polimerização e dissipa a energia incidente de modo a não interferir no processo de fotopolimerização. Como a utilização do absorvedor, a espessura ótica da resina diminui e a quantidade de energia requerida para fotopolimerização também é menor. A combinação desses fatores resulta em uma pequena espessura de polimerização. Em contrapartida estes absorvedores diminuem a reatividade da resina (BERTSCH; RENAUD, 2011).

O desenho esquemático deste tipo de equipamento pode ser verificado na Figura 2.15.

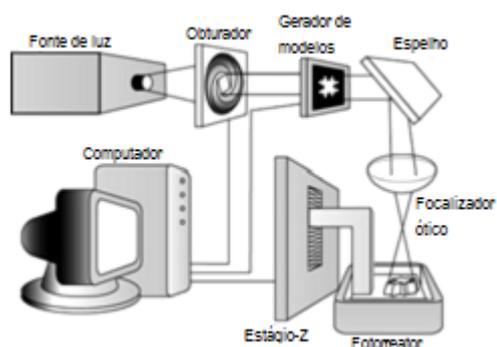


Figura 2.15 – Desenho esquemático do sistema de microestereolitografia integral. Fonte: Adaptado de Bertsch e Renaud (2011).

2.4.6 Nano-estereolitografia (NSL)

Lee *et al.* (2006), apresentam o desenvolvimento do processo chamado Nano-estereolitografia (NSL), que utiliza um laser de safira como fonte de luz, com comprimento de onda de 780 nm, largura de pulso menor que 100 femtossegundos e taxa de repetição de 80 MHz. O feixe passa por um plano focal composto de dois espelhos galvanométricos com precisão de 2,5 nm/passos e o deslocamento vertical realizado por uma base piezoelétrica (*piezoelectric stage*). O foco do laser é realizado por lentes objetivas com resolução NA 1,25 x 100 submersa em óleo e uma câmera CCD é utilizada para ampliar a resolução e ajustar o foco do feixe de luz e para controle do processo. O sistema utiliza dois métodos para construir as micropeças: a) varrendo todo o volume do modelo, e b) onde há a varredura apenas do contorno do modelo, sendo este um processo mais eficiente, pois necessita de menos tempo de processamento. Assim, uma camada da micropeça em 3D é fabricada pela solidificação da resina de acordo como o caminho de varredura, sendo que a camada superior a esta é fabricada após o deslocamento do feixe de laser no eixo z pela base piezoelétrica. Lee *et al.* (2006) afirmam que o caminho de varredura 2D do feixe de laser é obtido pelo fatiamento do arquivo STL obtido pelo CAD. Gomes (2009) ressalta que este processo utiliza a polimerização por absorção de dois fótons, onde um pequeno volume de resina é solidificado devido a excitação local do fotoiniciador, confinando a polimerização apenas na região de foco do laser. O mesmo autor cita como vantagens deste processo: a) alta penetrabilidade ótica quando se usa luz fora do espectro de absorção linear da amostra; b) resolução abaixo do limite de difração devido a presença de um limiar de fotopolimerização e também devido a dependência quadrática do processo, e; c) ausência de limitações topológicas. A Figura 2.16 apresenta um desenho esquemático da tecnologia NSL.

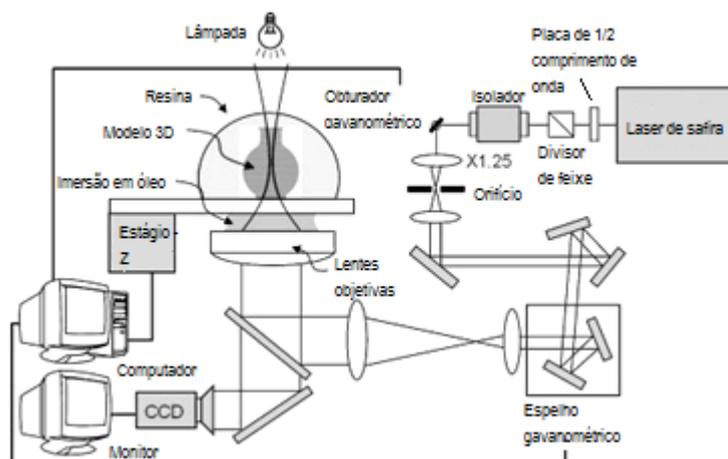


Figura 2.16– Desenho esquemático da tecnologia NSL.
Fonte: Adaptado de Lee et al (2006)

2.4.7 Estereo-Termo-Litografia (STLG)

Pesquisadores do Centro para o Desenvolvimento Rápido e Sustentado de Produto do Instituto Politécnico de Leiria em Portugal desenvolveram uma tecnologia denominada Estereo-Termo-Litografia (STLG), que utiliza radiação UV e energia térmica produzida pela radiação para a polimerização de um material constituído que contém foto e termo iniciadores (BÁRTOLO, 2011).

O autor afirma que a concentração de fotoiniciadores e de termoiniciadores é cuidadosamente selecionada e a quantidade de cada iniciador deve ser baixa para inibir o início da polimerização por apenas um dos dois efeitos. Assim a reação só é desencadeada com a combinação entre a radiação UV e a energia térmica. A temperatura é utilizada para produzir tanto radicais através da fragmentação dos termoiniciadores e simultaneamente aumentar a taxa de reação dos fotoiniciadores. Como resultado há o aumento no grau de cura e a pós-cura não se faz necessária, entretanto, quando uma pequena quantidade de material é formada, há a presença de uma grande quantidade de moléculas que não reagiram, gerando calor excessivo na fase de pós-cura, levando o modelo a apresentar distorções e deformação.

As principais vantagens da tecnologia STLG sobre a estereolitografia convencional, destacadas por Bártolo (2011) são: a) a geração de radicais é mais eficiente; b) a penetração maior da radiação no polímero devia a baixa concentração dos dois iniciadores; c) a combinação de radiação UV e temperatura aumentam a

taxa de reação, e; d) a reação de cura é mais localizada, melhorando a precisão dos modelos construídos.

O autor destaca que quatro subsistemas devem ser considerados. O subsistema A usa radiação UV para solidificar a resina líquida que contém certa quantidade de fotoiniciador sendo que ele se assemelha a estereolitografia convencional. O subsistema B utiliza a energia térmica gerada pela radiação infravermelha para solidificar a resina que contém certa quantidade de termo-iniciador. O subsistema C utiliza o calor produzido tanto pela radiação UV quanto a radiação infravermelha para solidificar a resina que contém certa quantidade de fotoiniciador. O subsistema D utiliza o calor produzido tanto pela radiação UV quanto a radiação infravermelha para solidificar a resina que contém certa quantidade de fotoiniciador e termo-iniciador. Adicionalmente a essas vantagens, o sistema conta ainda com um recipiente rotativo que permite a construção de estrutura multimateriais, o que representa um grande avanço neste campo. A Figura 2.17 apresenta um desenho esquemático da tecnologia STLG.

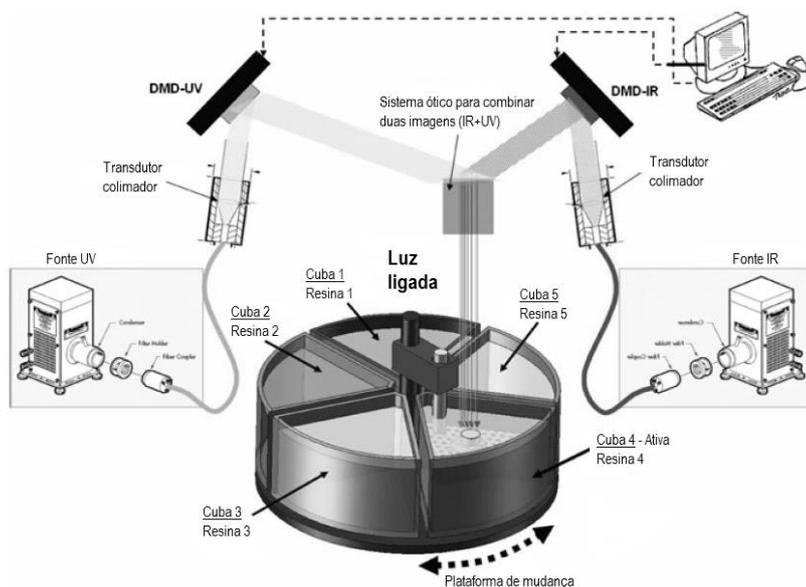


Figura 2.17 – Desenho esquemático do sistema de Estereo-Termo-Litografia
Fonte: Bártolo (2011)

2.4.8 *Estereolitografia por infravermelho*

Jardini e Maciel Filho (2011) apresentam a tecnologia de estereolitografia por infravermelho, sendo desenvolvida por Scarparo e colaboradores da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) desde 1992 e patentado em 2002. Este processo difere dos existentes por utilizar um laser de dióxido de carbono para curar uma resina termossensível, realizando a varredura do material nas regiões de interesse para a polimerização do material. Os autores ressaltam que as vantagens da radiação laser são a possibilidade de curar uma grande extensão de material em fração de segundo, a concentração de alta energia em um pequeno ponto, a possibilidade de produzir uma estrutura complexa com resolução micrométrica, a intensidade de luz permanece constante em todo o feixe luminoso devido à definição do comprimento de onda, a profundidade de cura no processo de polimerização pode ser mais bem controlado do que uma fonte de luz policromática devido ao seu comprimento de onda bem definido e há a redução de reações químicas secundárias. Destacam que neste processo a reação é iniciada termicamente, pois os fótons infravermelhos não possuem energia suficiente para iniciar a reação de cura. Ou invés disso, a energia do laser infravermelho é absorvida pela resina na forma de calor, induzindo a polimerização. Nesse processo térmico, há a necessidade de controle de potência de saída, tempo de permanência, velocidade de varredura, tamanho do ponto de luz, e outras características térmicas e óticas dos materiais que devem ser consideradas. No estudo apresentado por Jardim e Maciel Filho (2011), a resina epóxi termossensível é composta por *diglycidyl ether of bisphenol A* (éter diglicídico do bisfenol A) DGEBA, um agente de cura *diethylenetriamine* (dietilenotriamina) DETA e pó de sílica onde a reação de cura ocorre por meio de polimerização catiônica entre a resina epóxi e o reagente DETA.

2.4.9 *PolyJet*

A tecnologia PolyJet foi desenvolvida pela israelense Objet Geometries, no início de 2000, hoje incorporada à empresa americana Stratasys Ltd. Segundo Vaupotič, Brezočnik e Balič (2006), esta tecnologia utiliza uma cabeça de impressão de grandes dimensões, que são normalmente utilizadas em impressoras industriais

de painéis publicitários, porém, ao invés de tinta, o equipamento aplica uma resina fotossensível com base acrílica por luz UV. O equipamento imprime mapas bidirecionais em uma plataforma que se desloca verticalmente, gerando uma espessura de camada na ordem de 16 μm ou 32 μm sendo curado por um par de lâmpadas UV posicionadas nas extremidades da cabeça de impressão, proporcionando assim a confecção de peças em 3D. Esta tecnologia, segundo o catálogo técnico do fabricante Objet (2010), utiliza dois tipos de fotopolímeros, sendo um para construção definitiva do modelo e outro para suporte, este removido após a confecção da peça.

Os autores afirmam que não há a necessidade de pós-tratamento, exceto pela remoção do material de suporte que pode ser eliminado por um jato d'água de alta pressão com cerca de 40 bar. Os autores observam, porém, que modelos com paredes finas devem ser limpos com pressões mais baixas. A Figura 2.18 apresenta um desenho esquemático da tecnologia PoliJet.

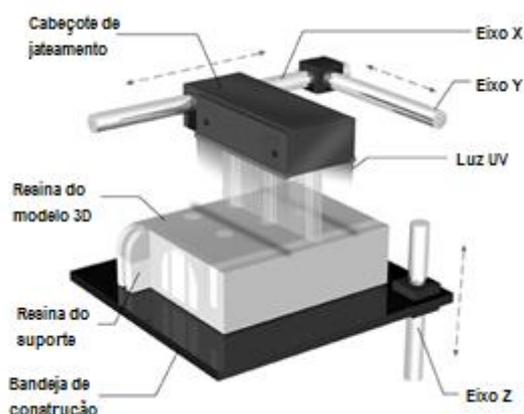


Figura 2.18 - Desenho esquemático da tecnologia PoliJet.
Fonte: Adaptado de Objet Ltd. (2012)

2.4.10 UV Resin Spray-RP (UVRS-RP)

Chang (2004) apresentou um equipamento denominado UV Resin Spray - RP (UVRS-RP) dotado de uma fonte UV com capacidade de até 3 kW, bicos descartáveis com diâmetros que variam de 0,06 a 4,5 mm; faixa de pressão de saída varia de 0 a 10 kg/cm^2 e a vazão máxima é de 1,68 ml/min. A unidade de controle de

fluxo de resina e os bicos de injeção descartáveis podem ser verificados na Figura 2.19 e Figura 2.20 respectivamente.

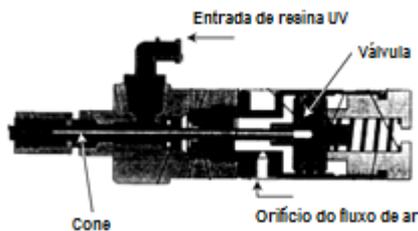


Figura 2.19 – Unidade de controle de fluxo da resina.
Fonte: Adaptado de Chang (2004)

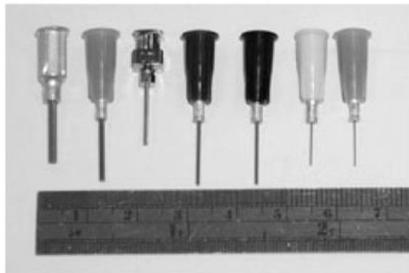


Figura 2.20 – Bicos de injeção descartáveis.
Fonte: Chang (2004)

Basicamente o processo compreende a deposição por pulverização de uma camada de resina de Poliuretano (PU) como material da peça a ser construída sendo imediatamente curada pela luz UV e posteriormente há a deposição do material de suporte – uma resina acrílica – que também é curada pela luz UV. Após, a plataforma se desloca para baixo e se repete o processo de deposição até que o modelo esteja pronto. Como a propriedade dos materiais de construção e suporte é diferente, a separação pode ser realizada com a aplicação de uma pequena força. Ressalta que há vantagens do equipamento como o de possuir um esquema de fatiamento direto que permite a redução dos erros; os bicos podem ser arranjados como as ferramentas de usinagem permitindo a escolha do bico mais adequado para cada situação, como por exemplo, permitir que o contorno seja realizado com um bico menor e o preenchimento com um bico maior; a distorção e a deflexão podem ser reduzidas se comparadas com o processo de cura ponto a ponto e o valor dos bicos são menores do que os utilizados por outras tecnologias, pois são descartáveis

e por consequência são mais baratos. Como desvantagens, Chang (2004) ressalta que a quantidade de material depositado tanto no início quanto no fim da camada afeta a qualidade do produto final, sendo necessário encontrar o tempo correto de início e fim de deposição; o material de suporte no interior do produto é de difícil remoção e a concentração dos materiais é de difícil controle.

2.4.11 Digital Light Projection (DLP)

Desenvolvido por Hornbeck e Nelson da *Texas Instruments* em 1987, segundo Kai, Fai e Sing (2010), o DLP utiliza o princípio básico da estereolitografia, onde um software converte o arquivo stl em um arquivo bitmap gerando então uma máscara para cada fatia. As imagens dos bitmaps são geradas em preto e branco, onde o branco representa a área com material e o preto as áreas sem material. Desta forma, há a cura da resina fotossensível com base acrílica quando a imagem branca é projetada, enquanto a imagem preta deixa a resina líquida. O modelo, diferentemente dos processos convencionais, é fotopolimerizado de baixo para cima. A imagem é projetada em uma superfície transparente e então é curada, de acordo com a espessura do voxel. Após a cura da resina, a plataforma se desloca e uma nova camada de resina líquida flui por ação de capilaridade para a área onde outra camada será curada. Segundo os autores o processo total gira em torno de 25 segundos, sem que haja a necessidade de nivelamento de cada nova camada.

Para cura da resina, os autores destacam a utilização de lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio, utilizada no equipamento Perfactory da empresa Envisiontec, garantindo uma espessura de camada na faixa entre 148 e 93 μm , porém, permitindo um ajuste entre 50 e 150 μm . A Figura 2.21 apresenta o desenho esquemático da tecnologia DLP.

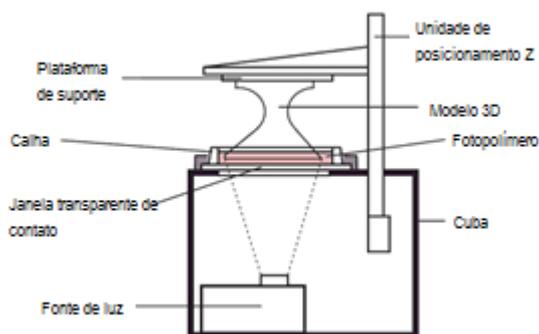


Figura 2.21 - Desenho esquemático da tecnologia DLP
Fonte: Adaptado de Kai, Fai e Sing (2010)

Segundo os mesmos autores, como pontos positivos o processo não necessita de niveladores de resina e há baixa contração durante o processo. Uma desvantagem relatada é a necessidade de pós-cura do modelo criado.

2.5 CARACTERIZAÇÃO DE RESINAS FOTOPOLIMÉRICAS

Uma das mais importantes fases de desenvolvimento da tecnologia é a caracterização de materiais. Chang *et al* (2004) trazem informações sobre uma técnica de avaliação não destrutiva chamada *speckle interferometry with electron microscopy* (SIEM), apresentando em seus estudos como funciona esta técnica e como são gerados os padrões de *speckle*. Como objeto de estudo, os autores discorrem sobre a avaliação de resistência e flexibilidade da resina LMD2397 – um mix de resinas epóxi fotopolimerizáveis. A análise de tensão do material foi realizada por meio de corpos de prova envasados em molde de silicone com 2 mm de espessura e por amostras fabricadas por impressão, ambos com cura por meio de luz UV (Fusion System F450 lamp, 120 W/cm²), sendo o corpo de prova confeccionado de acordo com a ASTM D636.

Para a cura da resina neste procedimento, Chang *et al* (2004), dispuseram o molde em uma correia transportadora, passando pelo dispositivo que continha a luz UV a uma velocidade de 10 m/min. Foram realizadas 3 passagens com exposição de um dos lados e, após desmoldado, repetido o processo para lado posterior. Para o teste foi utilizado um extensômetro de 55 mm de comprimento e a velocidade de ensaio foi de 0,08 mm/s. Como resultados tem-se (para a amostra com espessura

de 2 mm) a resistência a tração de 75 MPa (± 4 MPa), módulo de elasticidade de 2490 MPa (± 100 MPa) e alongamento de ruptura de 4,5% ($\pm 0,3\%$). Para a confecção das camadas das amostras a serem analisadas pelo SIEM, os seguintes parâmetros geométricos foram adotados: comprimento – 10 a 15mm, largura de 300 ± 50 μm e espessura com no mínimo 50 μm . Para impressão, o cabeçote foi aquecido a 70°C e utilizado os seguintes parâmetros: taxa de escaneamento da cabeça de impressão – 20 mm/s e densidade da gota de 150 gotículas/mm com espaçamento de linha de 0,25mm. A resina foi curada com uma lâmpada UV-A de 4 W e 120 mJ/cm². Para duas camadas depositadas, a segunda foi depositada sobre a primeira, já curada, todas sobre as mesmas condições de polimerização.

Para a análise de SIEM, Chang *et al* (2004) retiraram duas amostras: uma de uma camada de deposição e a outra amostra com duas camadas de deposição. Foram gerados *speckles* no fundo de duas amostras planas e então fixadas em uma célula de carga localizada em um MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) para realização do teste de tensão uniaxial. Para a amostra com duas camadas de deposição, o valor do Módulo de Young “E” foi calculado com regressão linear sobre os cinco primeiros pontos da curva de tensão-deformação e o valor obtido foi de 2,73 GPa. A amostra apresentou pequena deformação plástica e rompeu a tensão de 70 MPa. Os autores salientam que o valor de ruptura pode ser menor que a resistência a tração, devido a concentração de tensões e irregularidades ao longo da superfície da amostra e o ponto de ruptura não foi apresentado no gráfico de tensão-deformação. Para a amostra com apenas uma camada de deposição, o valor do Módulo de Young “E” foi calculado com regressão linear sobre os quatro primeiros pontos da curva de tensão-deformação e o valor obtido foi de 2,4 GPa. A amostra não apresentou deformação plástica e se rompeu com carga menor que a da amostra com duas camadas de deposição, provavelmente pelo acúmulo de tensão. A amostra rompeu com 40 MPa de tensão de ruptura.

O trabalho de Wiedmann, Dusel e Eschl (1995) traz informações sobre a reologia da matéria e a correlação entre propriedades do material fotossensível e os parâmetros de processo. Os autores destacam que, para avaliar a precisão de construção de uma peça, tão importante quanto à observação da transformação líquido-sólido é necessário estudar também dinâmica de solidificação que influencia as propriedades mecânicas e a retração do material. O objetivo foi desenvolver uma

estratégia individual de preenchimento de camada, levando-se em conta dinâmicas individuais de polimerização. Segundo os autores, há um pequeno atraso da polimerização, causado pela inibição do oxigênio, quando então a contração do material se intensifica. Ainda segundo os autores, embora haja um considerável aumento nas propriedades mecânicas como o Módulo de Young e resistência à tração, o alongamento diminui consideravelmente tornando o material frágil. Os testes realizados pelos autores revelam que uma exposição longa à radiação para 100% de cura da resina aumentam sua resistência mecânica, porém, surgem mecanismos como a oxidação, o envelhecimento e a decomposição.

Para determinação do nível de polimerização em uma resina os autores destacam que é necessário conhecer as correlações entre contração, propriedades mecânicas e estabilidade em longo prazo dos componentes construídos. Para determinação do grau de polimerização foi utilizada uma “*radically polymerizing acrylate resin*”. Para todos os testes foi utilizada a espectroscopia na região do infravermelho, sendo considerado o método mais confiável e exato para determinação da conversão do polímero. No artigo, para alcançar uma profundidade de cura e uma resistência mecânica suficiente para este material, a exposição utilizável por camada é entre 100 e 200 mJ/cm². Neste caso, o grau de polimerização é de cerca de 85%. Segundo os autores, em geral, a profundidade de penetração para o comprimento de onda do laser depende dos iniciadores. Assim, sua concentração diminui camada por camada, devido à desintegração dos iniciadores causados pela exposição adicional ao laser. No entanto, para a resina investigada, a absorção na resina líquida e na totalmente polimerizada foi quase a mesma.

Na sequência os autores relatam os problemas de manuseio dos protótipos com baixo grau de cura. Dentre eles destacam o empenamento, a migração e evaporação de componentes de baixo peso molecular, além do contato humano com substâncias nocivas à saúde. Apontam como saída a aplicação de um iniciador sensível ao calor, porém, não apresentam nenhuma solução plausível.

Chockalingam, Fawahar e Chandrasekhar (2006) afirmam que no processo de polimerização, inevitavelmente ocorre o encolhimento e o surgimento de tensões residuais internas, responsáveis pelas baixas propriedades mecânicas afetando consideravelmente a precisão e qualidade do modelo. Assim os autores realizaram

testes para determinação do limite de escoamento, resistência à tração, resistência ao impacto e verificação da tensão residual. Nestes testes, os corpos de prova (CP) foram confeccionados com camadas variando entre 100, 125 e 150 μm e pós-cura em câmara de raios UV. Os resultados de resistência à tração foram de 70,05 MPa, 68,50 MPa e 56 MPa de acordo com a espessura da camada depositada, sendo que quanto maior a deposição, menor a resistência à tração. A Figura 2.22 apresenta os detalhes do CP construídos com base na ASTM D 638-93 para as análises de limite de escoamento e resistência à tração. Para os mesmos parâmetros de processo e condições de operação foram confeccionados dez CP, sendo utilizada a média dos resultados para a análise. O teste foi realizado em uma máquina de tração universal com carga de 200 kN e precisão de $\pm 3\%$.

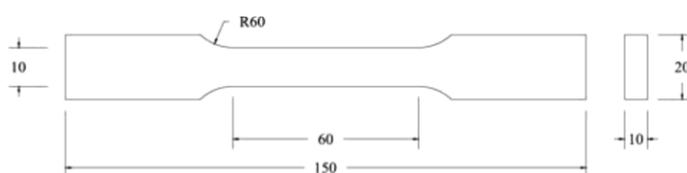


Figura 2.22 – CP para ensaios de limite de escoamento e resistência a tração
Fonte: Chockalingam, Fawahar e Chandrasekhar (2006).

Para o teste de resistência ao impacto, os mesmos autores confeccionaram dez CP de acordo com a ASTM D 256-93, sendo a medição da energia absorvida na ruptura realizada por um equipamento IZOD com a energia do pêndulo de impacto de 360J, ângulo de queda de 120° , peso efetivo do pêndulo de 4,67 kg e velocidade do pêndulo em 2,45 m/s. O cálculo da resistência ao impacto foi realizado utilizando a relação apresentada na Equação 2.4. A Figura 2.23 apresenta os detalhes do CP construído para o teste de resistência ao impacto.

$$\text{Resistência ao Impacto} = \frac{\text{Energia absorvida}}{\text{Espessura da amostra}} \quad (2.4)$$

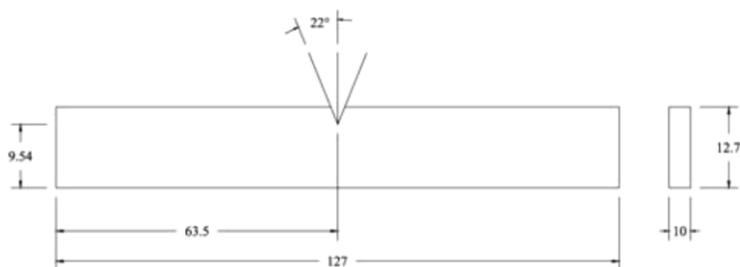


Figura 2.23 – Dimensões do CP para ensaio de resistência ao impacto.
Fonte: Chockalingam, Fawahar e Chandrasekhar (2006).

Para o cálculo de tensão residual, foi utilizado o método do furo cego com a utilização de *straingage* tipo roseta com preparação de superfície, instalação e proteção realizadas de acordo com o padrão para este tipo de ensaio. Neste ensaio, três *straingages* são montados no CP - confeccionado conforme a ASTM D 638-93 - de acordo com a Figura 2.24. Na sequência é realizado um furo cego com profundidade de aproximadamente 1,2 vezes o diâmetro do furo por meio de um dispositivo de perfuração de alta velocidade, sendo que as medições são realizadas de acordo com a ASTM E837-89.

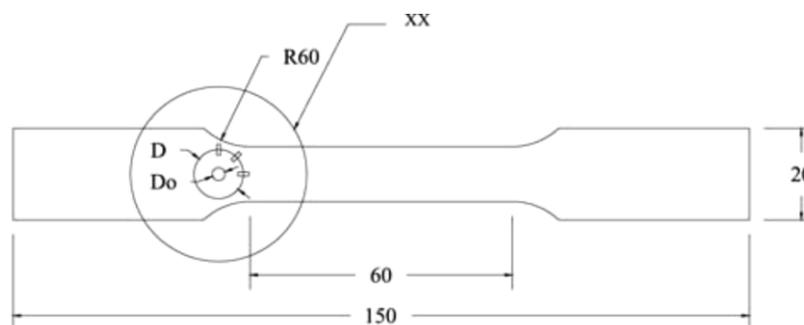


Figura 2.24– Montagem da roseta para ensaio de tensão residual.
Fonte: Chockalingam, Fawahar e Chandrasekhar (2006).

Os autores concluem que há a redução do limite de escoamento e resistência a tração quando são efetuadas camadas com maior espessura, determinando então que quanto menor a espessura de deposição, melhor os resultados com relação à resistência do modelo. Nos testes de resistência ao impacto as amostras confeccionadas com espessuras menores apresentam maior valor com relação à energia absorvida resultando numa melhor resistência ao impacto. A tensão residual

e a taxa de alívio de tensão decrescem com o incremento da espessura da camada acima de 0,125 mm.

Baseado no mesmo método de ensaio, Karalekas e Rapti (2002) afirmam que o conhecimento da magnitude e distribuição da tensão residual na fabricação de componentes em resinas fotocuráveis é importante para entender seu comportamento estrutural. Em seu trabalho os autores confeccionaram amostras em resina fotopolimérica - DSM SOMOS 7110 - de acordo com a ASTM 638 para ensaios de resistência a tração e a para os ensaios de tensão residual foram construídos corpos de prova cilíndricos com 60 mm de diâmetro, 10 mm de espessura e espessura de camadas de 0,15 mm. Os testes de tensão residual foram executados de acordo com a ASTM E837-85 onde a realização de um furo com profundidade aproximadamente igual ao diâmetro alivia a tensão na área, que é medida por uma roseta formada por um conjunto de 3 *strain gages*. O furo introduzido no CP tem diâmetro de 1,59 mm e foi realizado em etapas incrementais de 0,159 mm até a profundidade final de 1,9 mm sendo que a cada incremento os valores das tensões eram gravadas. Como resultados, os autores apresentam que as amostras pós-curadas termicamente apresentam valores superiores na medição do módulo de elasticidade, resistência a tração e alongamento de ruptura, se comparados às amostras curadas em forno UV. Salientam que a maior parte das propriedades de resistência mecânica se dá durante o ciclo de polimerização inicial, sendo observado um pequeno aumento nas propriedades obtidas com exposição das amostras a 80°C durante 2 horas em forno. Os testes para determinação da tensão residual não apresentaram resultados significativos, apresentando cerca de 6,5% da resistência a tração, mesmo com os tratamentos de pós-cura. Nos resultados encontrados pelos autores, não houve variações significativas para amostras construídas com as seguintes relações de espessuras de camadas/profundidades de cura: 0,05/0,35; 0,05/0,45; 0,10/0,35; 0,15/0,45. Concluem finalmente que a resina estudada não apresenta encolhimento significativo e que não há variações dependentes dos parâmetros utilizados, caracterizando-se como uma boa opção para construção de peças precisas.

Em estudos realizados com fotopolímeros no NUFER, foi possível obter, baseado em uma formulação composta de monômeros, oligômeros, fotoiniciadores e co-iniciadores, um polímero que apresentou uma taxa de conversão de 75% com

exposição de 2 segundos à radiação UV. No trabalho apresentado por Cunico (2008), foram realizadas 6 formulações, dentre testes realizados em câmaras de contenção e reflexão e moldes de vidro em ambiente externo, contando como fonte de radiação uma lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W e lâmpada UV-A comercial de 9 W.

A Tabela 2.2 apresenta os materiais e parâmetros de exposição referentes à fotocura utilizado por Cunico (2008) .

Tabela 2.2 - Materiais e parâmetros para estudos de fotocura de Cunico (2008)

Estudo	Solvente	Monômero/ Oligômero	Fotoiniciador	Fonte luminosa	Local	Faixa de exposição (segundos)
Caracterização de material - 1	-	Metacrilato de metila (4ml)	Peroxido de benzoila (1,5 % peso)	Lâmpada de valor de mercúrio (400W)	Câmara de contenção e reflexão	600-3000
Caracterização de material - 2	-	Cola BE-20 (1ml)	-	Lâmpada de valor de mercúrio (400W)	Câmara de contenção e reflexão	0-180
Caracterização de material - 3	Tetracloroeto de carbono (1-2ml)	Cola BE-20 (1ml)	-	Lâmpada UV (9W)	Câmara de contenção e reflexão	30-90
Caracterização de material - 4	-	Metacrilato de metila (1ml) / CN501 (1ml)	Irgacure 184 (2 % peso)	Lâmpada UV (9W)	molde de vidro/ ambiente externo	0-15
Caracterização de material - 5	-	Metacrilato de metila (1ml) / CN501 (1ml)	Irgacure 651 (4 % peso)	Lâmpada UV (9W)	molde de vidro/ ambiente externo	0-10
Caracterização de material - 6	-	Metacrilato de metila (0,5ml) / CN501 (1ml)	Irgacure 184 (4 % peso) / Darocur BP (4% peso)	Lâmpada UV (9W)	molde de vidro/ ambiente externo	0-5

Fonte: Cunico (2008)

Volpato, Cunico e Zawadzki (2009), apresentam uma combinação na formulação com a utilização de 4% no peso de fotoiniciador radicalar tipo I, 4% no peso de fotoiniciador radicalar tipo II, 0,5 ml de monômero e 1 ml de oligômero. As amostras foram expostas a radiação UVA gerada por uma lâmpada comercial de 9 W, com espectro de emissão luminosa na faixa de comprimento de onda entre 350 e 400nm.

As amostras foram geradas pela deposição do material em um molde de vidro com dimensões de 44 x 44 x 0,12 mm, perfazendo uma área de exposição de 19,36 cm², com exposição unidirecional à fonte UV. A ilustração do molde de vidro pode ser visualizada na Figura 2.25.

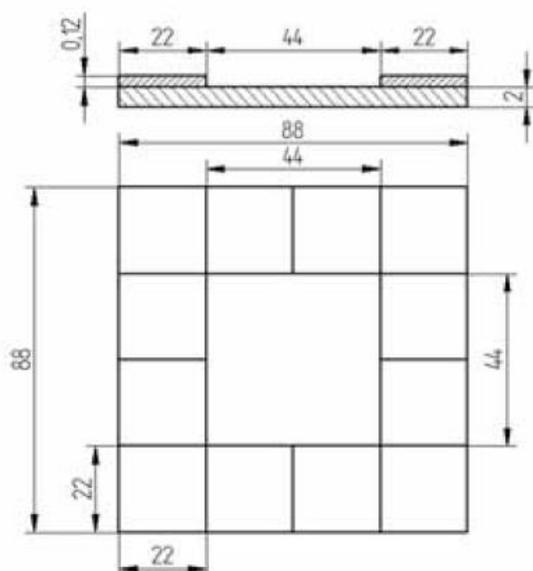


Figura 2.25 – Molde de vidro para experimentos de tempo de polimerização.
Fonte: Volpato, Cunico e Zawadzki(2009).

2.6 ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO

Na análise de espectrometria no campo do infravermelho, Skoog, Holler e Nieman (2002) afirmam que os espectros de absorção, emissão e reflexão de espécies moleculares se originam de diversas variações de energia devido a transições de moléculas de um estado vibracional ou rotacional para outro.

Os mesmos autores afirmam que as vibrações se concentram nas categorias de estiramento, envolvendo uma variação contínua na distância interatômica ao longo do eixo de ligação entre dois átomos podendo ser simétricas ou assimétricas; e deformações angulares que se caracterizam pela variação dos ângulos entre duas ligações podendo ser do tipo tesoura, balanço, sacudida ou torção.

Os espectrômetros com transformadas de Fourier (FTIR) permitem a análise orgânica qualitativa e a determinação de estrutura baseada em espectros de absorção. A Figura 2.26 apresenta, como exemplo, um espectro de absorção infravermelha de um filme de poliestireno.

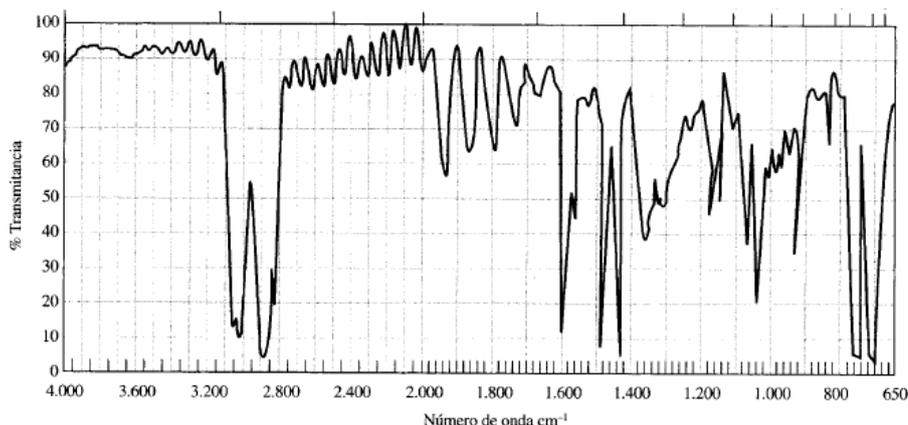


Figura 2.26 – Espectro de absorção infravermelha de um filme de poliestireno.
Fonte: Skoog, Holler e Nieman (2002)

Stuart (2004), afirma que os espectros no infravermelho podem ser divididos em três regiões principais: o infravermelho distante ($< 400 \text{ cm}^{-1}$), o infravermelho médio ($4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$) e o infravermelho próximo ($13.000 \text{ a } 4000 \text{ cm}^{-1}$).

A autora destaca que o espectro de infravermelho médio pode ser dividido em quatro regiões, sendo classificados da seguinte forma: a região de estiramento X-H ($4000 \text{ a } 2500 \text{ cm}^{-1}$), a região ligação tripla ($2500 \text{ a } 2000 \text{ cm}^{-1}$), a região de ligação dupla ($2000 \text{ a } 1500 \text{ cm}^{-1}$) e a região de impressão digital ($1500 \text{ a } 600 \text{ cm}^{-1}$). As vibrações fundamentais na região de $4000 \text{ a } 2500 \text{ cm}^{-1}$ são geralmente devidas ao estiramento de O-H, C-H e N-H. As principais bandas são da região $2000 \text{ a } 1500 \text{ cm}^{-1}$ devido ao estiramento de C=C e C=O. Stuart (2004) afirma que o alongamento da carbonila é uma das absorções mais fáceis de reconhecer em um espectro de infravermelho, pois é normalmente a banda mais intensa no espectro, e dependendo do tipo de ligação C=O, ocorre a região $1830 \text{ a } 1650 \text{ cm}^{-1}$. Destaca ainda que o espectro de uma molécula pode ter uma centena ou mais bandas de absorção presentes. O espectro pode ser considerado como uma "impressão digital" da molécula e por isso a região do infravermelho médio é referida como a região de impressão digital.

Reis (2006) verificou o grau de conversão de monômeros dimetacrilatos em polímeros por meio de filmes muito finos, em um equipamento de FTIR. Em seu trabalho, uma das análises se refere à formulação composta por 20 mg de monômero e um sistema fotoativador/iniciador constituído por uma mistura de 0,4 mg (2% em peso) de canforoquinona e 0,4 mg (2% em peso) de 4-dimetil amina

benzoato de etila. As amostras foram irradiadas com uma fonte de 100 mW/cm^2 com faixa de emissão de 420 a 500 nm em períodos de tempos pré-determinados. A Figura 2.27 apresenta o espectro de absorção no infravermelho para o acompanhamento da conversão em função do tempo (TP).

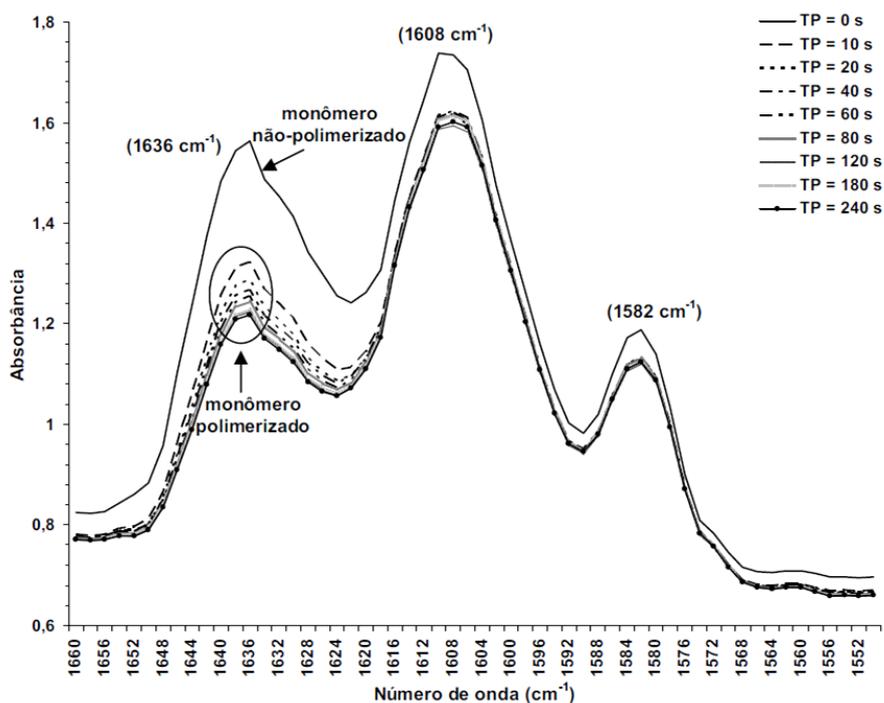


Figura 2.27 – Conversão de monômero em polímero em função do tempo
Fonte: Reis (2006)

Brandt (2007), utilizou a espectrometria no infravermelho com equipamento de FTIR para estudar os espectros de absorção e grau de conversão de compósitos utilizando os fotoiniciadores Canforoquinona (CQ) e Fenil Propanidiona (PPD) em Metacrilato de Metila (MMA). As análises foram realizadas com uma solução de MMA com $8,86 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de CQ e outra de MMA com $1,59 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de PPD, sob ação de uma fonte LED (UltraLume 5) com irradiância de 1315 mW/cm^2 e pico de emissão em 454 nm, uma fonte LED (UltraBlue IS) de irradiância de 597 mW/cm^2 e pico de emissão em 456 nm e com lâmpada halógena com irradiância de 935 mW/cm^2 e pico de emissão em 484 nm. A Figura 2.28 traz como exemplo o espectro de absorção do MMA/PPD.

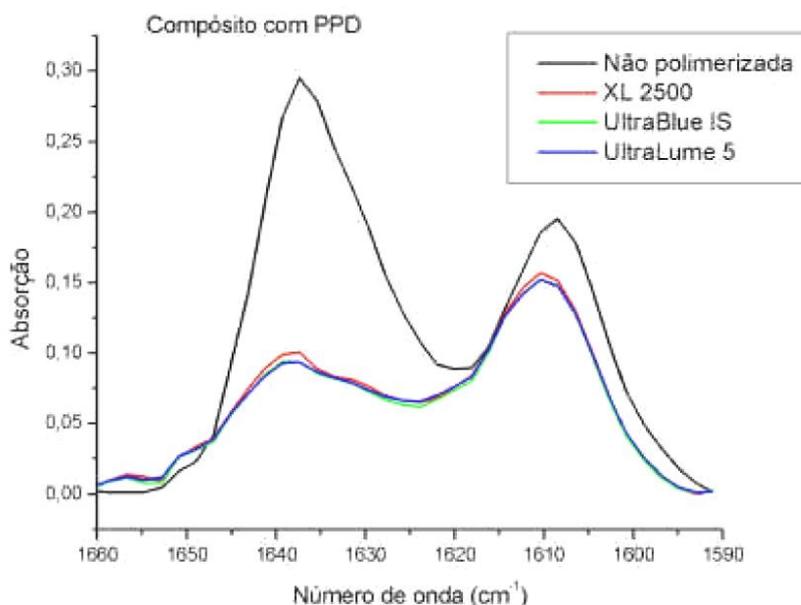


Figura 2.28 – Espectro de conversão do composto com PPD
Fonte: Brandt (2007)

2.7 CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO

A revisão traz uma grande parte das tecnologias que utilizam a manufatura por camada baseada em jateamento de material ou fotopolimerização em cuba, apresentando suas principais características, informações acerca das resinas fotopoliméricas utilizadas em cada processo e as fontes de radiação empregadas.

É possível verificar que independente da tecnologia utilizada, a polimerização por UV ocorre com a aplicação de diferentes fontes, como LED, lasers, lâmpadas UV e, portanto, com diferentes comprimentos de onda. A diferenciação nas fontes está diretamente ligada à faixa de absorção dos fotoiniciadores e no mecanismo de polimerização da cada resina. Em princípio, pode-se identificar o par: fonte UV e fotoiniciador, como a base para o desenvolvimento de uma tecnologia de manufatura aditiva baseada em jateamento de material ou fotopolimerização em cuba.

Não obstante à definição do comprimento de onda da luz ideal para a fotoiniciação e a escolha do fotoiniciador, a caracterização mecânica é fundamental para a aplicação desta tecnologia na construção de protótipos físicos, sendo que ensaios mecânicos podem fornecer as características com relação à dureza, limites de escoamento, resistência a tração e tensões de ruptura.

Em complemento, também é possível verificar que a análise de conversão das formulações em polímeros pode ser acompanhada por ensaios de espectrometria no infravermelho em equipamentos de FTIR.

Por fim, o desenvolvimento realizado pelo NUFER, embora evidenciado como um avanço na formulação de uma resina fotopolimérica, apresenta uma oportunidade para a investigação, uma vez que o comportamento mecânico não foi realizado para a formulação do material polimérico proposta.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais, equipamentos e métodos utilizados no desenvolvimento dos experimentos para caracterização da resina fotossensível. A Figura 3.1 apresenta o fluxo de desenvolvimento das amostras e ensaios realizados.

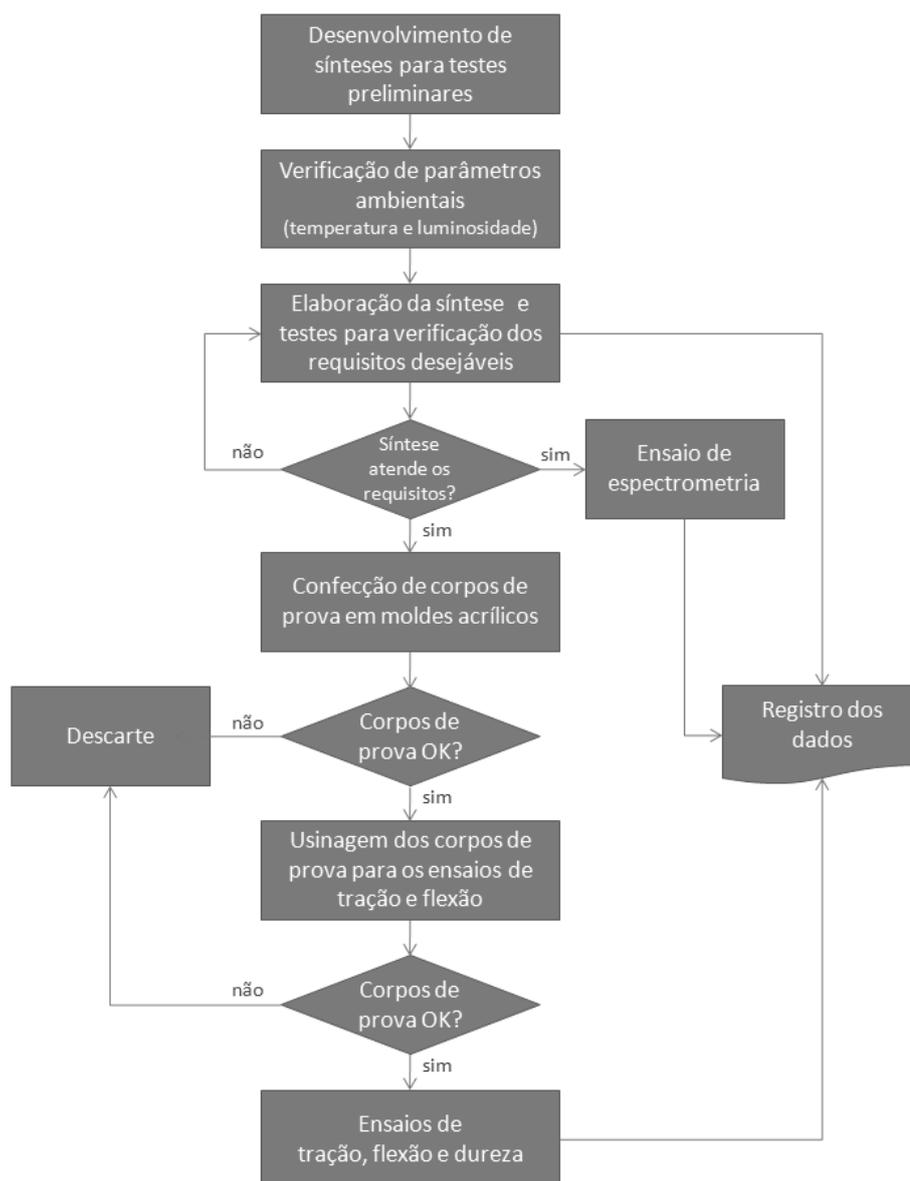


Figura 3.1 – Fluxo de desenvolvimento e ensaio das amostras
Fonte: Autoria própria

Com base na revisão bibliográfica, é possível verificar que a cura parcial para subsequente deposição de camadas foi utilizada por Salmoria *et al* (2008),

Chockalingam, Fawahar e Chandrasekhar (2006), Loose, Niino e Nakagawa (1999). Outro ponto a se destacar diz respeito à fluidez da resina para possível aplicação em AM em jateamento de material ou fotopolimerização em cuba, sendo referenciado por Xi, Li e Chao (2011) e Wiedmann, Dusel e Eschl (1995) que utilizaram resinas de baixa densidade. Por fim há a estabilidade do material pós-cura, abordado por Wiedmann, Dusel e Eschl (1995); Xie, LI e Chao (2011) e Bártolo (2011).

Desta forma, para tomar como base uma formulação inicial que satisfaça as necessidades de utilização nos sistemas de manufatura aditiva (AM), partiu-se do princípio de que: a) a polimerização deveria ocorrer no menor tempo de exposição possível a fonte UV-C; b) possuir viscosidade que possibilite sua aplicação em uma tecnologia AM baseada em jateamento de material ou fotopolimerização em cuba; c) as camadas fossem parcialmente curadas, possibilitando a aderência entre elas, e d) as amostras mantivessem a estabilidade dimensional e geométrica após cura. Os requisitos e características estão destacados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Requisitos desejáveis para a formulação

Requisitos	Características
Baixo tempo de polimerização	Permitir a formação de uma película curada no menor tempo possível com exposição UV-C
Baixa viscosidade	Possibilitar a deposição e nivelamento das camadas enquanto a película estiver líquida
Cura parcial entre camadas	Permitir a aderência entre as camadas
Estabilidade pós-cura	Depois de curado, o material não deve alterar suas características dimensionais e geométricas

Fonte: Autoria própria

3.1 MATERIAIS

Partindo-se da proposição da resina fotossensível desenvolvida por Cunico (2008), os reagentes de sua formulação foram avaliados e em parceria com a Allnex Brasil Comércio de Produtos Químicos Ltda. (Allnex), foram definidos componentes similares com o intuito de aproximar a nova formulação aos resultados obtidos por Cunico (2008) no tocante ao tempo de polimerização.

A avaliação e substituição dos componentes utilizados por Cunico (2008) teve como mote a criação de uma parceria com a Allnex para o desenvolvimento da resina fotossensível, que forneceu todos os reagentes sem custo, viabilizando o desenvolvimento do estudo.

As equivalências dos componentes químicos são apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Equivalências entre componentes químicos

Componente Químico	CUNICO (2008)		NOVA PROPOSIÇÃO	
	Descrição comercial	Nome químico	Descrição Allnex	Nome químico
Monômero	Metacrilato de Metila	Methyl Methacrylate	Ebecryl 171 [®]	Acid Modified Methacrylate
			TMPTA [®]	Trimethylolpropane Triacrylate
Oligômero	CN501	Trimethylolpropane Triacrylate	Ebecryl 7100 [®]	Acrylated Amine
Fotoiniciador	Irgacure 184	1Hydroxycyclohexy IPhenyl Ketone	Additol HDMAP [®]	2-Hydroxy-2-Methyl-1-Phenyl Propanone
	Darocur BP	Benzofenona	Additol BP [®]	Benzofenona 99%
	-	-	Additol LX [®]	Pacote de fotoiniciadores protegidos por sigilo industrial

Fonte: A autoria própria

3.1.1 Monômero

O agente reativo que será utilizado no experimento é um metacrilato caracterizado por baixa viscosidade, com o nome comercial de Ebecryl 171[®]. Este material é comumente utilizado para aplicações com fonte UV, sendo que seu uso típico compreende de 1% a 5% do total da formulação.

Outro monômero que será utilizado é o TMPTA[®] (*Trimethylolpropane triacrylate*), que é amplamente utilizado como diluente reativo em tintas fotocuráveis por radiação UV. Ele é responsável pelas características mecânicas presentes na resina curada, e se caracteriza pela alta densidade de ligações cruzadas, rápida

resposta de cura e excelente dureza. A Figura 3.2 apresenta a representação gráfica da estrutura molecular do TMPTA[®].

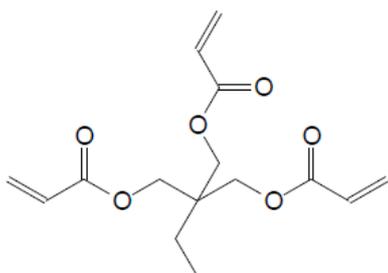


Figura 3.2 – Representação gráfica da estrutura molecular do TMPTA[®].
Fonte: Cytec/Allnex (2012).

3.1.2 Oligômero

Um oligômero de suporte também será utilizado na formulação para acelerar a resposta de cura da resina, bem como alcance de propriedades físico-químicas desejadas para o material, em conjunto com o fotoiniciador, com o nome comercial de Ebecryl 7100[®], apresenta características de baixa viscosidade e excelente resposta de cura.

3.1.3 Fotoiniciador

Para os testes foram utilizados dois tipos de fotoiniciadores: Additol HDMAP[®] e Additol LX[®].

O fotoiniciador radicalar *2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl propanone*, fornecido pela empresa Allnex com o nome de Additol HDMAP[®] pode ser utilizado sozinho ou combinado com outros fotoiniciadores e possui espectro de absorvância apresentado na Figura 3.3.

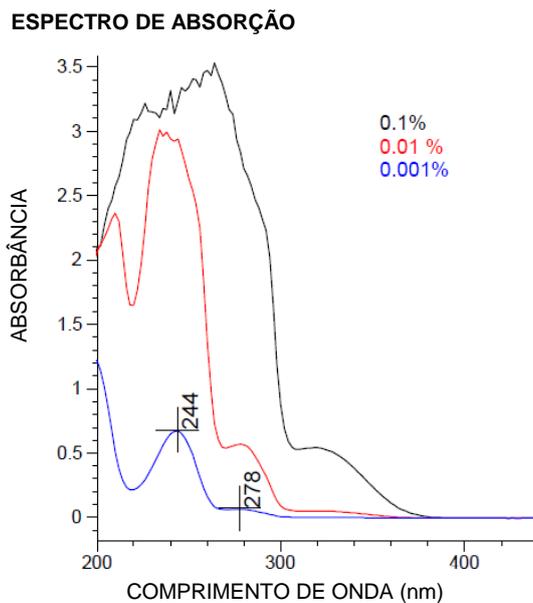


Figura 3.3 – Espectro de absorção do fotoiniciador Additol HDMAP®.
Fonte: Cytec/Allnex (2012).

A Figura 3.4 apresenta a representação gráfica da estrutura molecular do fotoiniciador.

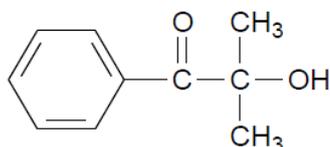
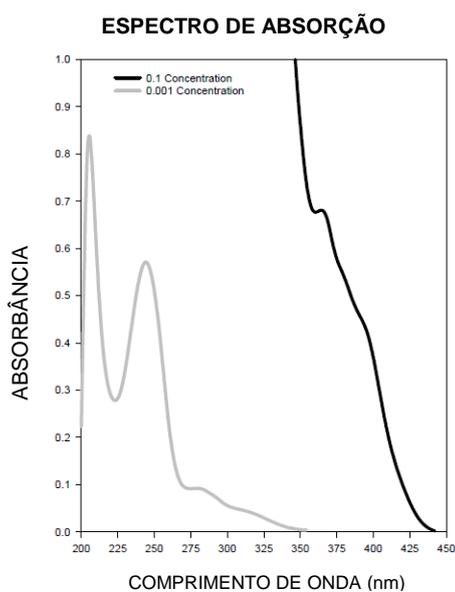


Figura 3.4 – Representação gráfica da estrutura molecular do fotoiniciador.
Fonte: Cytec/Allnex (2012).

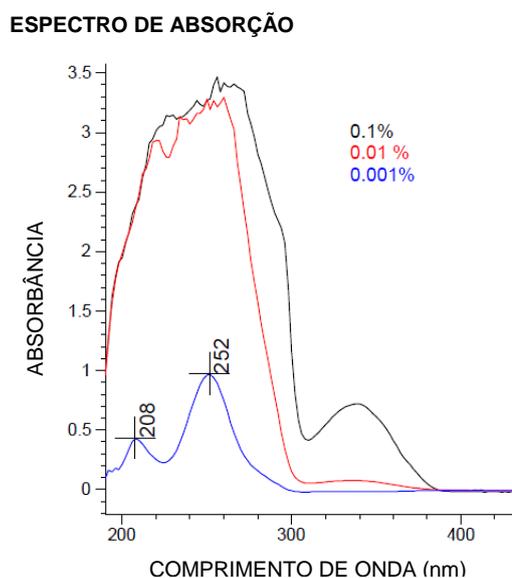
O Additol LX® é um fotoiniciador eutético líquido que, segundo o fabricante Allnex, oferece tanto cura superficial quanto em profundidade. A Figura 3.5 apresenta o espectro de absorbância do fotoiniciador.



**Figura 3.5 – Espectro de absorção do fotoiniciador Additol LX[®].
Fonte: Cytec/Allnex (2007).**

3.1.4 Co-iniciador

O co-iniciador a ser utilizado é a benzofenona, com o nome comercial de Additol BP[®]. Proporciona rápida resposta de cura, e segundo o fabricante, a baixa profundidade de cura e a resistência da composição é melhor obtida quando utilizada em conjunto com o Ebecryl 7100[®]. O Additol BP[®] possui espectro de absorvância entre 208 nm e 252 nm, conforme mostra a Figura 3.6.



**Figura 3.6 - Espectro de absorção do co-iniciador.
Fonte: Cytec/Allnex (2012).**

A Figura 3.7 apresenta a representação gráfica da estrutura molecular do co-iniciador.

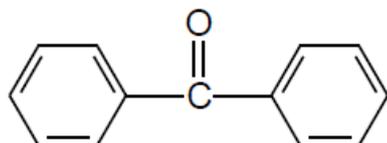


Figura 3.7 – Representação gráfica da estrutura molecular do co-iniciador.
Fonte: Cyttec/Allnex (2011).

3.2 FORMULAÇÃO

Num primeiro momento, algumas amostras foram formuladas em Becker de 10 ml, para testes preliminares de exposição à fonte UV-C com 250 nm de comprimento de onda e verificação do tempo de polimerização de acordo com cada formulação. A concentração de cada reagente foi definida pela medição de sua massa em uma balança semianalítica e seus valores registrados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Formulações

PRODUTO	ADITOL BP® (co-iniciador)		TMTPA® (monômero)		EBECRYL 171® (monômero)		EBECRYL 7100® (oligômero)		HDMAP® (fotoiniciador)		ADITOL LX® (fotoiniciador)		Massa total	Formação de película	Fonte UV-C
	R1		R2		R3		R4		R5		R6				
	Unidade	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g			
S1	0,100	2,43	3,000	73,01	0,259	6,30	0,500	12,17	0,250	6,08	-	-	4,109	14400	4
S2	0,300	4,96	4,000	66,12	0,500	8,26	0,750	12,40	0,500	8,26	-	-	6,050	5400	
S3	0,300	5,41	3,000	54,05	0,500	9,01	1,000	18,02	0,750	13,51	-	-	5,550	120	
S4	0,300	5,94	1,500	29,70	0,500	9,90	1,500	29,70	1,250	24,75	-	-	5,050	60	
S5	0,300	5,94	1,500	29,70	0,500	9,90	1,500	29,70	1,250	24,75	-	-	5,050	26	
S6	0,300	5,94	1,500	29,70	0,500	9,90	1,250	24,75	1,500	29,70	-	-	5,050	20	
S7	0,300	5,94	1,500	29,70	0,500	9,90	1,250	24,75	1,500	29,70	-	-	5,050	20	13
S8	0,300	5,94	1,500	29,70	0,500	9,90	1,250	24,75	1,500	29,70	-	-	5,050	8	
S9	0,300	5,94	0,750	14,85	0,500	9,90	2,000	39,60	1,500	29,70	-	-	5,050	1	
S10	0,300	5,94	0,750	14,85	0,500	9,90	2,000	39,60	-	-	1,500	29,70	5,050	3	
S11	0,300	7,41	1,500	37,04	0,500	12,35	1,250	30,86	-	-	0,500	12,35	4,050	3	
S12	0,300	9,80	0,750	24,51	0,500	16,34	1,000	32,68	-	-	0,510	16,67	3,060	3	
S13	0,300	6,25	2,000	41,67	0,500	10,42	1,500	31,25	-	-	0,500	10,42	4,800	3	
S14	0,300	7,89	1,500	39,47	0,500	13,16	1,250	32,89	-	-	0,250	6,58	3,800	3	
S15	0,300	9,38	1,250	39,06	0,250	7,81	1,250	39,06	-	-	0,150	4,69	3,200	3	
S16	0,300	10,20	1,000	34,01	0,250	8,50	1,290	43,88	-	-	0,100	3,40	2,940	3	
S17	0,300	6,67	1,000	22,22	0,100	2,22	3,000	66,67	-	-	0,100	2,22	4,500	3	
S18	0,300	12,35	1,000	41,15	0,520	21,40	0,510	20,99	-	-	0,100	4,12	2,430	3	
S19	0,200	4,85	2,020	49,03	0,300	7,28	1,490	36,17	-	-	0,110	2,67	4,120	3	
S20	0,400	7,65	3,010	57,55	0,510	9,75	1,210	23,14	-	-	0,100	1,91	5,230	3	
S21	0,200	5,10	2,000	51,02	0,530	13,52	0,980	25,00	-	-	0,210	5,36	3,920	3	
S22	0,100	3,78	0,667	25,23	0,167	6,32	1,010	38,20	-	-	0,700	26,48	2,644	3	
S23	0,300	10,00	1,010	33,67	0,490	16,33	1,000	33,33	-	-	0,200	6,67	3,000	3	
S24	0,500	8,40	2,500	42,02	0,250	4,20	2,500	42,02	-	-	0,200	3,36	5,950	3	

Fonte: Autoria própria

O procedimento de realização da formulação para os testes preliminares seguiu os seguintes passos:

1º - Controle das condições ambientais do laboratório (intensidade luminosa e temperatura), para garantir as mesmas características na confecção das formulações;

2º - Tara, na balança, da vidraria utilizada para a mistura dos reagentes sem que se procedesse ao registro da massa do recipiente utilizado;

3º - Colocação dos 4 reagentes que compõem a formulação seguindo a ordem: o Additol BP[®], o TMTPA[®], o Ebecryl 171[®] e o Ebecryl 7100[®], de acordo com a definição prévia da massa de cada reagente. Entre cada inserção de componentes foi precedida da tara da balança;

4º - Retirada do recipiente da balança e realização da mistura com um bastão de vidro até que todo Additol BP[®] fosse totalmente diluído na formulação;

5º - Retorno do recipiente à balança, realização da tara e inserção do fotoiniciador – Additol HDMP[®] e posteriormente o Additol LX[®] - segundo a massa pré-determinada;

6º - Retirada do recipiente da balança e realização da síntese da formulação com um bastão de vidro até sua homogeneização.

Os 6 primeiros testes das amostras preliminares, para determinação da formulação final, foram realizados com uma fonte de 4W de potência e posteriormente substituído por uma fonte de 13 W com comprimento de onda de 250 nm. A troca se deu pela área de incidência da fonte emissora de 4 W ser muito restrita, dificultando sua aplicação em corpos de prova que atendessem aos requisitos das ASTM 790-10 e 638-10.

As amostras foram confeccionadas com a utilização de lamínulas de 20 x 20 mm e espessura entre 0,13 e 0,16 mm. Para controle da deposição foi utilizada uma seringa de insulina com capacidade de 1 ml e divisões de 0,02 ml.

A Figura 3.8 apresenta o resultado da fotopolimerização de uma gota sem controle de espessura, porém, com volume de 0,1 ml depositado em uma lamínula e exposição de 3 segundos.



Figura 3.8 - Deposições de 0,1 ml de resina fotocurada
Fonte: Aatoria própria.

Por se tratar de um teste preliminar, o tempo foi cronometrado e registrado de acordo com a formação da película superficial da formulação, esta verificada por meio de toque. Após cada polimerização superficial, uma nova amostra de 0,1 ml era depositada sobre a anterior, precedida da exposição à fonte UV-C e novamente realizado o teste de toque para verificação do tempo de polimerização superficial.

Em média, foram depositadas 3 camadas para os testes preliminares, baseados nas sínteses formuladas presentes na Tabela 3.3.

Todos os corpos de prova para obtenção dos resultados preliminares de rigidez aparente e tempo de exposição foram realizados, arbitrariamente, com a distância de aproximadamente 25 mm da fonte de emissão UV-C de 13 W, conforme apresentado na Figura 3.9 - Distância entre a amostra e a fonte emissora UV-C. Tal distância foi definida tendo como base a necessidade de manipulação das amostras e no sucesso dos testes de polimerização

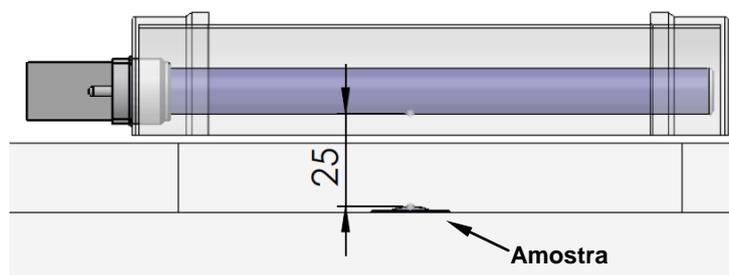


Figura 3.9 - Distância entre a amostra e a fonte emissora UV-C.
Fonte: Aatoria própria

Após análise dos testes preliminares, a formulação S24 foi selecionada por atender aos requisitos desejáveis para uma aplicação em AM. Em princípio, a

formulação pode ser depositada em forma de filamentos ou preenchimento de camadas aplicadas com uma seringa e niveladas manualmente.

Em alguns corpos de prova foram realizadas medições da temperatura imediatamente após a exposição das camadas à fonte UV-C, para que o gradiente de temperatura de cura fosse acompanhado no processo de fabricação.

Este teste foi realizado com o termovisor da marca Fluke, modelo T19, para obter informações sobre a distribuição de temperatura na amostra imediatamente após a polimerização. O intuito era verificar se o pré-aquecimento da resina, antes da deposição das camadas, afetaria o resultado final da polimerização.

3.3 APARATO EXPERIMENTAL

3.3.1 Fonte UV

Para o desenvolvimento dos testes foi escolhida uma fonte de 13 W com faixa de emissão em 250 nm de frequência, conforme apresentado na Figura 3.10. Esta fonte foi escolhida por apresentar faixa de emissão dentro da faixa de absorção dos fotoiniciadores Adittol HDMAP[®] e Adittol LX[®] utilizados para a definição da formulação.

Diferentemente, Cunico (2008) utilizou uma lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W com frequência entre 380 nm e 750 nm e uma fonte de 9 W com frequência na faixa UV-A com frequência de 350 nm a 400 nm.

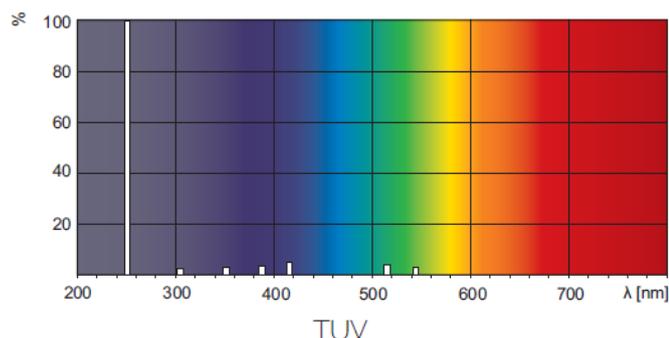


Figura 3.10 – Frequência de emissão da fonte UV.

Fonte: Philips (2014).

Sua emissão, localizada principalmente na faixa de 250 nm, classifica-a como uma fonte de emissão de raios UV-C. Esse tipo de fonte é comumente utilizado para desinfecção, pois, se tratando de uma lâmpada germicida, é facilmente encontrada no mercado de produtos específicos para este fim. A Figura 3.11 mostra a apresentação da fonte. As características técnicas da fonte são apresentadas na Tabela 3.4, já as dimensionais são apresentadas na Figura 3.12.

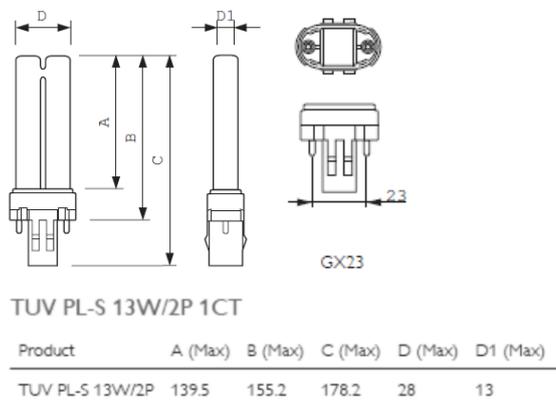


**Figura 3.11 – Fonte de emissão de raios UV-C.
Fonte: Philips (2014).**

Tabela 3.4 - Características técnicas da fonte de emissão UV-C

Denominação	Característica técnica
Nome completo do produto	TUV PL-S 13W/2P 1CT
Base	GX23 – 2 pinos
Bulbo	2xT12
Aplicação principal	Desinfecção
Vida útil	9.000 horas
Potência da lâmpada	13W
Radiação UV-C	3,4W
Tensão	56V
Corrente	0,29A

Fonte: Adaptado de Philips (2014)



**Figura 3.12 – Características dimensionais da fonte UV-C.
Fonte: Philips (2014).**

3.3.2 Reator eletromagnético

Para utilização da fonte de emissão UV-C se faz necessária a utilização de um reator eletromagnético para lâmpadas fluorescente tubulares com partida convencional. Assim, foi utilizado o reator SPC13B16 P para lâmpadas com 2 pinos, conforme apresentado na Figura 3.13. A Tabela 3.5 apresenta as características técnicas do reator.



Figura 3.13 – Reator eletromagnético SPC13B16 P.
Fonte: Philips (2014).

Tabela 3.5 - Características técnicas do reator eletromagnético

Denominação	Característica técnica
Código comercial	SPC13B16 P
Partida	Convencional
Lâmpada	1 x 13 W
Tensão	127 V
Frequência	60 Hz
Corrente da rede	0,28 A
Fator de potência	0,50
Capacitor	6,0 x 250 μ F
Potência total	18,0 W
Dimensões	78 x 42 x 35 mm (CxLxA)*

*Medições realizadas pelo autor

Fonte: Adaptado de Philips (2009)

3.3.3 Aparato experimental

Por se tratar de uma fonte de emissão de raios UV-C, há a necessidade de se utilizar uma barreira à emissão ao ambiente, evitando assim que os raios UV-C atinjam a pele ou olhos do observador quando ligada.

Para que o experimento pudesse ser realizado com a fonte emissora proposta, foi desenvolvido um aparato experimental, apresentado na Figura 3.14, confeccionado com policloreto de vinila (PVC) e poliestireno extrudado (XPS).

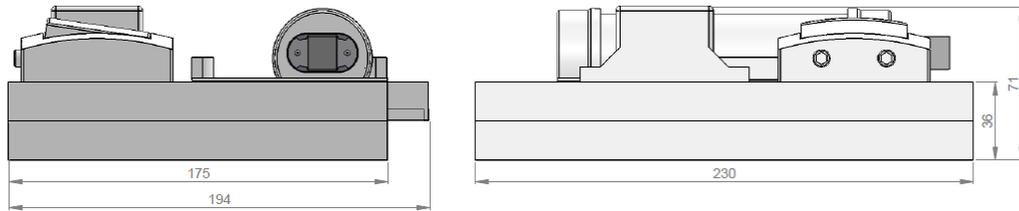


Figura 3.14 – Aparato experimental.
Fonte: Autoria própria.

Para melhor entendimento do aparato experimental, a Figura 3.15 apresenta uma vista explodida de seus componentes e a Figura 3.16 uma foto do equipamento.

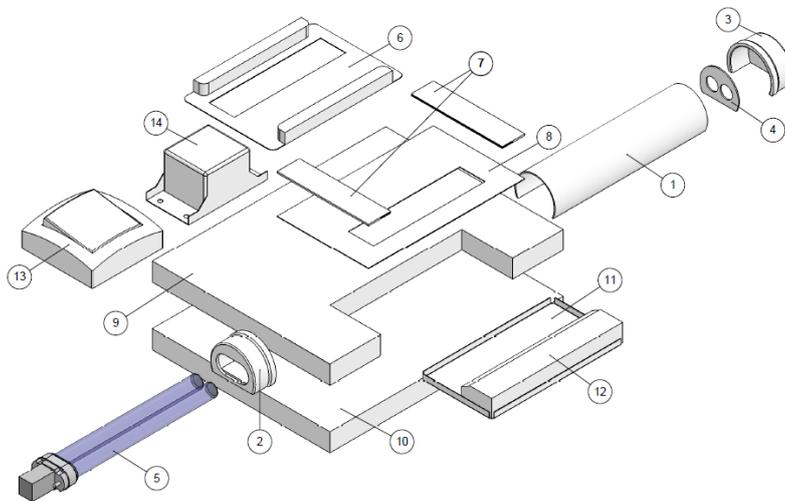


Figura 3.15 – Vista explodida do aparato experimental.
Fonte: Autoria própria.

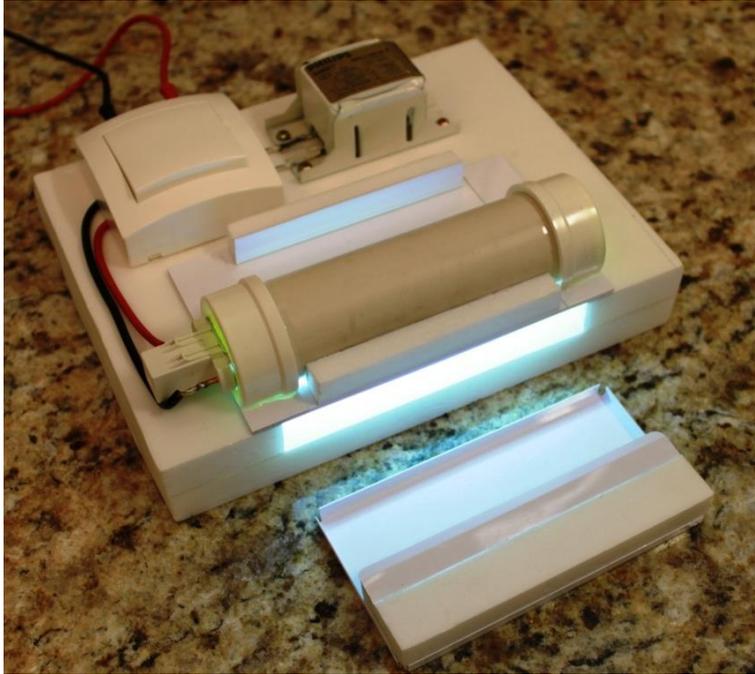


Figura 3.16 – Aparato experimental com fonte UV-C ligada.
Fonte: Aatoria própria.

A Tabela 3.6 apresenta a correlação entre os números dos componentes, especificações e dimensões básicas.

Tabela 3.6 - Identificação dos componentes do aparato experimental.

Número	Componente	Especificações	Dimensões
1	Túnel	Tubo PVC	Ø 40mm
2	Tampa com encaixe	Cap PVC	Ø 40mm
3	Tampa cega	Cap PVC	Ø 40mm
4	Apoio	PVC / XPS	2 mm
5	Lâmpada	Fonte UV-C 13W	-
6	Corta luz	PVC	0,5mm
7	Guia do corta luz	PVC	0,5mm
8	Reforço da base	PVC	0,5mm
9	Base	XPS	17mm
10	Base inferior	XPS	17mm
11	Base da gaveta	PVC	0,5 mm
12	Vedação da gaveta	XPS	17mm
13	Interruptor	-	70 x 70 x 30mm
14	Reator	-	80 x 42 x 35mm

Fonte: Aatoria própria

O aparato experimental recebe a tensão de 127V, fornecido com cabos de energia diretamente ligados à rede elétrica.

3.3.4 *Balança eletrônica de precisão*

Para medição das formulações, foi utilizada uma balança eletrônica de precisão da marca BEL, modelo M333 com calibração automática. A Tabela 3.7 apresenta as características do modelo utilizado.

Tabela 3.7 - Características da balança eletrônica de precisão M333

Característica	Valores
Capacidade [g]	330
Resolução [g]	0,001
Repetibilidade [g]	0,0005
Linearidade [g]	± 0,002
Tempo de resposta [s]	≤ 2
Temperatura de operação [°C]	+5...+35
Diâmetro do prato [mm]	110
Tensão [V]	127

Fonte: Adaptado de Bel Engineering (2014)

Embora a balança apresente precisão milesimal, as amostras foram formuladas com a concentração dos reagentes com tolerância centesimal, garantindo, desta forma, a incerteza de medição do equipamento.

3.3.5 *Vidraria*

As formulações para testes iniciais de polimerização e de confecção dos corpos de prova foram formuladas em uma proveta com base hexagonal de polipropileno da marca Laborglas, com capacidade de 10 ml, subdivisões de 0,2 ml e limite de erro de ± 0,1 ml.

Para a formulação das amostras para ensaios de tração e dureza, foi utilizado um Becker graduado forma baixa de capacidade de 250 ml.

3.3.6 *Luxímetro*

Para o controle das condições ambientais do laboratório onde as formulações foram formuladas, foi utilizado um luxímetro LD-510 da marca Icel, conforme apresentado na Figura 3.17, com cristal líquido de LCD de 3½”, taxa de amostragem de 2,5 vezes por segundo e temperatura de operação entre -10 °C a +50 °C.



Figura 3.17 – Luxímetro LD-510.
Fonte: Autoria própria.

3.4 OBTENÇÃO DOS CORPOS DE PROVA PARA ENSAIOS DE TRAÇÃO, FLEXÃO E DUREZA.

3.4.1 *Moldes e obtenção de amostras*

Na concepção dos corpos de prova estava prevista a utilização no aparato desenvolvido por Cunico (2008). Porém, como o aparato não estava disponível no momento, optou-se em confeccionar as amostras em moldes de acrílico. Como a deposição das camadas foi realizada com uma seringa, havia a necessidade da delimitação geométrica e dimensional para facilitar a posterior usinagem das dimensões finais dos corpos de prova.

Para obtenção dos corpos de prova para os testes de tração - conforme ASTM 638-10 -, e testes de flexão - conforme ASTM D 790-10 -, foram confeccionados

moldes em acrílico com 6 mm de espessura e geometria obtida por corte a Laser, conforme apresentado na Figura 3.18 e Figura 3.19.

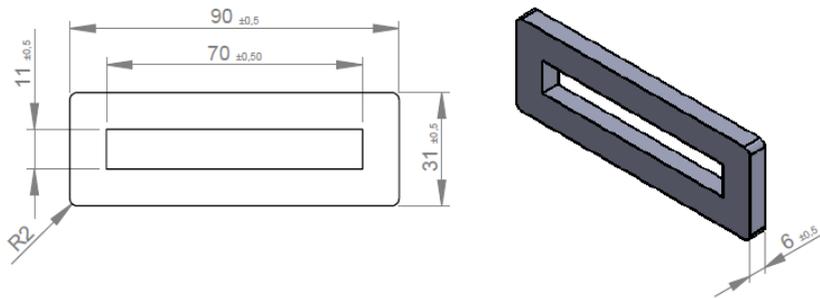


Figura 3.18 – Molde para obtenção da placa para usinagem do CP de tração.
Fonte: Autoria própria

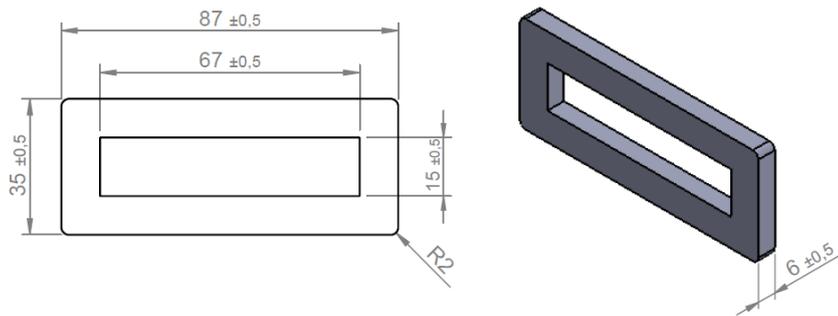


Figura 3.19 – Molde para obtenção da placa para usinagem do CP de flexão
Fonte: Autoria própria

Para facilitar a desmoldagem, foi utilizado um substrato fabricado em um material de moldagem odontológico da marca Cotène Whaledent chamado Speedex Putty, com base de silicone. O substrato, que consiste numa lâmina de 1,4 mm de espessura, foi moldado em superfície plana e suas arestas aparadas de acordo com os moldes apresentados na Figura 3.18 e Figura 3.19.

Com a definição da formulação adequada e que atendesse aos requisitos de baixo tempo de polimerização, baixa viscosidade e cura parcial entre camadas, foram confeccionadas amostras, sendo depositadas camadas de 0,5 ml até completarem 9 aplicações no molde para ensaios de tração e 10 aplicações no molde para ensaios de flexão.

As aplicações das camadas foram mensuradas com seringa de insulina com capacidade de 1 ml e divisões de 0,02 ml.

Pela área disponível no molde para envase das amostras de flexão ($67 \times 15 \text{ mm} = 1005 \text{ mm}^2$) os 0,5 ml de deposição correspondem a uma espessura teórica de 0,5 mm. Já no molde de tração ($70 \times 11 \text{ mm} = 770 \text{ mm}^2$) os 0,5 ml de deposição correspondem a uma espessura teórica de 0,65mm.

A diferença de 0,15 mm de espessura entre as camadas das amostras de tração e flexão só foi observada após o término de sua confecção. Devido à escassez no volume formulado, as amostras foram mantidas para os ensaios de tração. Ressalta-se, porém, que não foi identificado nenhum problema de polimerização advindo da diferença de espessura.

O modo como a deposição foi efetuada em ambos os moldes é apresentado na Figura 3.20.

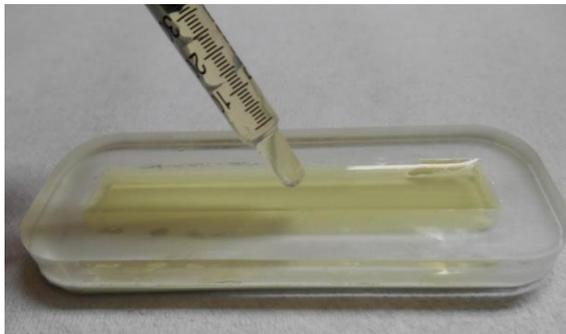


Figura 3.20 – Deposição de camadas com controle de 0,5ml.
Fonte: Autoria própria.

Os tempos de exposição foram definidos com base no toque da superfície polimerizada. Quando a tensão superficial fazia com que o material aderisse na superfície da agulha conforme apresentado na Figura 3.21, uma nova deposição era submetida à irradiação UV-C e um novo teste de toque era realizado. Foram confeccionadas várias amostras com diferentes tempos de exposição, até que o tempo mínimo de polimerização fosse definido.



Figura 3.21 – Teste de toque para verificação da polimerização superficial
Fonte: Autoria própria.

A uniformização da deposição foi realizada pela distribuição da resina inclinando-se o molde de um lado para o outro - até que a resina cobrisse o substrato de silicone ou a camada anteriormente polimerizada - e assim sucessivamente até a obtenção do corpo de prova com as espessuras previamente definidas. A Figura 3.22 apresenta as direções de inclinação do molde para uniformização das camadas.



Figura 3.22 – Direções de inclinação do molde para uniformização das camadas
Fonte: Autoria própria

A Tabela 3.8 apresenta os tempos de exposição à fonte UV-C de cada camada das amostras utilizadas nos testes de flexão, enquanto a Tabela 3.9 apresenta os tempos de exposição para as amostras utilizadas nos testes de tração. Após cada deposição, a amostra foi submetida a um repouso de 6 segundos (não computado no tempo de produção das amostras) para uniformização da camada, para então ser submetida à fonte UV-C. O tempo especificado como “Base”, refere-se à cura da camada em contato com o substrato.

No estágio inicial, com exposição de 6 segundos à fonte de radiação, ocorre a cura parcial da resina visando à uma melhor aderência entre as camadas. Como o material deve manter sua estabilidade dimensional e geométrica ao final do processo, foi definido o tempo de 30 segundos de pós-cura para que toda resina fosse polimerizada.

A distância da primeira camada depositada até a fonte UV-C é de 23,6 mm (correspondente à subtração de 1,4 mm do substrato da distância de 25 mm da base até a fonte de radiação). Assim, para as amostras de flexão considera-se uma redução de distância na ordem de 0,5mm por camada depositada e de 0,65mm por camada depositada nas amostras de tração.

Após o tempo total de exposição, as amostras eram retiradas dos moldes. Para facilitar a retirada das amostras, foi aplicada com pincel uma fina camada de vaselina a base d'água nas paredes laterais do molde e no substrato.

Cada amostra foi identificada com um número e todo processo de fabricação contendo o tempo de exposição de cada camada, temperatura ambiente, luminosidade do ambiente e temperatura da formulação, foram registrados para posterior consulta e avaliação.

Tabela 3.8 - Tempos de exposição em fonte UV-C por camada – CP flexão

Camada	Corpos de prova para ensaio de flexão											
	Exposição à fonte UV-C [segundos]											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	06,22	06,21	06,28	06,16	06,10	06,12	06,16	06,25	06,16	06,15	06,12	06,09
2	06,03	06,15	06,28	06,22	06,13	06,25	06,16	06,12	06,10	06,10	06,40	06,16
3	06,31	06,28	06,12	06,25	06,13	06,16	06,19	06,22	06,19	06,09	06,12	06,13
4	06,22	06,28	06,38	06,32	06,12	06,28	06,25	06,10	06,03	06,00	06,22	06,21
5	06,28	06,28	06,25	06,15	06,30	06,15	06,09	06,13	06,06	06,19	06,10	06,40
6	06,28	06,28	06,25	06,19	06,25	06,16	06,16	06,22	06,12	06,07	06,22	06,03
7	06,25	06,25	06,28	06,31	06,34	06,12	06,09	06,28	06,22	06,03	06,80	06,06
8	06,28	06,25	06,16	06,07	06,25	06,25	06,16	06,10	06,00	06,22	06,13	06,16
9	06,22	06,35	06,22	06,22	06,31	06,13	06,24	06,18	06,22	06,25	06,10	06,00
10	36,31	36,28	36,13	36,18	36,28	36,16	36,10	36,16	36,06	36,06	36,09	36,16
Base	06,25	06,25	06,19	06,22	06,12	06,22	06,15	06,10	06,10	06,09	06,09	06,22
Tempo total de exposição [segundos]	99	99	99	98	98	98	98	98	97	97	98	98
Tempo médio de exposição [segundos]	98											

Fonte: Autoria própria

Tabela 3.9- Tempos de exposição em fonte UV-C por camada – CP tração

Camada	Corpos de prova para ensaio de tração							
	Exposição à fonte UV-C [segundos]							
	13	14	15	16	17	18	19	20
1	06,09	06,18	06,00	06,28	06,10	06,03	06,10	06,12
2	06,09	06,25	06,19	06,09	06,10	06,10	06,13	06,16
3	06,10	06,19	06,09	06,13	06,12	06,09	06,09	06,06
4	06,00	06,13	06,10	06,22	06,16	06,09	06,03	06,07
5	06,16	06,10	06,03	06,16	06,12	06,25	06,10	06,16
6	06,09	06,06	06,13	06,12	06,15	06,19	06,22	06,06
7	06,06	06,03	06,10	06,07	06,40	06,03	06,13	06,10
8	06,00	06,03	06,06	06,00	06,09	06,09	06,16	06,07
9	36,13	36,22	36,09	36,12	36,10	36,10	36,40	36,25
Base	06,00	06,03	06,00	06,12	06,22	06,22	06,07	06,12
Tempo total de exposição [segundos]	90	91	90	91	91	91	91	91
Tempo médio de exposição [segundos]	91							

Fonte: Autoria própria

Foram confeccionadas 10 amostras para ensaios de tração, e 10 amostras para o ensaio de flexão, sendo que esta última também foi utilizada para os ensaios de dureza. No processo de fabricação foram controladas a temperatura ambiente, a luminosidade, o tempo de exposição de cada camada à fonte UV-C e a temperatura da formulação conforme apresentado na Tabela 3.10.

As amostras 1, 3, 10, 11 e 12 não foram utilizadas por apresentar problemas no processo de polimerização, desmoldagem ou problemas no processo de usinagem. É possível verificar que na confecção das amostras houve a variação de temperatura da formulação, com o intuito de facilitar o nivelamento das camadas assim que depositadas. Para esses casos, o frasco âmbar que continha a formulação foi fechado e aquecido em banho Maria com temperatura variando entre 35 e 40 °C.

Houve a tentativa de produção de amostras com deposição de camada única, porém, estas apresentaram apenas cura superficial. O aumento do tempo de exposição à fonte UV-C, na tentativa de curar a resina na parte interna, provocou trincas superficiais que inutilizaram as amostras. Provavelmente a tensão superficial seja a principal responsável pelo surgimento das trincas. Após algumas tentativas, a produção de uma amostra com camada única foi descartada.

Tabela 3.10 - Itens controlados no processo de fabricação das amostras

Ensaio	Amostra	Temperatura ambiente [°C]	Luminosidade ambiente [Lux]	Número de camadas	Tempo de exposição [segundos]	Temperatura da formulação [°C]
Flexão e Dureza Shore A	1	23	19	10	99	23
	2	23	18	10	99	23
	3	23	21	10	99	23
	4	23	20	10	98	23
	5	24	23	10	98	23
	6	24	17	10	98	23
	7	24	117	10	98	24
	8	25	108	10	98	40
	9	25	107	10	97	37
	10	24	106	10	97	37
	11	23	106	10	98	35
	12	23	106	10	98	35
Tração	13	23	106	9	91	22
	14	23	108	9	91	22
	15	22	108	9	91	21
	16	22	109	9	91	21
	17	22	109	9	92	21
	18	22	110	9	91	37
	19	22	110	9	91	34
	20	22	109	9	91	38

Fonte: Autoria própria

Foi observado que após a exposição da resina à fonte UV-C, as amostras apresentavam um resíduo (pós-cura) - com aparência similar à formulação -, concentradas na superfície da região central das amostras. Desta forma, foi realizado o teste de espectrometria no infravermelho para verificar que tipo de resíduo se tratava e a possível identificação dos reagentes.

3.4.2 Obtenção dos corpos de prova

A fabricação do corpo de prova para ensaios de tração seguiu o disposto na norma ASTM D 638-10, item 6 “Amostras para teste”, subitem 6.1 “Chapas, placas e plásticos moldados” e subitem 6.1.1 “Plásticos rígidos e semirrígidos”. Segundo o item 6.1.1 “A amostra do tipo V deve ser utilizada apenas se houver limitações de espessura de 4 mm ou menos do material para avaliação, onde um grande número

de amostras deve ser exposto a um espaço limitado”. Desta forma, é razoável avaliar que a fonte de emissão UV-C delimitou o espaço disponível para confecção da gaveta do aparato experimental nas dimensões de 130 x 40 mm. Mediante a avaliação da norma, apenas os corpos de prova tipo V e IV poderiam atender a espaço disponível para confecção das amostras. Por ser tratar de um corpo de prova para comparações diretas entre materiais de diferentes casos de rigidez, o tipo IV foi descartado.

O tipo V de corpo de prova também atende o subitem 6.1.4 “Preparação” da ASTM D 638-10, sendo possível preparar a amostra por meio de moldagem.

A fabricação dos corpos de prova para teste de flexão seguiu o disposto na norma ASTM D 790-10, item 7 “Amostras para teste”, subitem 7.2 “Materiais em chapas” e subitem 7.2.1 “Materiais com espessura de 1,6 mm ou maiores”. Segundo o item 7.2.1, Nota 4, “Uma ou ambas as superfícies podem ser usinadas para proporcionar a dimensão desejada.” Além desta, há a informação de que “O valor obtido em amostras com superfícies usinadas podem ser diferentes dos obtidos em amostras com superfícies originais”. Tendo em vista as limitações dimensionais da fonte de emissão UV-C as amostras foram confeccionadas tendo sua espessura usinada para 3,2 mm. Baseada nesta dimensão, segundo o item 7.2.1, o comprimento foi determinado como sendo de 16 ± 1 vezes a espessura da chapa acrescidos de 12,8 mm para que os apoios no dispositivo seja, de cada lado da amostra, de pelo menos 6,4mm. A largura, segundo o mesmo item da norma é de 12,7 mm. Portando a amostra para o teste de flexão teve 64 x 12,7 x 3,2 mm como dimensões finais.

Para obtenção das dimensões finais, conforme ASTM D 638-10 e ASTM D 790-03, foram utilizados dispositivos de usinagem confeccionados em acrílico de 10 mm conforme apresentado na Figura 3.23. Esse dispositivo permitiu a usinagem das dimensões de largura e espessura dos corpos de prova em ambos os lados, sendo estas de 12,7 x 3,2 mm para os corpos de prova de flexão e 10 x 3,2 mm para os corpos de prova de tração.

A posição do corpo de prova no dispositivo para usinagem da largura e espessura pode ser visualizada na Figura 3.24 e Figura 3.25 respectivamente.

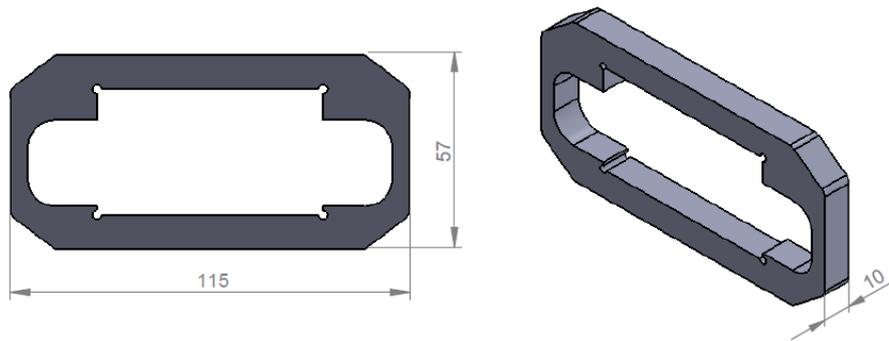


Figura 3.23 – Dispositivo para usinagem da largura 10 mm e espessura 3,2mm
Fonte: autoria própria

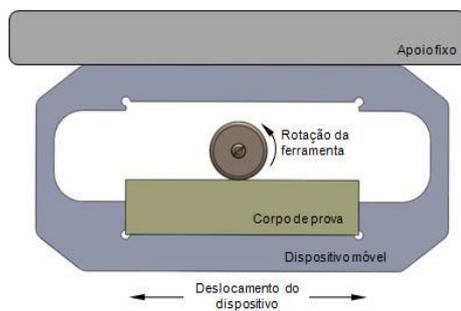


Figura 3.24 – Montagem do dispositivo para usinagem da largura do corpo de prova
Fonte: Autoria própria

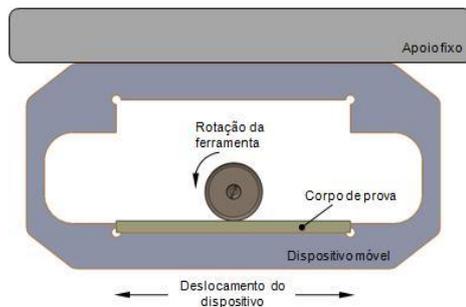


Figura 3.25 – Montagem do dispositivo para usinagem da espessura do corpo de prova
Fonte: Autoria própria

Para a obtenção da largura da seção estreita do corpo de prova de tração – apresentado na Figura 3.26, segundo a norma ASTM D 638-10 –, foram utilizados os gabaritos de usinagem apresentados na Figura 3.27 e Figura 3.28.

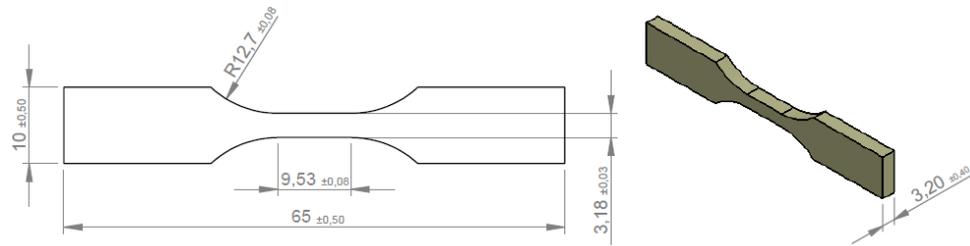


Figura 3.26 – Corpo de prova de tração – Tipo V – ASTM D 638-10
Fonte: Autoria própria

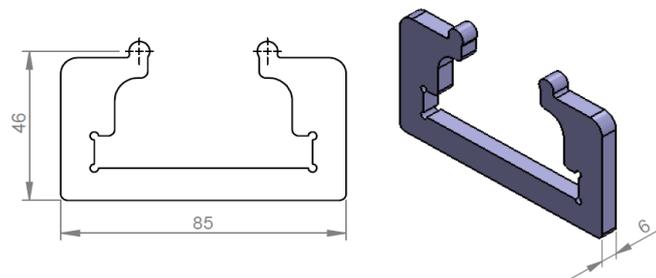


Figura 3.27 – Gabarito móvel para usinagem da secção estreita do corpo de prova
Fonte: Autoria própria

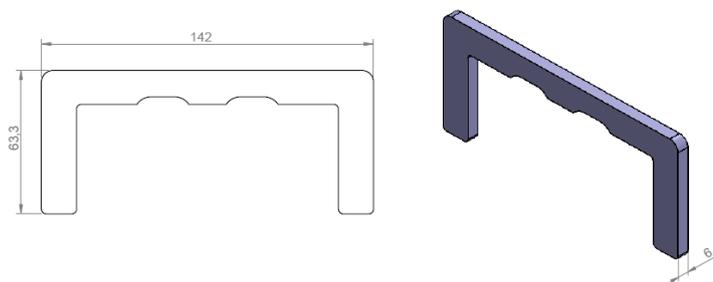


Figura 3.28 – Gabarito fixo de usinagem da secção estreita do corpo de prova
Fonte: Autoria própria

A Figura 3.29 apresenta a montagem básica dos gabaritos e o posicionamento do corpo de prova e direção de deslocamento para usinagem secção estreita dos corpos de prova de tração.

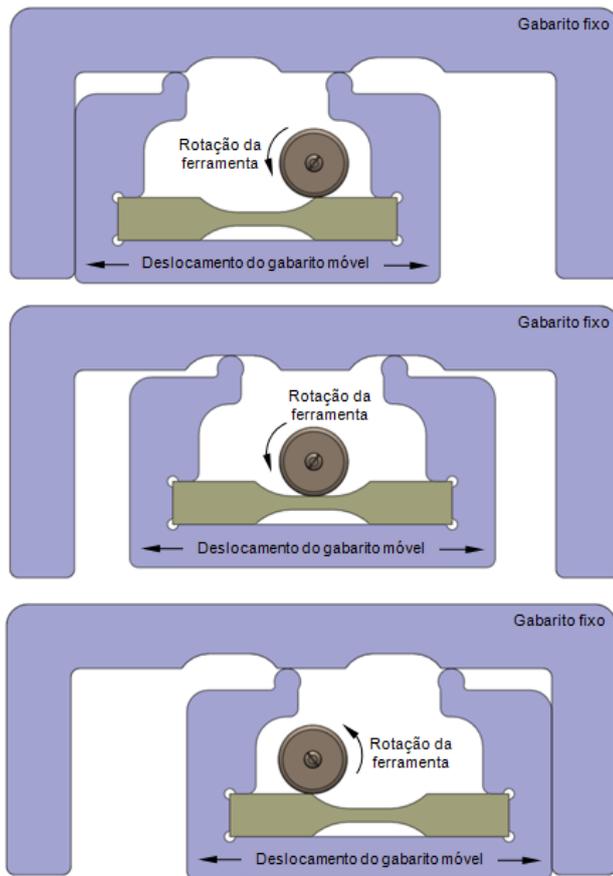


Figura 3.29 - Montagem e deslocamento do gabarito para usinagem da seção estreita
Fonte: Autoria própria

Todos os moldes e dispositivos de usinagem são apresentados nos Apêndices A e B com detalhamento das dimensões construtivas.

3.4.3 Verificação sobreposição de camadas via microscopia

A deposição, espessuras e adesão entre as camadas foram verificadas por meio de microscopia eletrônica. Para tal, a preparação das amostras foi realizada em um metalizador da marca Quorum Technologies, modelo Q150R ES e para análise foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), da marca Zeiss, modelo EVO MA15.

Houve a necessidade de utilização do MEV, pois as imagens realizadas em estereoscópio binocular não foram satisfatórias para realização das medições. A

Figura 3.30 apresenta uma tentativa de verificação no estereoscópio, onde não é possível visualizar claramente as camadas depositadas.

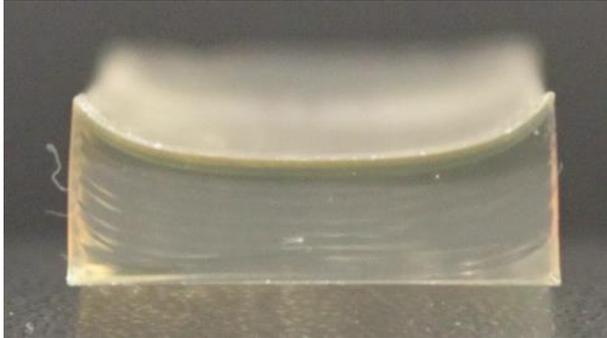


Figura 3.30 – Imagem do estereoscópio binocular
Fonte: Autoria própria

Tanto na observação no estereoscópico quanto no MEV, as amostras correspondem às áreas de fratura dos corpos de prova utilizados no ensaio de flexão, sem que houvesse qualquer tipo de preparação anterior à metalização. Cabe ressaltar que a superfície fraturada apresentava acabamento polido, o que dificultou a obtenção das imagens no estereoscópio, frente à reflexão da luz nesta região.

Em complemento, foi possível observar a superfície fraturada da amostra (normal às camadas curadas) para verificação do comportamento da sobreposição de camadas.

3.4.4 Verificação dos reagentes e da formulação por espectrometria no infravermelho

Há o interesse em conhecer os espectros dos reagentes que compõem a formulação, para identificar a impressão digital do material polimerizado e para identificação de resíduos presentes ao final da polimerização. Para tanto foi utilizado um equipamento de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do fabricante Varian Inc., modelo Cary 640-IR.

Para este teste, a espessura de deposição não foi controlada, visto se tratar de um ensaio qualitativo, onde o grande mote se concentrou na conversão dos reagentes após o processo de fotopolimerização.

3.4.5 Equipamentos de usinagem

Todos dos corpos de prova foram usinados com micro retífica Dremel modelo 395, com auxílio da Mesa de Trabalho Estacionária da mesma marca, modelo 231-32 e uma lima rotativa com diâmetro de 3,2mm, modelo 9901, também da marca Dremel.

3.5 EQUIPAMENTOS DE ENSAIOS MECÂNICOS

Para realização dos ensaios de limite de resistência a tração e resistência a flexão, foi utilizada uma máquina universal de ensaios da marca EMIC modelos DL 2000, com capacidade de 20 kN, faixa de velocidade de 0,01 a 1000 mm/min e encoder de deslocamento com precisão de 0,01mm, equipada com o software TESC para automação dos ensaios

Para os ensaios de tração foi utilizada uma célula de carga EMIC, modelo CCE500N, com capacidade de 500 N e resolução de leitura de 0,1N.

A velocidade de ensaio utilizada foi de 1 mm/min, de acordo com a definição do item 8 “Velocidade de Ensaio” da ASTM D 638-10 para corpos de prova rígidos e semirrígidos.

Os corpos de prova foram fixados com garras tipo miniatura auto travante por efeito de alavanca, modelo GR001 para corpos de prova planos com largura máxima 32 mm, espessura máxima 10 mm e capacidade de 500N.

Para realização dos ensaios de flexão, foi projetado um dispositivo que atendesse a norma ASTM D 790-10, conforme apresentado na Figura 3.31, sendo este construído em alumínio comercial sem tratamento térmico.

A velocidade de ensaio utilizada foi de 1,37 mm/min, de acordo com a Equação 2.5, presente no item 10 “Procedimento”, da ASTM D 790-10.

$$R = \frac{ZL^2}{6d} \quad (2.5)$$

Onde:

R – Velocidade de deslocamento do apoio superior [mm/min]

L – Distância entre apoios [mm]

d - Espessura da amostra [mm]

Z – Constante 0,01

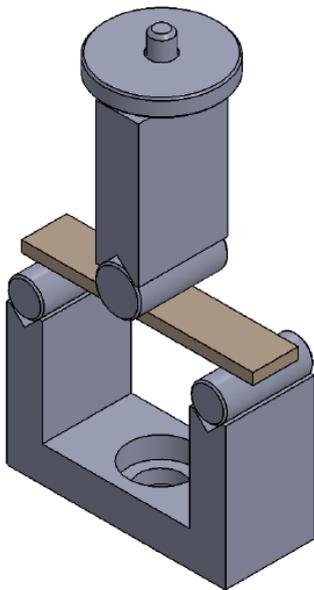


Figura 3.31 – Montagem do dispositivo para ensaio de flexão 3 pontos
Fonte: Autoria própria

Para que fossem atendidos os requisitos dimensionais exigidos pelas normas ASTM 638-10 e ASTM 790-10, todas as amostras passaram por processo de usinagem.

Houve uma tentativa inicial de se realizar a usinagem dos corpos de prova em uma fresadora ferramenta, porém, o sistema de fixação ocasionou deformações nas amostras que condenaram sua utilização nos testes. Como condição de

contorno, a usinagem ocorreu de maneira artesanal, porém, tendo como premissa a qualidade dimensional obtida com um alto nível de controle. Assim, as amostras passaram pelo processo de usinagem em microrretífica, tendo suas dimensões verificadas com paquímetro de 150 mm ou micrômetro externo de 0-25 mm com precisão de 0,02mm.

O tempo médio de produção de uma amostra pronta para usinagem foi de aproximadamente 15 minutos, considerando o tempo médio de 94 segundos de exposição da formulação à fonte UV-C; 6 segundos em média para nivelamento das camadas; 1 minuto entre a retirada do aparato experimental, a deposição das camadas, nivelamento manual e inserção do molde no aparato experimental.

O tempo médio de usinagem de cada corpo de prova para ensaios de flexão girou em torno de 10 minutos e os de tração em torno de 15 minutos. Tem-se assim um tempo médio para obtenção de um corpo de prova de flexão por volta de 25 minutos e para os corpos de prova para tração por volta de 30 minutos.

Embora as normas indiquem 5 corpos de prova para cada ensaio, foram confeccionados e ensaiados 7 corpos de prova de cada tipo.

A Figura 3.32 e a Figura 3.33 apresentam os padrões dos corpos de prova finalizados e prontos para os ensaios de tração e flexão respectivamente.



Figura 3.32 – Padrão do corpo de prova para ensaio de tração
Fonte: Autoria própria



Figura 3.33 – Padrão do corpo de prova para ensaio de flexão
Fonte: Autoria própria

A Figura 3.34 e a Figura 3.35 apresentam, respectivamente, os corpos de prova de flexão e tração após usinagem.



Figura 3.34 – Corpos de prova para ensaio de flexão
Fonte: Autoria própria

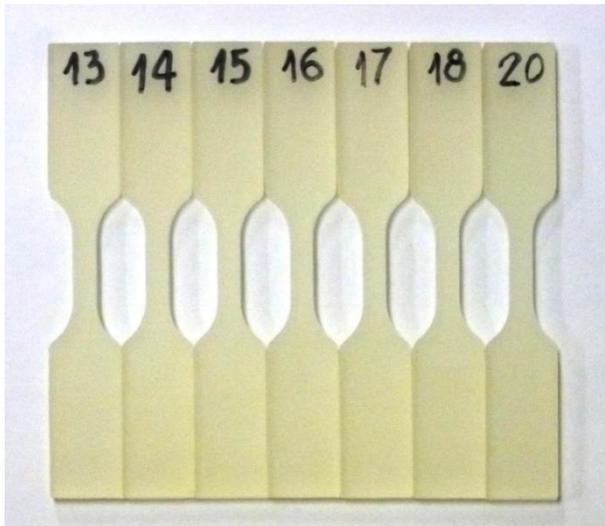


Figura 3.35 – Corpos de prova para ensaio de tração
Fonte: Autoria própria

Os ensaios de dureza Shore A foram realizados na empresa Allnex, tendo como base um dos lados das amostras de rompidas no ensaio de flexão. Para a medição foi utilizado um durômetro da marca Instron, modelo Shore A, com precisão +/- 1.

4 RESULTADO E DISCUSSÕES

4.1 FABRICAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

No acompanhamento dos gradientes de temperatura, todas as amostras foram retiradas do aparato experimental imediatamente após o tempo definido para exposição à radiação. As medições foram assim efetuadas devido à impossibilidade de realização da medição com o aparato experimental aberto, o que causaria a emissão de raios UV-C ao ambiente.

Medições do gradiente térmico, após a exposição de pós-cura, revelaram a redução na temperatura, caracterizando a extinção do processo de polimerização. A Tabela 4.1 apresenta as medições do gradiente de temperatura realizadas corpo de prova número 4. Os corpos de prova foram retirados dos moldes manualmente, conforme apresentado na Figura 4.1.

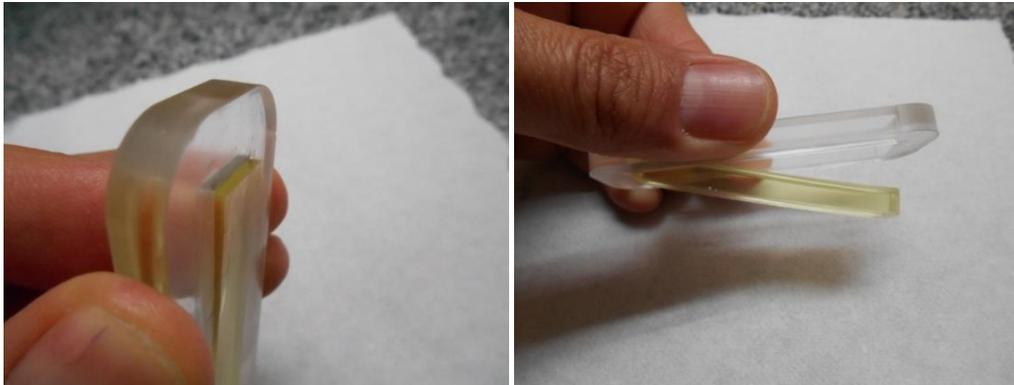
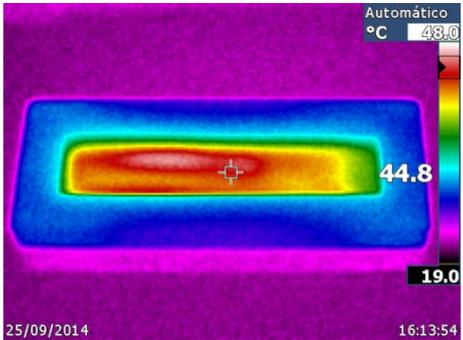
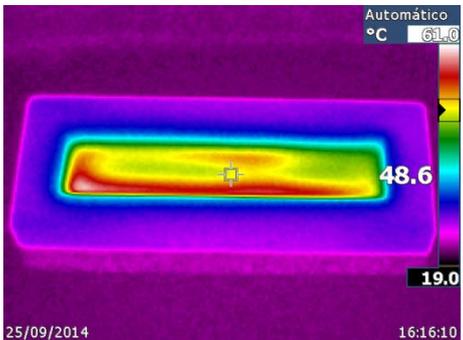
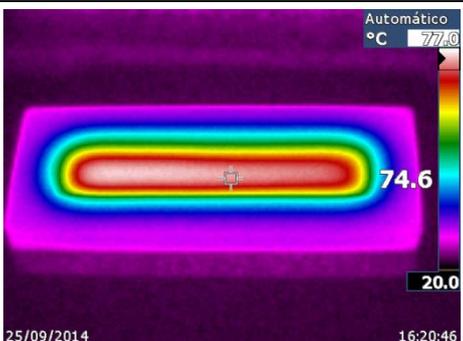
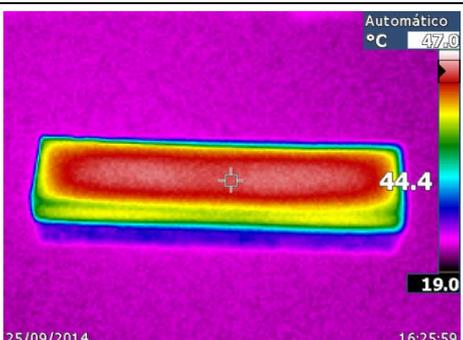


Figura 4.1 – Retirada do corpo de prova do molde acrílico
Fonte: Autoria própria

Após a retirada, foi possível verificar o empenamento das amostras após o processo de cura, tendo apresentando em média o valor de 1,1 mm. O empenamento pode ser visualizado na Figura 4.2.

Tabela 4.1 - Medição do gradiente de temperatura durante o processo de cura

Amostra	Camada	Exposição [segundos]	Imagem
4	4	06,32	
	6	06,19	
	10	36,18	
	Exposição final, com o corpo de prova fora do molde acrílico	30,11	

Fonte: Autoria própria

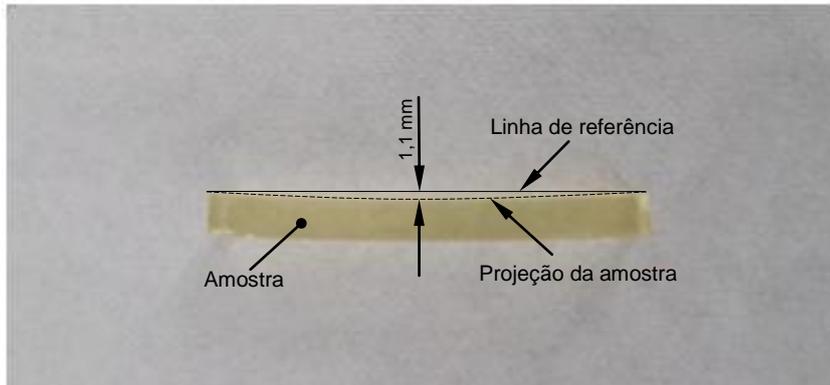


Figura 4.2 – Empenamento da amostra após retirada do molde acrílico
Fonte: autoria própria.

Além do empenamento, foi possível verificar a contração da resina curada devido à facilidade de desmoldagem do material. A Tabela 4.2 apresenta a contração nas dimensões de largura e comprimento após a retirada de 3 amostras dos moldes de flexão.

Tabela 4.2 – Contração média das amostras de flexão

Contração		
Item	Comprimento [mm]	Largura [mm]
Molde	67,40	15,40
Amostra 3	66,90	15,30
Amostra 10	66,85	15,30
Amostra 11	66,90	15,25
Média	66,88	15,28
Mediana	66,90	15,30
Desvio padrão	0,03	0,03
Contração	0,758%	0,767%

Fonte: Autoria própria

Outro ponto observado na confecção dos corpos de prova diz respeito ao acúmulo de resina nas laterais do molde. Provavelmente a tensão superficial fez com que parte da resina se depositasse nas laterais do molde, reduzindo sua espessura na porção central do corpo de prova. O efeito da concentração de material na bordas do molde pode ser observado na Figura 4.3, enquanto as

dimensões da seção transversal dos corpos de prova assim que retirados dos moldes são apresentados na Figura 4.4.

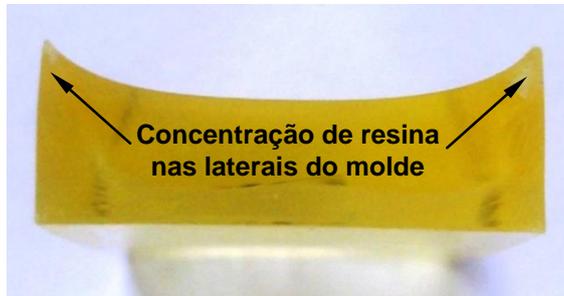
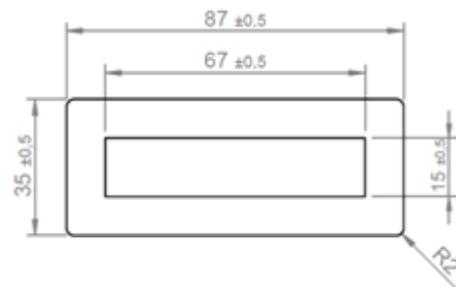
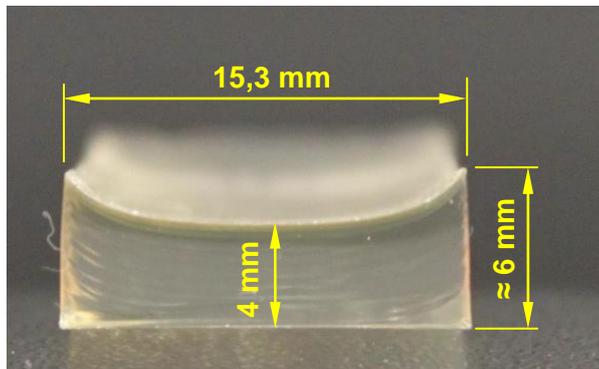


Figura 4.3 – Concentração de resina nas laterais do molde
Fonte: Autoria própria



Molde

Figura 4.4 – Dimensões médias das amostras após retiradas do molde
Fonte: Autoria própria

Além da concentração da resina nas laterais dos moldes, as camadas em contato com o substrato e a última deposição apresentavam a superfície irregular, conforme apresentado na Figura 4.5.

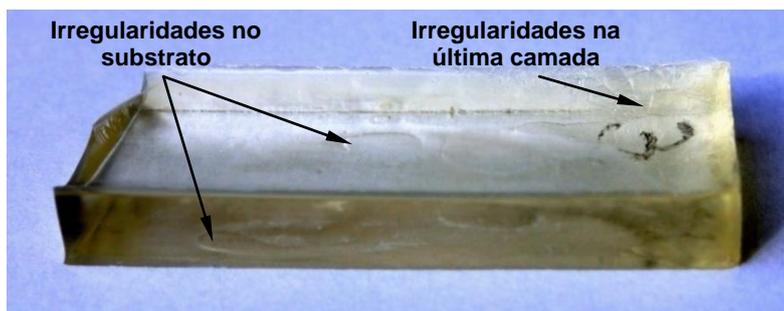


Figura 4.5 – Irregularidades nas superfícies
Fonte: Autoria própria

4.2 ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.2.1 *Verificação da deposição de camadas*

Embora a fotopolimerização tenha sido obtida em 1s, a sobreposição não obteve resultados satisfatórios até a formulação S9 – apresentada na Tabela 3.3, pois as amostras apresentavam delaminação entre camadas, o que não é admitido no processo de manufatura aditiva (AM).

Esse problema foi evidenciado com um teste simples em deposições de camadas sem controle de espessura, onde houve a separação das camadas sobrepostas pela inserção de um objeto pontiagudo entre elas. Mesmo com a mudança da fonte de emissão de 4W para uma de 13W, não foram observados progressos na polimerização das camadas inferiores com a utilização do fotoiniciador HDMAP®.

Com a falta de penetração na fotopolimerização, houve a necessidade de troca do fotoiniciador por um que possuísse um espectro de absorção com maior faixa de frequência. Assim, foi utilizado o fotoiniciador Adittol LX® para que o problema de delaminação de camadas fosse eliminado.

4.2.2 *Medição do gradiente térmico*

Os resultados da medição do gradiente de temperatura apresentados na Tabela 4.1 referem-se à amostra 4, sendo realizadas as medições de temperatura em quatro camadas distintas imediatamente após sua exposição à fonte de radiação UV-C. A maior temperatura foi registrada na amostra 13, utilizada nos ensaios de tração, marcando 102 °C após exposição de 36,13 segundos à radiação para polimerização final.

Houve a percepção de que quando aquecida a 40°C em banho Maria, a viscosidade diminuía facilitando a deposição do material para posterior cura. Concomitantemente, a exposição das camadas a 6 segundos sob a fonte UV-C e o aumento da massa polimerizada possibilitou a conservação da temperatura da amostra entre 40°C e 50°C, evidenciado pelas medições realizadas com o termovisor.

Foi possível notar que a combinação desses fatores permitia um nivelamento mais rápido da nova camada depositada.

4.2.3 Ensaios de tração

Embora a norma ASTM D 638-10 indique a quantidade de 5 corpos de prova em seu item 7” Número de amostras para teste”, foram realizados ensaios em 7 corpos de prova, sendo que os resultados são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Resultados dos ensaios de tração

Ensaio de Tração			
Corpo de Prova	Área [mm²]	Força [N]	Resistência a tração [MPa]
13	10,21	64,09	6,28
14	10,11	76,50	7,57
15	10,08	71,62	7,11
16	10,27	84,38	8,22
17	10,30	77,28	7,50
18	10,24	76,98	7,52
20	10,18	76,83	7,55
Média	10,20	75,38	7,39
Mediana	10,21	76,83	7,52
Desvio padrão	0,08	6,22	0,59

Fonte: autoria própria

O resultado da resistência a tração média de 7,39 MPa obtida nos ensaios ficou muito aquém dos 75 MPa (para uma espessura de camada de 2 mm construída por e fusão em molde de silicone) apresentados por Chang (2004) e de 56 MPa (para uma espessura de camada de 0,15 mm construída por jateamento de material) por Chockalingang, Jawahar e Chandrsekhar (2004).

O módulo de elasticidade não foi calculado para os corpos de prova do ensaio de tração devido ao comportamento das amostras durante o ensaio, evidenciado na Figura 4.6. Houve escorregamento dos corpos de prova nos mordentes de fixação, fato que impossibilitou a determinação do módulo de elasticidade.

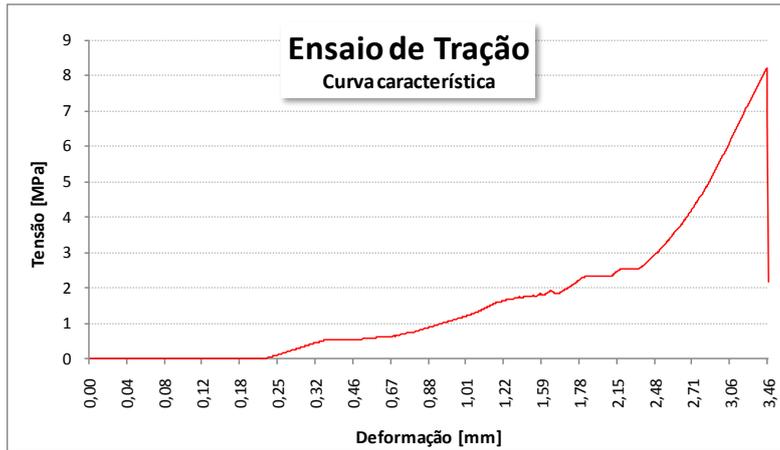


Figura 4.6 – Curva tensão x deformação característica dos ensaios de tração
Fonte: Autoria própria

4.2.4 Ensaios de flexão

Embora a norma ASTM D 790-10 indique a quantidade de 5 corpos de prova em seu item 8” Número de amostras para teste”, foram realizados ensaios em 7 corpos de prova, sendo que os resultados são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Resultados dos ensaios de flexão

Ensaio de Flexão			
Corpo de Prova	Força Máxima [N]	Tensão Máxima [MPa]	Módulo de Elasticidade [MPa]
2	12,99	7,59	232,19
4	11,24	6,71	224,12
5	14,40	8,43	239,15
6	14,89	8,83	243,84
7	11,30	6,74	234,00
8	11,62	6,89	233,06
9	12,24	7,13	234,77
Média	12,67	7,47	234,45
Mediana	12,24	7,13	234,00
Desvio padrão	1,49	0,85	6,11

Fonte: Autoria própria

A revisão bibliográfica não traz nenhuma informação acerca de testes de flexão para as resinas fotossensíveis, porém, o ensaio foi realizado tendo em vista que as

resinas comercializadas apresentam valores de resistência à flexão baseado na norma ASTM-D 790.

Os valores das tensões e módulo de elasticidade foram calculados diretamente no software Tesc utilizado na máquina universal de ensaios DL2000.

A Figura 4.7 apresenta a curvas característica dos ensaios de flexão.

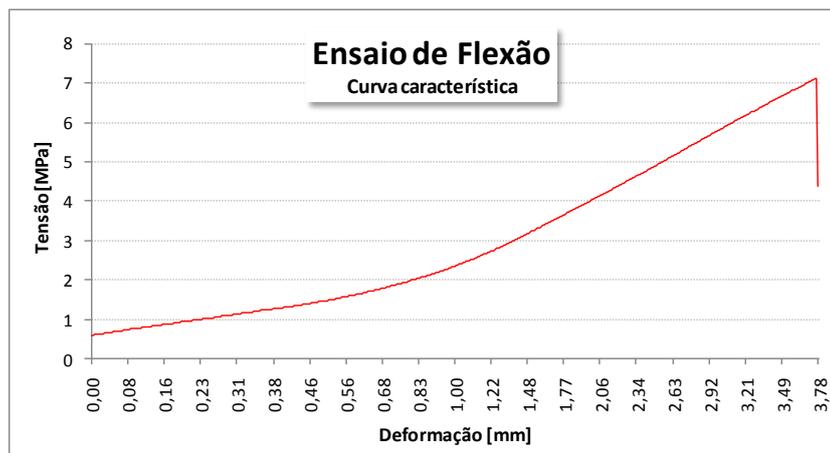


Figura 4.7 – Curva tensão x deformação característica dos ensaios de flexão
 Fonte: autoria própria

4.2.5 Ensaio de Dureza Shore A

Para comparação da dureza do material fotossensível proposto foram realizadas medições de dureza Shore A. Assim, como os ensaios de flexão, não há referencias apresentadas pelos autores estudados na revisão bibliográfica, porém é possível encontrar os valores nos catálogos técnicos dos produtos disponíveis comercialmente

Já a Tabela 4.5 apresenta as medições de dureza Shore A, realizadas nos mesmos corpos de prova utilizados no ensaio de flexão e identificados na Tabela 3.10.

Tabela 4.5- Resultado dos ensaios de dureza Shore A

Ensaio de Dureza	
Amostra	Shore A
2	96
4	97
5	99
6	99
7	97
8	97
9	100
Média	97,9
Mediana	97
Desvio padrão	1,46

Fonte: Autoria própria

Com base nesta medição é possível verificar que a formulação polimerizada apresenta uma dureza mais baixa que as dos materiais rígidos comerciais.

4.2.6 Propriedades mecânicas da formulação proposta versus materiais comerciais

Embora de aplicação efetiva em AM baseada em jateamento de material ou fotopolimerização em cuba, a formulação desenvolvida apresenta consideráveis diferenças entre os valores obtidos pelos testes de tração, flexão e dureza, com relação aos materiais disponíveis no mercado para a mesma aplicação e processo de AM. A Tabela 4.6 apresenta os valores de alguns dos produtos comercialmente fornecidos pela empresa Stratasys (2014) para aplicação em jateamento de material, comparativamente com os resultados obtidos no presente desenvolvimento.

Tabela 4.6- Comparativo entre valores obtidos e materiais comerciais

Material	Tipo	Resistência a tração [MPa]	Resistência a flexão [MPa]	Módulo de elasticidade [MPa]	Dureza Shore D	Dureza Shore A
RGD5161-DM*	Rígido	55-60	65-75	2600-3000	85-87	-
RGD720*	Rígido	50-65	80-110	2000-3000	83-86	-
RGD430*	Rígido	20-30	30-40	1000-1200	74-78	-
FLX950*	Borracha	3-5	-	-	-	73-77
NUFER**	Rígido	7,4	7,5	234	-	97

*Materiais distribuídos pela empresa Stratasys (2014)
 ** Valores médios

Fonte: autoria própria

Os resultados indicam um material com menor resistência a tração, flexão e módulo de elasticidade que os materiais rígidos comercializados pela Stratasys, porém, apresenta resistência à tração e dureza Shore A maior que o material tipo borracha do mesmo fabricante.

4.2.7 Verificação da sobreposição de camadas

Para verificação das espessuras de deposição após cura, foram analisados no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), 5 corpos de prova anteriormente utilizados no ensaio de flexão. A Figura 4.8 e a Figura 4.9 apresentam as deposições de camadas da amostra 5 e 9 respectivamente. As imagens foram tomadas diretamente nas superfícies fraturadas dos corpos de prova do ensaio de flexão.

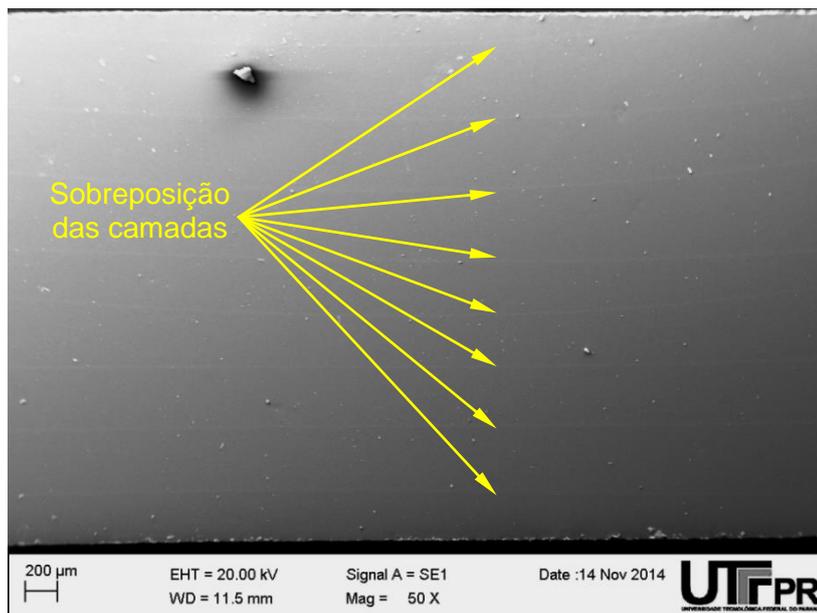


Figura 4.8 – Imagem da amostra 5 – ampliação de 50x
Fonte: Autoria própria

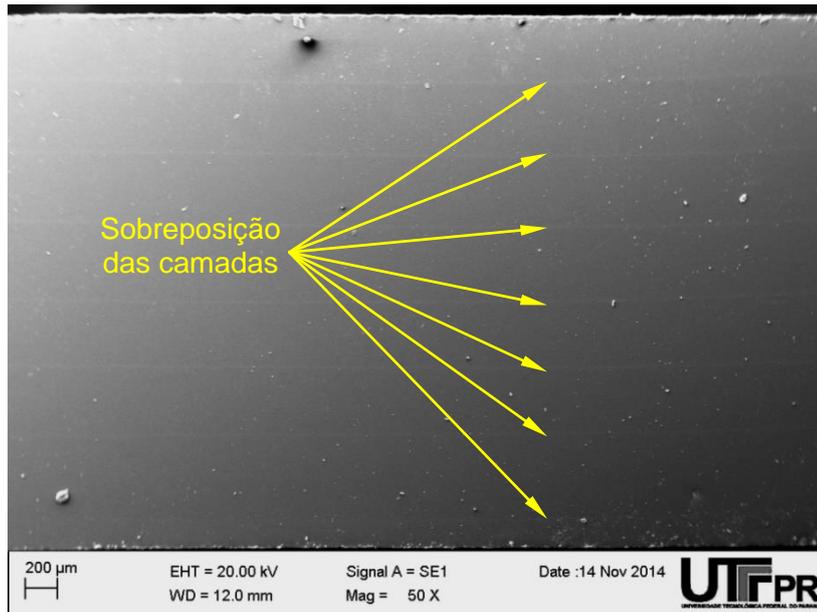


Figura 4.9 – Imagem da amostra 9 – ampliação de 50x
Fonte: Autoria própria

Embora ocorram irregularidades nas deposições devido à maneira com que a regularização das camadas antes da exposição à fonte UV-C foi realizada, ainda é possível verificar que o aquecimento da formulação a 37 °C, antes da deposição, possibilitou uma melhor uniformização de camada (amostra 9) do que a formulação que se encontrava a temperatura ambiente de 24 °C (amostra 5).

Dentre os fatores que contribuíram para a irregularidade na deposição destacam-se: a) a operação manual de nivelamento; b) a viscosidade da formulação; c) a deposição em um molde; e d) a tensão superficial.

A Tabela 4.7 apresenta as medições de espessura realizadas no MEV.

Tabela 4.7 – Medições de espessura de camada

Corpo de prova	Temperatura ambiente [°C]	Número de camadas	Tempo de exposição [segundos]	Temperatura da formulação [°C]	Espessura Média por camada [μm]
5	24	10	159	23	371
6	24	10	158	23	475
7	24	10	158	24	386
8	25	10	158	40	460
9	25	10	158	37	431

Fonte: Autoria própria

No MEV utilizado para a análise, é possível posicionar linhas de referência sobre a imagem para realização das medições. Desta forma, basta selecionar o tipo de medição, inserir as linhas de referência e a medição será realizada automaticamente. A Figura 4.10 apresenta a forma com que a medição das camadas foi realizada.

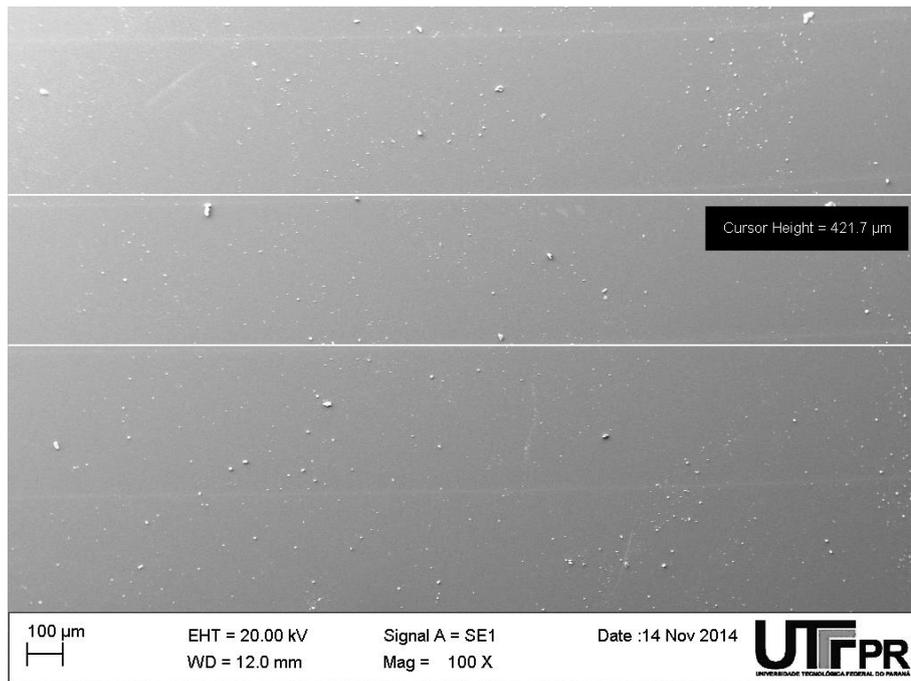


Figura 4.10 – Medição de espessura de camada no MEV – ampliação 100x
Fonte: Autoria própria

Embora não conclusivamente, é possível aproximar os resultados dos efeitos de contração e empenamento, ao citado por Wiedmann, Dusel e Eschl (1995) sobre a influência da solidificação nas propriedades mecânicas e a retração do material. E também referenciar ao trabalho de Chockalingam, Fawahar e Chandrasekhar (2006) onde os autores afirmam que há inevitavelmente o encolhimento e o surgimento de tensões residuais internas que afetam consideravelmente a precisão e qualidade do modelo.

Outro ponto a se destacar é sobreposição entre as camadas. Nas fraturas dos corpos de prova de flexão observados no MEV, não foi possível identificar sinais que revelassem interfaces de camadas sem aderência entre si. A Figura 4.11 apresenta

uma região de sobreposição entre camadas com ampliação de 1.000 vezes e a Figura 4.12 apresenta a mesma região, porém com uma ampliação de 5.000 vezes.

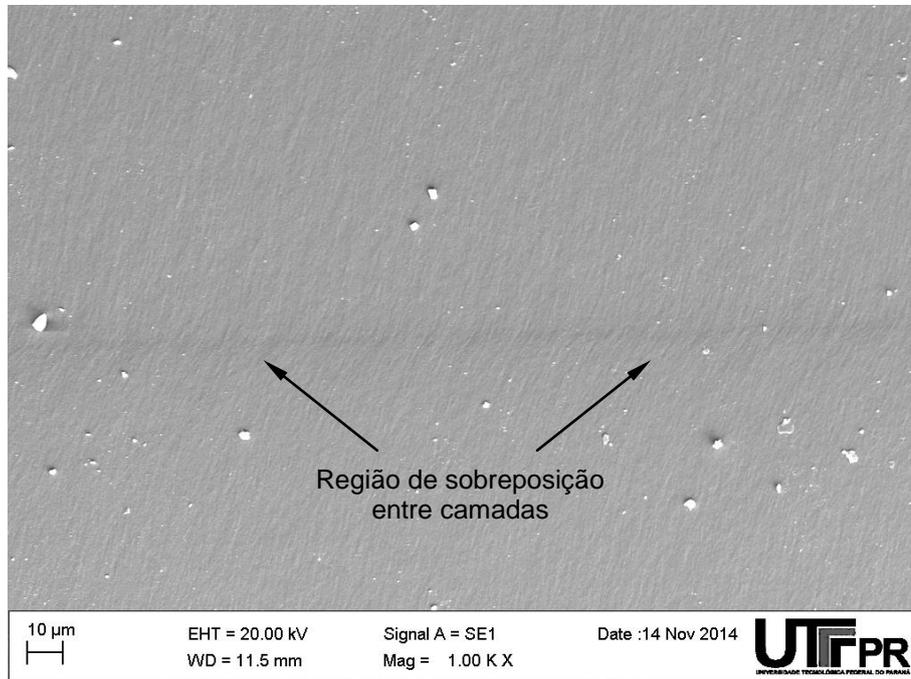


Figura 4.11 – Região de sobreposição entre camadas – MEV – Ampliação 1000 X
Fonte: Autoria própria

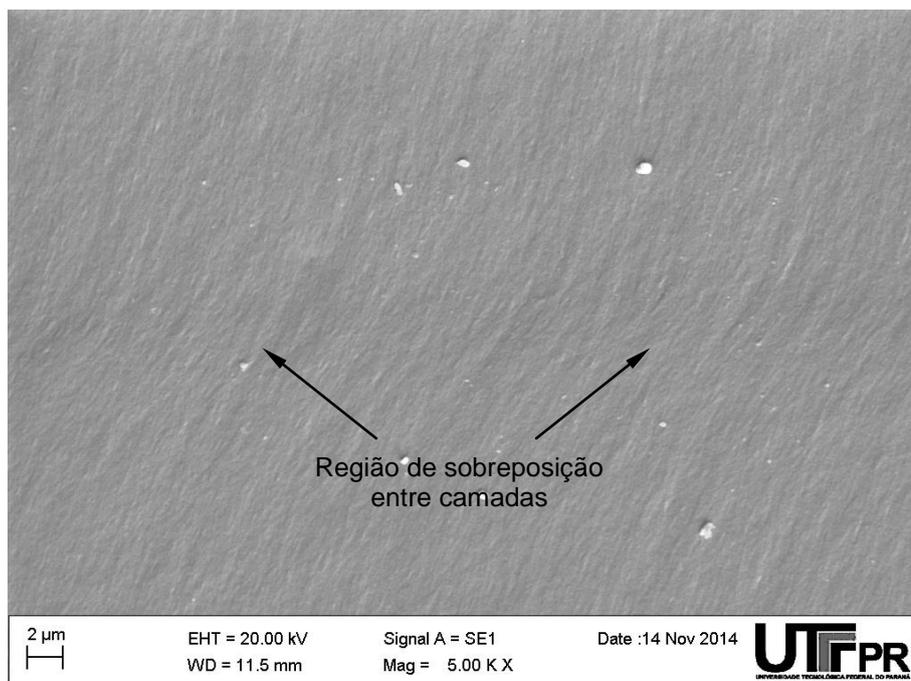


Figura 4.12 - Região de sobreposição entre camadas – MEV – Ampliação 5000 X
Fonte: Autoria própria

4.2.8 Espectrometria no infravermelho

Foram realizadas análises de espectrometria no infravermelho, sendo possível verificar os espectros dos reagentes da formulação que dão origem ao material polimérico na Figura 4.13.

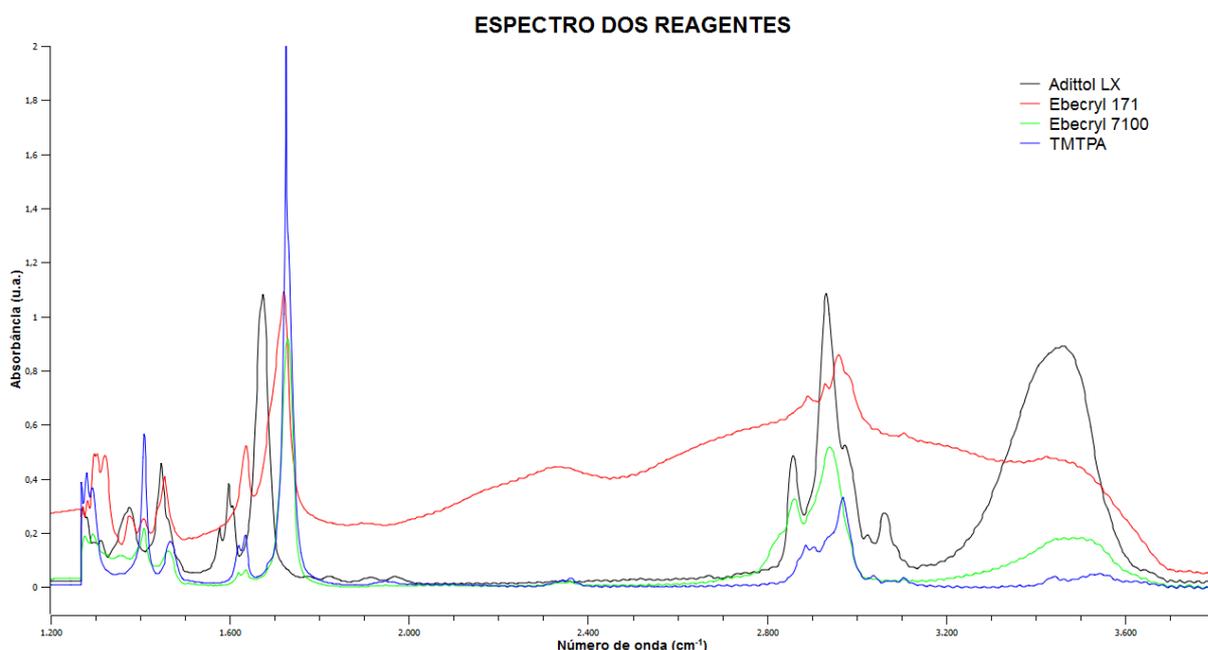


Figura 4.13 – Espectro dos reagentes
Fonte: Autoria própria

Apesar da falta de exatidão no conhecimento de cada um dos reagentes, é possível verificar bandas de absorção notáveis como as que aparecem por volta de 3000 cm^{-1} , indicando a possível presença de CH de alceno. Na região de 3460 cm^{-1} a 3480 cm^{-1} pode-se identificar aminas e amidas e nas proximidades de 1420 cm^{-1} e 1726 cm^{-1} observa-se grupamentos de aldeído e CH_2 adjacente a carbonila.

Na Figura 4.14, observam-se os espectros do material em diferentes estados. Primeiramente é apresentada a formulação (sem exposição à radiação), logo após a polimerização da primeira camada, seguido do espectro da quinta camada depositada consecutivamente e ao final o espectro do resíduo polimérico. Tal resíduo é observado ao final do processo de polimerização, sendo recorrente em todas as amostras polimerizadas utilizadas neste trabalho. Por se tratar de uma

análise qualitativa, não houve o controle preciso de espessura de camada depositada. A premissa da análise era verificar, mediante a comparação com a Figura 4.13, a associação de alguns conjuntos de bandas que, apesar de não coincidentes, apresentam a nítida impressão das associações dos reagentes. Pode-se afirmar que independente do número de camadas, os espectros são os mesmos, ou seja, do ponto de vista químico, as ligações entre as camadas guardam homogeneidade.

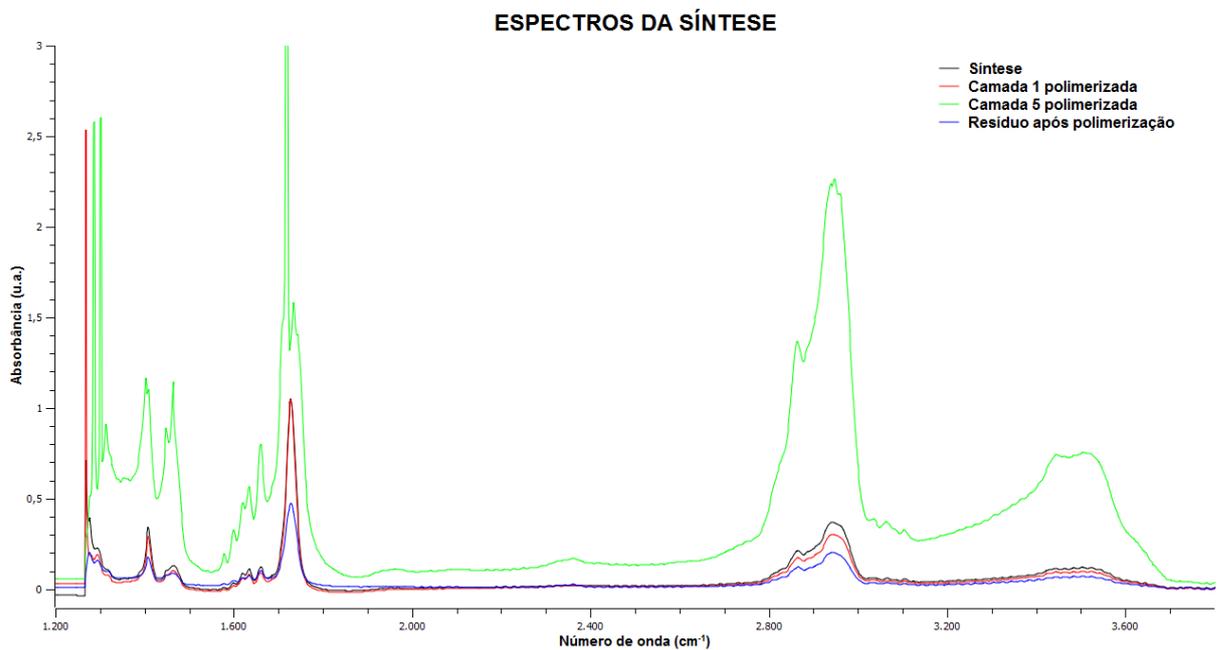


Figura 4.14 – Espectros da formulação
Fonte: Autoria própria

5 CONCLUSÕES

5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As soluções adotadas no desenvolvimento deste trabalho foram satisfatórias com relação à confecção de dispositivos que permitissem a obtenção de uma formulação que atendesse aos requisitos de aplicação em manufatura aditiva (AM) baseada em jateamento de material ou fotopolimerização em cuba.

Desta forma, não houve a preocupação com a degradação gerada pela exposição à fonte UV-C frente à utilização de materiais como o PVC e o XPS. Tendo em vista a baixa produção, tal degradação do aparato experimental não afetaria o resultado final das amostras para os ensaios de caracterização.

Outros pontos a serem destacados dizem respeito à contração e ao empenamento do material curado. Para se obter as amostras utilizadas nos ensaios de caracterização mecânica, os corpos de prova tiveram que passar por um processo de usinagem. Torna-se necessário destinar uma atenção especial no controle da contração e do empenamento durante o processo de polimerização do material.

Amostras que apresentaram defeitos tanto no processo de polimerização quanto no processo de usinagem foram eliminadas, sem que houvesse sua reposição.

5.2 CONCLUSÕES

A formulação desenvolvida apresentou características satisfatórias para aplicação em AM baseada em jateamento de material ou fotopolimerização em cuba, atendendo aos requisitos previamente determinados como desejáveis.

No tocante ao baixo tempo de polimerização, a formulação apresentou a formação de uma camada de 0,5 mm com tempo de exposição à fonte UV-C em torno de 6 segundos, garantindo um tempo apropriado para aplicações em AM.

Com relação ao requisito de baixa viscosidade, a formulação apresentou baixa resistência ao escoamento quando depositada por uma seringa, sendo facilmente nivelada para a obtenção de camadas uniformes.

A aderência entre as camadas foi satisfatória, pois não foram encontradas interfaces que permitissem sua delaminação durante sua fabricação, usinagem e testes de resistência mecânica.

Com relação a estabilidade pós-cura, as amostras apresentaram contração de 0,7%. Embora o conhecimento dos valores de contração permitam o controle dimensional, o fenômeno de empenamento verificado nas amostras dificultam o controle geométrico do produto final. Desta forma, há a necessidade de se avaliar a precisão geométrica do material polimerizado, verificando-se a correlação entre os componentes da formulação e o efeito de empenamento observado.

Apesar de se tratar de uma caracterização preliminar, pode-se verificar que mesmo não apresentando resistência às similares comercialmente disponíveis no mercado, é possível se obter uma geometria definida e com resistência mecânica que permita a avaliação de um protótipo, considerando sua aplicação dentro dos limites estabelecidos pelos ensaios de caracterização realizados.

Destaca-se que a viabilização da formulação utilizada nos ensaios só foi possível pela troca do fotoiniciador HDMAP[®] pelo Adittol LX[®] permitindo a aderência entre as camadas e fornecendo ao material uma resistência mecânica favorável à aplicação em AM.

5.3 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Além da precisão geométrica, outro ponto observado, e que deve ser avaliado com mais minúcia, diz respeito à contração. A análise mais rigorosa deste efeito possibilitará a melhoria na qualidade dimensional do protótipo, sendo possível que, pelos resultados apresentados por autores estudados, uma camada com espessura menor forneça uma melhor qualidade geométrica e dimensional.

Para a utilização em um processo AM baseado em jateamento de material ou fotopolimerização em cuba, deve ser avaliada a viscosidade da formulação para aplicação em cabeçotes de impressoras que utilizam jato de tinta.

Há também a possibilidade de estudo de algumas variáveis do processo que permitem otimizar a utilização da fonte de emissão. Para tanto, é possível utilizar um radiômetro para mensurar a dose de energia total recebida por unidade de área, medida em J/cm^2 ; e a irradiância, ou seja, o número de fótons recebidos por unidade de área, medida em W/cm^2 . Tal estudo permitira um controle mais preciso do tempo de exposição e sua correlação no processo de fotopolimerização.

REFERÊNCIAS

BARBOSA, M. I. R.; COSTA, M. C. B.; BINELIA, A. R. R.; JARDINI, A. L.; REZENDE R. A.; MACIEL, R. **Computational Simulation and Diagnostic Test of Laser Parameters and Nanocomposite Properties for Infrared Laser Stereolithography**. 20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE 20, Elsevier B.V., 2010.

BÁRTOLO, Paulo J. **Materials Processes and Applications**. Chapter 1. Pp. 1-36. Springer, New York, 2011.

BERTSCH, Arnaud; RENAUD, Philippe. **Stereolithography, Materials Processes and Applications**. Chapter 4. Pp. 81-112. Springer, New York, 2011.

BRANDT, C. B. Determinação do espectro de diferentes fontes de luz e fotoiniciadores e seu efeito no grau de conversão de compósitos experimentais contendo diferentes fotoiniciadores. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Odontologia de Piracicaba, São Paulo, 2007.

CALLISTER, William D. **Materials science and engineering, an introduction**. Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons, Inc, 2007.

CAMPOS, Antonio Carlos Slongo. **A importância do fotoiniciador no sistema de formulação de tintas e vernizes curáveis por radiação UV**. RadTech South America, 2005. 13 Pp. Disponível em: <
<http://atbcr.com.br/artigos/fotoiniciadorescurauv.pdf>>. Acesso em: 15, ago, 2014.

CARVALHO, J.; VOLPATO, N. **Prototipagem Rápida – Tecnologias e Aplicações**. Capítulo 1. Pp. 1-15. São Paulo, Blücher, 2007.

CHANG, C.C. **Rapid prototyping fabricated by UV resin spray nozzles**. Rapid Prototyping Journal. Volume 10. Number 2. Pp. 136–145, 2004.

CHANG, Sheng.; ATTINGER, Danniell; CHIANG, Fu-Pen; ZHAO, Yong; PATEL, Ranjana C. **SIEM measurements of ultimate tensile strength and tensile modulus of jetted, UV-cured epoxy resin microsamples**. Rapid Prototyping Journal. Volume 10. Number 3. Pp. 193-199, 2004.

CHOCKALINGAM, K.; JAWAHAR, N.; CHANDRASEKHAR, U. **Influence of layer thickness on mechanical properties in stereolithography.** Rapid Prototyping Journal. Volume 12. Number 2. Pp. 106–113, 2006.

CHOCKALINGAM, K; JAWAHAR, N; CHANDRASEKAR, U; RAMANATHAN, K. N. **Establishment of process model for part strength in stereolithography.** Journal of Materials Processing Technology. Volume 208. Issues 1–3. Pp 348–365, 2008.

COOPER, Kenneth G. **Rapid Prototyping Technology – Selection and Application.** New York, Marcel Dekker, 2001.

CUNICO, Marlon W. M. **Estudo de Viabilidade de Tecnologia de Prototipagem Rápida Baseada em Materiais Fotopoliméricos Extrudados.** 2008. 176 p. Dissertação de Mestrado – UTFPR (Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Curitiba, 2008.

CYTEC Industries Inc. Sítio do fabricante, USA. Disponível em, <<http://www.cytec.com/index.htm>>. Acesso em: 05 dez. 2012

GASPAR, Jorge Manuel Brites. **Estudo da cura e do comportamento reológico de sistemas poliméricos altamente reforçados em estereolitografia.** 136 pp, 2006. master Thesis, Universidade do Minho, Portugal. Disponível em: <https://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/6257/1/Tese_final.pdf> Acesso em: 27 dez. 2014.

GIBSON, Ian; ROSEN, David W.; STUCKER, Brent. **Additive Manufacturing Technologies.** New York, Springer, 2010.

GOMES, Vinicius Tribuzi Rodrigues Pinheiro. **Microfabricação por fotopolimerização via absorção de dois fótons.** Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Carlos, São Carlos, 2009.

JARDINI, A. L. M.; MACIEL, R.; SCARPARO, M. A. F.; ANDRADE, S. R.; MOURA, L. F. M. **Improvement of the spatial resolution of prototypes using infrared laser stereolithography on thermosensitive resins.** Journal of Materials Processing Technology. Volume 172, Issue 1. Pp. 104-109, 2006.

KAI, Chua C.; FAI, Leong K.; Sing, Lim C. **Rapid Prototyping – Principles and Application.** Singapore, World Scientific, 2003.

KULKARNI, Prashant; MARSAN, Anne; DUTTA, Debasish. **A review of process planning techniques in layered manufacturing.** Rapid Prototyping Journal. Volume 6. Pp. 18–35, 2000.

LEE, Kwang-Sup; YANG, Dong-Yol; PARK, Sang Hu; KIM, Ran Hee. **Recent developments in the use of two-photon polymerization in precise 2D and 3D microfabrications.** Polymers for Advanced Technologies Volume 17, Pp. 72-82, 2006.

LOOSE, Kai; NIINO, Toshiki.; NAKAGAWA, Takeo. **Multiple LED photographic curing of models for design verification.** Rapid Prototyping Journal. Volume 5. Number 1. Pp. 6-11, 1999.

LOOSE, Kai; NIINO, Toshiki.; NAKAGAWA, Takeo. **Raster-based exposure in stereolithography.** Rapid Prototyping Journal. Volume 5. Number 3. Pp. 103-111, 1999.

MANO, Eloisa B.; MENDES, Luís C. **Introdução a Polímeros.** São Paulo, Blücher, 1999.

MELCHELS, Ferry P. W.; FEIJEN, Jan; GRIJPMA, Dirk W. **A review on stereolithography and its applications in biomedical engineering.** Biomaterials 31. Pp. 6121-6130, 2010.

MUNHOZ, André L. J.; MACIEL FILHO, Rubens. **Stereolithography - Materials, Processes and Applications.** Capítulo 3. Pp. 57-79. Springer US, 2011.

OBJET GEOMETRIES LTD. **PoliJet Technology.** Disponível em: <http://oldsite.objet.com/Docs/PolyJet_3D%20Printing%20technology_A4_il.pdf>. Acesso em, 30 ago. 2012.

ODIAN, George. **Principles of Polymerization.** Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons, Inc, 2004.

DE PAOLI, Marco-Aurelio. **Degradação e Estabilização de Polímeros.** São Paulo, Artliber, 2008.

REIS, J. H. C. **Novos monômeros obtidos a partir do metacrilato de glicidila, bisfenol A e 4,4'isopropilideno dicicloexanol: síntese, caracterização estrutural e propriedades de compósitos para utilização em resinas de restauração dental.** Tese de doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Norte,

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Natal, RN. 2006.

RODRIGUES, Máira R.; NEUMANN, Miguel G. **Fotopolimerização, princípios e métodos**. Polímeros [online]. Volume.13, Number 4. Pp. 276-286, 2003.

SALMORIA, G. V.; AHRENS, C. H.; BEAL, V. E.; PIRES, A. T. N.; SOLDI, V. **Evaluation of post-curing and laser manufacturing parameters on the properties of SOMOS 7110 photosensitive resin used in stereolithography**. Materials and Design Volume 30. Pp. 758–763, 2008.

SIGMA-ALDRICH. Methyl Methacrylate, 99%. Sigma-Aldrich Co. **Sítio do fabricante**. Brasil. Disponível em, <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/m55909?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em, 10 dez. 2012.

SILVA, Jorge V. L. **Prototipagem Rápida – Tecnologias e Aplicações**. Capítulo 4. Pp. 101-162. São Paulo, Blücher, 2007.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principios de Análisis Instrumental**. McGraw-Hill/Interamericana de España, Madri, 2002.

STRATASYS Ltd. **Polyjet Materials Data Sheet**. Disponível em: <http://www.stratasys.com/~media/Main/Secure</Material%20Specs%20MS/PolyJet-Material-Specs/PolyJet_Materials_Data_Sheet.pdf> Acesso em, 10 nov. 2014.

STUART, B. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. John Wiley & Sons, Ltd, New Jersey, 2004.

VAUPOTIČ, B.; BREZOČNIK, M.; BALIČ. J. **Use of PolyJet technology in manufacture of new product**. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. Volume 18. Issue 1-2. Pp. 319-322, 2006.

VOLPATO, Neri; AHRENS, Carlos H.; FERREIRA, Cristiano V.; PETRUSCH, Günther; CARVALHO, Jonas; SANTOS, Jorge R. L.; SILVA, Jorge V. L. **Prototipagem Rápida – Tecnologias e Aplicações**. São Paulo, Blücher, 2007.

VOLPATO, Neri. **Prototipagem Rápida – Tecnologias e Aplicações**. Capítulo 3. São Paulo, Blücher, Pp. 56–100, 2007.

VOLPATO, Neri; Cunico, Marlon W. M.; Zawadzki, Sonia F. **A feasibility study of a rapid prototyping technology based on a photopolymer.** 20th International Congress of Mechanical Engineering. COBEM, Gramado, RS, Brazil, 2009.

WIEDMANN, B.; DUSEL, K.-H.; ESCHL, J. **Investigation into the influence of material and process on part distortion.** Rapid Prototyping Journal. Volume 1. Number 3. Pp. 17-22, 1995.

Wu, Maoliang; Zhao, Wanhua; Tang, Yiping; Li, Dichen; Lu, Bingheng. **A novel stereolithography technology with conventional UV light.** Rapid Prototyping Journal. Volume 7. Number 5. Pp. 268-274, 2001.

XIE, Ruidong; LI, Dichen; CHAO, Shuaijun. **An inexpensive stereolithography technology with high power UV-LED light.** Rapid Prototyping Journal. Volume 17. Number 6. Pp. 441-450, 2011.

KARALEKAS, D.; RAPTI, D. **Investigations of the processing dependence of SL solidification residual stresses.** Rapid Prototyping Journal. Volume 8. Number 4. Pp. 243-247, 2002.

APÊNDICE A - Especificações dimensionais dos moldes e dispositivos de usinagem

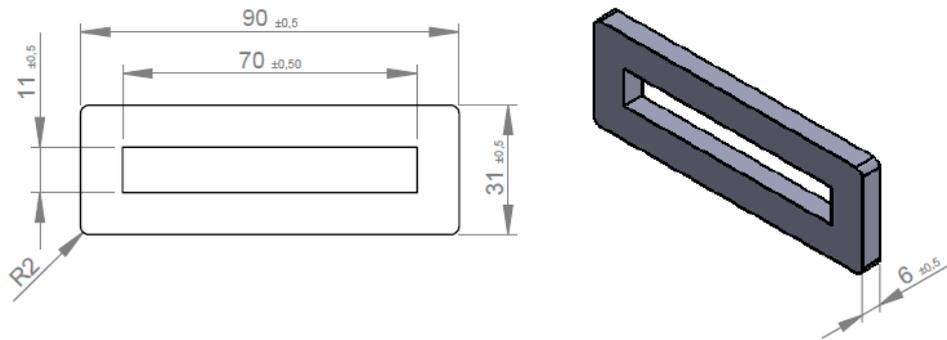


Figura A1 - Molde para confecção dos corpos de prova de tração
 Fonte: Autoria própria

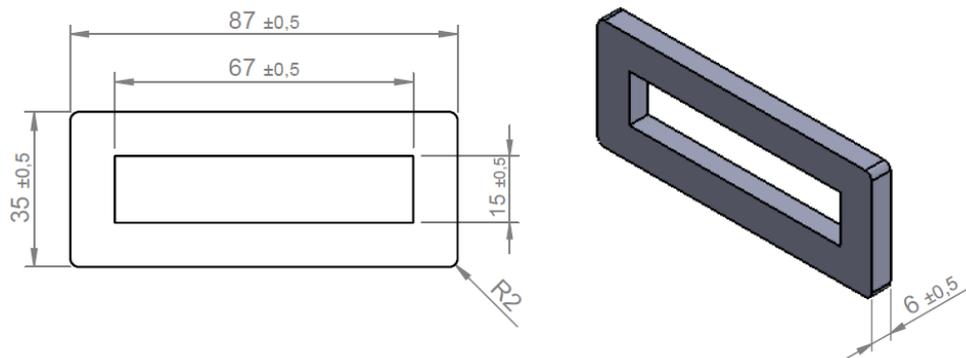


Figura A2 - Molde para confecção dos corpos de prova de flexão
 Fonte: Autoria própria

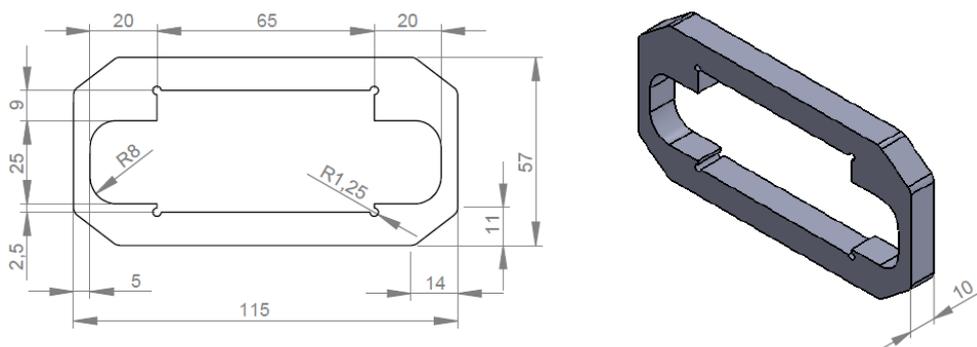


Figura A3 - Dispositivo para usinagem da largura e espessura dos corpos de prova
 Fonte: Autoria própria

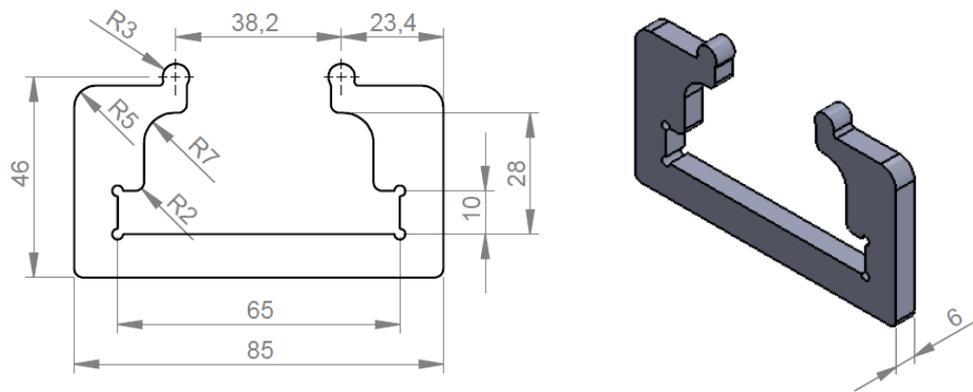


Figura A4 - Dispositivo Móvel para confecção da seção estreita do CP de tração
 Fonte: Autoria própria

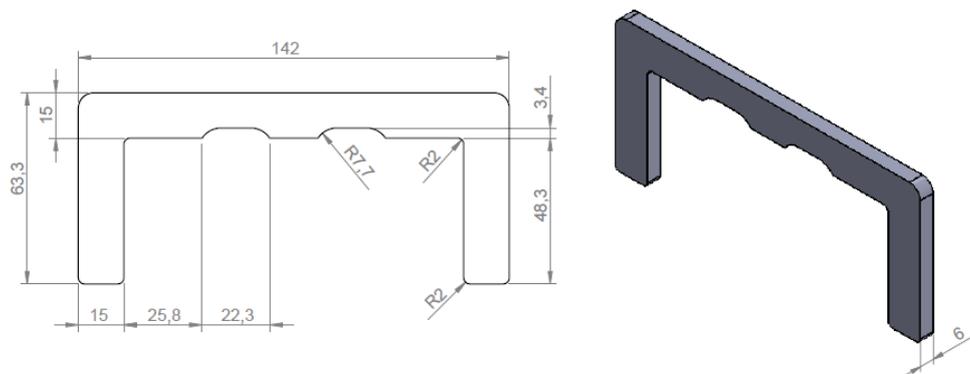


Figura A5 - Dispositivo Fixo para confecção da seção estreita do CP de tração
 Fonte: Autoria própria

APÊNDICE B - Especificações dimensionais dos dispositivos de ensaio

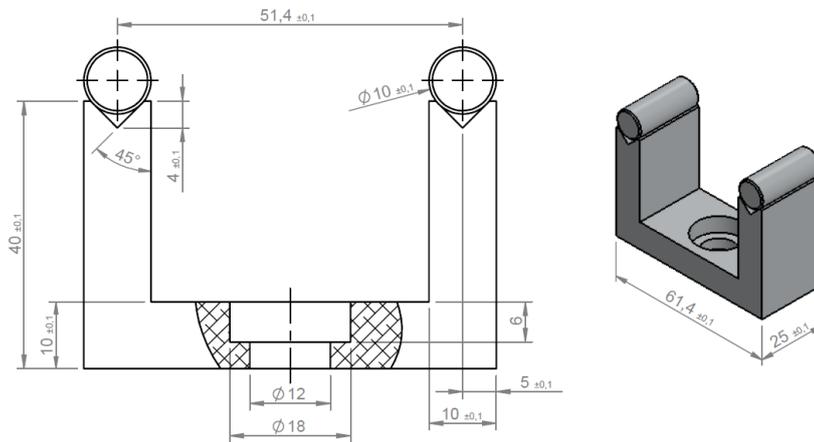


Figura B1 - Dispositivo fixo para ensaio de flexão
Fonte: Autoria própria

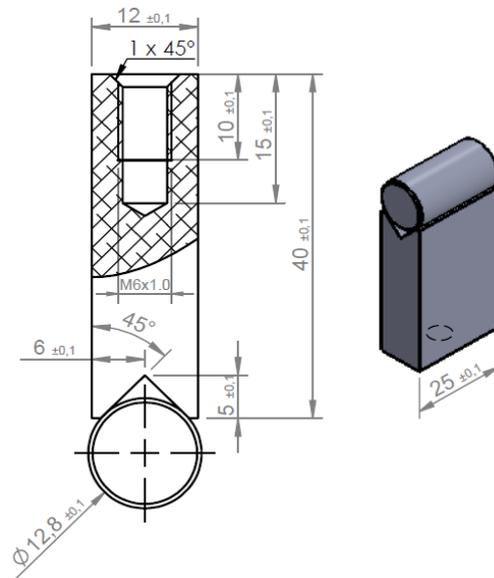


Figura B2 - Dispositivo móvel para ensaio de flexão
Fonte: Autoria própria

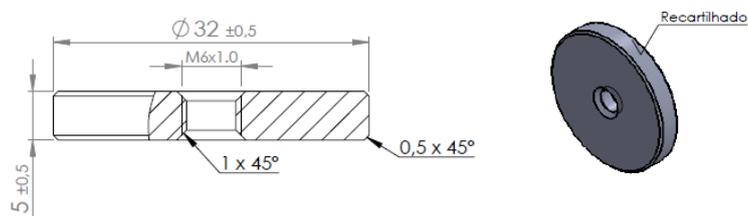


Figura B3 - Posicionador do dispositivo móvel para ensaio de flexão
Fonte: Autoria própria