

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

WILLIAN DE ARAÚJO

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO
FOTOSENSÍVEL DE ACRÍLICO/ARGILA PARA MANUFATURA
ADITIVA

CURITIBA
2016

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO FOTOSENSÍVEL DE ACRÍLICO/ARGILA PARA MANUFATURA ADITIVA

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

Orientador: Prof. Neri Volpato, *Ph.D.*

Coorientador: Prof^a. Juliana Regina Kloss, *Dra.*

**CURITIBA
2016**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

A663pr Araújo, Willian de
2016 Preparação e caracterização do nanocompósito fotossensível
de acrílico/argila para manufatura aditiva / Willian
de Araújo.-- 2016.
129 f.: il.; 30 cm

Texto em português, com resumo em inglês.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica
Federal do Paraná. Programa de pós-graduação em Engenharia
Mecânica e de Materiais, Curitiba, 2016.

1. Engenharia mecânica - Dissertações. 2. Nanocompósitos
(Materiais). 3. Manufatura aditiva. 4. Materiais
fotossensíveis. 5. Argila. I.Volpato, Neri. II.Kloss, Juliana
Regina. III.Universidade Tecnológica Federal do Paraná -
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de
Materiais. IV. Título.

CDD: Ed. 22 -- 620.1

Biblioteca Ecoville da UTFPR, Câmpus Curitiba

TERMO DE APROVAÇÃO

WILLIAN DE ARAÚJO

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO FOTOSSENSÍVEL DE ACRÍLICO/ARGILA 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. Paulo César Borges, Dr.
Coordenador do Programa

Banca Examinadora

Prof. Neri Volpato, Ph.D
UTFPR - orientador

Prof^a. Juliana Regina Kloss, Dr^a.
UTFPR - Coorientador

Prof. Luís Antonio Pinheiro, Dr.
UEPG

Prof. José Aguiomar Foggiatto, Dr.
UTFPR

Dr. Paulo Roberto Vieira da Silva Junior
Allnex Brasil Com. de Prod. Químicos Ltda.

Curitiba, 26 de Agosto de 2016.

DEDICATÓRIA

À minha esposa e a meus pais, pelo amor, respeito, confiança, apoio e admiração, e por estarem presentes todos os dias da minha vida. Sem vocês eu não chegaria tão longe...

E a meu avô (*in memoriam*), homem inspirador de grandes ensinamentos e valores... "Meu neto, estude para você ser melhor do que eu... "

AGRADECIMENTOS

Ao finalizar este ciclo de estudos, agradeço a todos que estiveram ao meu lado.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais da UTFPR e, ao NUFER por acreditar no tema desta pesquisa e apoiar o seu desenvolvimento.

Aos professores orientadores Neri Volpato e Juliana Kloss pela paciência com minhas limitações. Obrigado pelo aprendizado.

Aos professores José A. Foggiatto e Elaine Azevedo pelos questionamentos teóricos e pelas preciosas contribuições na qualificação.

Ao Professor Giuliano Cesar Breda de Souza pelo empréstimo do equipamento de cura e pelas conversas sobre o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Dr. Paulo Roberto Vieira, da empresa Allnex, pelo fornecimento dos reagentes e por disponibilizar o laboratório para realização do teste de viscosidade e pelo uso do radiômetro, além das orientações para o desenvolvimento desta pesquisa. Agradeço também à engenheira química Pamila Heitkoeter de Melo pelo auxílio nos ensaios e pelas orientações.

Aos professores que compõem a banca por aceitarem o convite para apreciação dessa dissertação.

Aos meus colegas Julio, Jeison, Elington e André, que muito auxiliaram nas atividades realizadas nos laboratórios de materiais da Neodent.

Aos colegas e funcionários da Neodent pelo reconhecimento e valorização deste estudo, em especial, à equipe de pesquisa e desenvolvimento.

À minha gerente e amiga Carol, sempre com suas palavras de apoio e carinho. Lembro-me do dia em que entrei no mestrado e, comemorando, ela disse: “O melhor abraço é aquele do fim!”. E este momento chegou!

Ao meu diretor e amigo Alexander pelas conversas técnicas e informais que sempre incentivam a continuidade dos estudos e o aperfeiçoamento profissional.

Às minhas colegas Rubia, Danyelle e Patrícia pela ajuda no desenvolvimento desta pesquisa.

À minha família, irmã e irmão, pelas energias positivas e incentivo.

A todos que contribuíram, direta ou indiretamente para que esta dissertação pudesse ser concluída. A todos aqueles que não falharam em me ajudar e diante dos quais espero nunca falhar.

ARAÚJO, Willian de. **Preparação e Caracterização do Nanocompósito Fotossensível de Acrílico/Argila para Manufatura Aditiva**. 2016. 129f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

RESUMO

O custo elevado na fabricação de peças pela tecnologia da Manufatura Aditiva (AM) impulsionou, nos últimos anos, várias pesquisas visando ao desenvolvimento de novos equipamentos e novos materiais. Neste contexto, uma resina fotossensível, desenvolvida anteriormente com componentes disponíveis no mercado nacional pelo grupo de pesquisa ao qual este trabalho está inserido, apresentou baixas propriedades mecânicas e alta contração do material quando comparada aos materiais disponíveis no mercado. Assim, uma alternativa para melhorar essas propriedades é a obtenção de nanocompósitos. Estes compreendem uma nova classe de materiais, em que substâncias inorgânicas de dimensões nanométricas, tais como argilas e outros argilominerais, são finamente dispersas dentro de uma matriz polimérica. Dessa forma, o presente estudo tem por objetivo preparar e caracterizar um nanocompósito fotossensível de acrílico/argila curado por exposição à radiação UV-C, com propriedades mecânicas de tração, flexão e dureza, e contrações adequadas para aplicação em processo de AM. Para tanto, a formulação original, composta pelos monômeros Trimetilpropano Triacrilato (TMPTA®) e Ácido Metacrilato Modificado (Ebecryl 171®), oligômero Amina Acrilada (Ebecryl 7100®), Co-iniciador Benzofenona 99% (Additol BP®) e o fotoiniciador Additol LX®, foi testada com o acréscimo das argilas Cloisite 20® e a BN-CT nas concentrações de 0,5%, 1,0% e 1,5% (m/m) da massa total. Após o preparo dessas formulações obtidas pela dispersão 1 (agitação magnética) e 2 (agitação magnética e ultrassom), foram preparados corpos de prova pelo princípio de adição sucessiva de camadas pela AM. A caracterização foi realizada através da análise da contração, ensaios de resistência à tração, flexão e dureza, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X(DRX), termogravimetria (TG) e viscosidade. O empenamento do material apresentou uma melhora média de 18,27% com argila Cloisite 20® e de 11,30% com a argila BN-CT. Os resultados dos ensaios de tração, flexão e dureza não apresentaram aumentos significativos nas propriedades mecânicas. O MEV não apresentou nenhuma delaminação entre as camadas após a realização do teste de flexão. A análise de DRX não apresentou pico de difração, sugerindo a formação de nanocompósito com estrutura intercalada e/ou esfoliada para todas as formulações com argila. O ensaio de TG mostrou que a adição de argila nas formulações não apresentou melhoras significativas na estabilidade térmica do nanocompósito. Também a viscosidade não apresentou melhoras à temperatura de 25°C, mas apresentou uma redução significativa da viscosidade a 35°C. Apesar dos resultados não muito promissores em termos de resistência mecânica, as formulações com argila podem ser empregadas na AM, considerando essas limitações.

Palavras Chaves: Manufatura aditiva, Material fotossensível, Nanocompósito, Argila organofílica.

ARAÚJO, Willian de. **Preparation and Characterization of Nanocomposite Photosensitive Acrylic/Clay for Additive Manufacturing**. 2016. 129f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

ABSTRACT

The high cost in manufacturing parts for the of Additive Manufacturing technology (AM) boosted in recent years several studies aiming the development of new equipment and new materials. With this in mind, a photosensitive resin previously developed by the research group to which this work is inserted with components available in the domestic market, presented low mechanical properties and high shrinkage of the material compared to the materials available on the market. One alternative for improving these properties is to obtain nanocomposites. They comprise a new class of materials in which inorganic substances of nanometric dimensions, such as clays and other minerals, are finely dispersed within a polymeric matrix. Thus, this study aims to prepare and characterize a photosensitive acrylic / clay nanocomposite cured by exposure to UV-C radiation, with mechanical properties of tensile, bending and hardness, and shrinkage proper for use in AM process. Therefore, the original formulation, composed of trimethylolpropane triacrylate (TMPTA®) and Acid Methacrylate Modified (Ebecryl 171®) monomers, Amino acrylated (Ebecryl 7100®) oligomer, Co-initiator Benzophenone 99% (Additol BP®) and the photoinitiator Additol LX® was tested with the addition of the clays Cloisite 20® and BN-CT in concentrations of 0.5%, 1.0% and 1.5% (w/w) of total weight. After preparing these formulations, obtained by dispersion 1 (magnetic stirring) and 2 (magnetic stirring and ultrasound), it was prepared specimens by the principle of adding successive layers by AM. The characterization was performed by shrinkage analysis, tensile strength, bending and hardness tests, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TG) and viscosity. The warpage of the material showed an average improvement of 18.27% with the Cloisite 20® clay and 11.30% with the BN-CT clay. The results of the tensile, flexural and hardness testing did not show significant increases in mechanical properties. The SEM showed no delamination between the layers after the bending test was performed. The XRD analysis showed no diffraction peak, suggesting the formation of nanocomposite with intercalated and / or exfoliated structure for all formulations with clay. The TG test showed that the addition of clay in the formulations presented no significant improvements in thermal stability of the nanocomposite. The viscosity showed no improvement at a temperature of 25 °C, but showed a significant reduction in viscosity at 35 °C. Although not very promising results in terms of mechanical strength, the formulations with clay can be used in the AM considering these limitations.

Key Words: Additive manufacturing, Photosensitive material, Nanocomposite, Organophilic clay.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Processo básico das técnicas AM para obtenção de modelos.	21
Figura 2.2- Esquema genérico de funcionamento da estereolitografia.	23
Figura 2.3 - Estereolitografia por projeção de máscara.....	25
Figura 2.4- Tecnologia PolyJet.....	26
Figura 2.5- Orientação dos corpos de provas.	27
Figura 2.6 - Estrutura molecular do TMPTA.....	34
Figura 2.7 – Estrutura do oligômero acrilato convencional bisfenol A diglicidil éter diacrilato.....	35
Figura 2.8 - Espectro de absorção do fotoiniciador Additol LX®.....	36
Figura 2.9 - Representação gráfica da estrutura molecular do co-iniciador.....	37
Figura 2.10 - Diferentes nanopartículas para nanocompósitos.	39
Figura 2.11 - Representação esquemática da parte da estrutura de duas lamelas da Montmorilonita.....	41
Figura 2.12 - Estrutura do sal quaternário de amônio.	42
Figura 2.13 - Representação gráfica da estrutura molecular da Cloisite 20®.....	43
Figura 2.14 - Representação gráfica da estrutura molecular da Cloisite 30B®.....	43
Figura 2.15 - Estrutura química à base de sais amônio quaternários do Cloreto de cetiltrimetil Amônio.	43
Figura 2.16 - Obtenção do nanocompósito com estrutura esfoliado por polimerização <i>in situ</i>	46
Figura 2.17 - Ilustração da morfologia de um material intercalado, esfoliado e compósito.....	47
Figura 2.18 - Microscopia eletrônica de transmissão de PMMA/C20A; (a) sem sonificação e (b) com sonificação.	49
Figura 2.19 - Módulo de armazenamento versus Temperatura: PMMA puro (★); PMMA/nanoargila preparados por: intercalação por solução (▽); intercalação no estado fundido(☆), e polimerização <i>in situ</i> (■).....	50
Figura 2.20 - Influência da argila modificada e argila não modificada na resistência a tração obtida pela cura UV.....	54

Figura 2.21 - Comparação do módulo de Young's das argilas modificadas com TMPTMP e TrPGDA.....	55
Figura 2.22- Micrografias mostrando camadas esfoliadas de silicato / intercalados em diferentes ampliações;(a) 200 nm; (b) 50 nm; e (c) 10 nm.	56
Figura 2.23 - O comportamento dos nanocompósitos curados por UV.	57
Figura 2.24- Comportamento dos sistemas de cura por UV de nanocompósito.	57
Figura 3.1- Agitador Magnético.	65
Figura 3.2– Ultrassom.	66
Figura 3.3 - Direções de inclinação do molde para uniformização das camadas.....	67
Figura 3.4- Molde para obtenção da amostra curada para usinagem dos corpos de provas.	67
Figura 3.5 - Substrato de silicone.....	68
Figura 3.6 - Aparato experimental com fonte UV-C ligada.	69
Figura 3.7 - Comprimento de onda da fonte UV-C.	69
Figura 3.8 - Amostra do material obtido pelo princípio da AM.	70
Figura 3.9- Corpo de prova de tração.	71
Figura 3.10- Corpo de prova de flexão.....	71
Figura 3.11- Corpo de prova de tração após usinagem.	72
Figura 3.12 - Corpo de prova de flexão após usinagem.....	72
Figura 4.1 - Formulação com argila Vulgel CN 45 apresentando corpo de fundo.	76
Figura 4.2 - (a) - Formulação com argila Cloisite 20® e (b) - Com argila BN-CT, sem formação do corpo de fundo.....	77
Figura 4.3 - Empenamento da amostra do material com argila após processo de cura pelos princípios AM.	79
Figura 4.4 – Concentração de resina nas laterais do molde ocorridos para dispersão (1 e 2).....	81
Figura 4.5 - Curva tensão x deformação das amostras C20-1,0-1 para o ensaio de tração.	82
Figura 4.6 - Resultados dos ensaios de tração para as amostras de material sem argila e com as argilas Cloisite 20® e BN-CT, obtida pela dispersão 1 e 2.	83
Figura 4.7 - Curva tensão x deformação das amostras C20-1,0-1 para o ensaio de flexão.....	84
Figura 4.8- Resultados dos ensaios de flexão para as amostras de material sem argila e com as argilas Cloisite 20® e BN-CT, obtida pela dispersão 1 e 2.	84

Figura 4.9 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra sem adição de argila, com ampliação de 24 vezes.	86
Figura 4.10 - (a) - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra C20-0,5-1, (b) - Amostra C20-1,0-1 e (c) Amostra C20-1,5-1, com ampliação de 24 vezes.	87
Figura 4.11 - (a) - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra BN-0,5-1, (b) - Amostra BN-1,0-1 e, (c) Amostra BN-1,5-1, com ampliação de 24 vezes.	88
Figura 4.12 - (a) - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra C20-0,5-2 e (b) - Amostra BN-0,5-2, com ampliação de 24 vezes.	89
Figura 4.13 - (a) - Área analisada por microscopia eletrônica de varredura para amostra C20-0,5-1 com ampliação de 1500 vezes e, (b) - Análise de EDS para a mesma amostra.	90
Figura 4.14 - (a) - Área analisada por microscopia eletrônica de varredura para amostra BN-0,5-1 com ampliação de 1500 vezes e, (b) - Análise de EDS para a mesma amostra.	90
Figura 4.15 - (a) - Difractogramas de Raios X da argila Cloisite 20® pura e suas composições (0,5, 1,0 e 1,5% (m/m), dispersão 1 e a formulação sem argila, (b) - Argila Cloisite 20® pura e composição 0,5% (m/m), dispersão 2 e sem argila, (c) - Argila BN-CT pura e suas composições (0,5, 1,0 e 1,5% (m/m), dispersão 1 e sem argila, (d) - BN-CT pura e 0,5% (m/m), dispersão 2 e sem argila, no intervalo de varredura de 3,5 a 50° em 2 θ	93
Figura 4.16 - (a) - Curva termogravimétrica e a curva da derivada da formulação sem adição de argila, (b) - com argila C20-0,5-1, (c) - com argila BN-0,5-1, (d) - com argila C20-0,5-2 e, (e) - com argila BN-0,5-2	97

LISTA DE TABELA

Tabela 2.1- Resultados dos ensaios de tração e dureza para diferentes orientações..	27
Tabela 2.2 – Composição aproximada das resinas da série Somos®7110 conforme fornecedor.	29
Tabela 2.3– Composição das resinas FullCure® 720, FullCure® 970 (TangoBlank) e FullCure® 870 (VeroBlack) conforme fornecedor.	30
Tabela 2.4 - Materiais e parâmetros para estudos de fotocura de Cunico (2008).	31
Tabela 2.5– Viscosidade das resinas comerciais da empresa 3D Systems utilizadas para tecnologia de estereolitografia a temperatura de 30°C.	32
Tabela 2.6- Os valores de resistência à tração, deformação na ruptura e módulo de elasticidade para PMMA puro e nanocompósitos PMMA/MMT investigado.	51
Tabela 3.1– Materiais da formulação S24.	59
Tabela 3.2- Formulações utilizadas para cada teste de dispersão.	61
Tabela 3.3- Formulações com argila obtidas pelo método de dispersão 1.	63
Tabela 3.4 - Formulações obtidas pela dispersão 2.	64
Tabela 4.1- Composição química das argilas Cloisite 20® e BN-CT (Em Porcentagens).	77
Tabela 4.2 -Valores da flecha das amostras do material sem argila e com argila Cloisite 20® e BN-CT, obtidas pela dispersão 1 e 2.	79
Tabela 4.3 - Contração do comprimento das amostras do material sem argila e com argila Cloisite 20® e BN-CT, obtidas pela dispersão 1 e 2.	80
Tabela 4.4 - Contração na porção central das amostras do material sem argila e com argila Cloisite 20® e BN-CT, obtidas pela dispersão 1 e 2.	81
Tabela 4.5 - Resultados do ensaio de dureza Shore A para formulação sem argila e das formulações com as respectivas concentrações de argila Cloisite 20® e BN-CT obtidas pela dispersão 1 e 2.	86
Tabela 4.6 - Mensuração da espessura média da camada de cada corpo de prova de flexão para cada formulação obtida pela dispersão 1 e 2.	91
Tabela 4.7 -Estágios de degradação das formulações com Cloisite 20® 0,5% (m/m) e BN-CT 0,5% (m/m) obtidas pela dispersão 1 e 2.	97

Tabela 4.8 – Viscosidade da formulação sem argila e das formulações com C20-0.5-1 e BN-0,5-1 a temperatura de 25°C e 35°C..... 100

LISTA DE ACRÔNICAS E SIGLAS

3DP - Impressão 3D.

AM - Manufatura Aditiva.

ASTM - *American Society for Testing and Materials*.

cP - Centipoises.

DAQBI - Departamento Acadêmico de Química e Biologia.

DRX - Difração de Raios X.

DTG - Derivada da massa em função da temperatura.

EBM - Fusão por feixe de elétron.

EDS - Espectroscopia por energia dispersa de raios X

FDM - Modelagem por fusão e deposição.

FRX - Espectrometria de fluorescência de raios X.

LaMaPo - Laboratório de Materiais Poliméricos.

LOM - Manufatura laminar de objetos.

MMA - Metacrilato de metila.

MMT - Montmorilonita.

NUFER - Núcleo de Prototipagem e Ferramental.

PF - Perda ao fogo.

PMMA - Poli(metacrilato de metila).

PVC – Poli(cloreto de vinila).

SL - Esteriolitografia.

SLS - Sinterização seletiva a laser.

TG - Termogravimetria.

TGA - Análise por termogravimétrica.

Td - Temperatura de degradação.

TMPTA - Triacrilato Trimetilolpropano.

UTFPR - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

UV - Ultravioleta.

XPS - Poliestireno extrudado.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.2 APRESENTAÇÃO DO PROBLEMA.....	16
1.3 OBJETIVOS	17
1.3.1 Objetivo geral	17
1.3.2 Objetivos específicos.....	17
1.4 JUSTIFICATIVA	18
1.5 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	18
2 MANUFATURA ADITIVA UTILIZANDO RESINA FOTOSSENSÍVEL.....	20
2.1 DEFINIÇÃO DE MANUFATURA ADITIVA	20
2.2 CLASSIFICAÇÃO DOS PROCESSOS DE AM	21
2.3 TECNOLOGIAS À BASE DE RESINAS FOTOPOLIMERIZÁVEIS	22
2.3.1 Estereolitografia (SL).....	22
2.3.2 Estereolitografia por projeção de máscara.	24
2.3.3 Tecnologia PolyJet	25
2.3.4 Materiais utilizados nas tecnologias de fotopolimerização	28
2.4 COMPONENTES DOS POLÍMEROS FOTOSSENSÍVEIS	33
2.4.1 Monômero	33
2.4.2 Oligômero.....	34
2.4.3 Fotoiniciadores	35
2.4.4 Co-iniciador	36
2.5 POLIMERIZAÇÃO FOTOINICIADA	37
2.6. NANOCOMPÓSITOS.....	38
2.7 NANOCOMPÓSITOS POLÍMERO/ARGILA.....	40
2.7.1 Método de obtenção de Nanocompósitos	45
2.8 NANOCOMPÓSITO POLÍMERO ACRÍLICO/ARGILA NÃO OBTIDOS POR FOTOPOLIMERIZAÇÃO.....	48
2.9 NANOCOMPÓSITOS FOTOPOLIMÉRICOS NÃO OBTIDOS PELOS PRINCÍPIOS AM	52
2.10 CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO	58
3 MATERIAIS E MÉTODOS	59

3.1 MATERIAIS	59
3.2 DEFINIÇÃO DA ARGILA.....	60
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS	62
3.4 DEFINIÇÃO E PREPARO DAS FORMULAÇÕES	63
3.5 PREPARO DA AMOSTRA DO MATERIAL PELO PRINCÍPIO DA AM	66
3.6 CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES	70
3.6.1 Mensuração do empenamento e contração das amostras de material	70
3.6.2 Ensaio mecânico de tração, flexão e dureza.	71
3.6.3 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV).....	73
3.6.4 Difração de Raios X (DRX).....	74
3.6.5 Termogravimetria (TG).....	74
3.6.6 Viscosidade	74
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
4.1 DEFINIÇÃO DA ARGILA.....	76
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS	77
4.3 PREPARO DA AMOSTRA DO MATERIAL PELO PRINCÍPIO DA AM	78
4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES	78
4.4.1 Resultados do empenamento e contração	78
4.4.2 Ensaio de Tração	82
4.4.3 Ensaio de Flexão.....	84
4.4.4 Ensaio de Dureza.....	85
4.4.5 Verificação da adesão e espessura de camadas realizada por MEV	86
4.4.6 Difração de Raios X (DRX).....	92
4.4.7 Termogravimetria (TG).....	95
4.4.8 Viscosidade	99
5 CONCLUSÃO	101
5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS	101
5.2 CONCLUSÃO SOBRE O TRABALHO	101
5.3 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	102
REFERÊNCIAS.....	104
APÊNDICE.....	114

1 INTRODUÇÃO

Diante da competitividade do mercado, tem se tornado essencial à sobrevivência das empresas o desenvolvimento rápido de produtos diferenciados. Garantir que este desenvolvimento possa alcançar uma rápida concepção, com alta qualidade, baixo custo ou com característica técnica e/ou tecnologia inovadora, é essencial para se obter êxito no processo (ROZENFELD *et al.*, 2006).

As tecnologias de Manufatura Aditiva (AM) ganharam destaque nesse processo. Existem várias tecnologias disponíveis no mercado, entre as quais se pode citar a estereolitografia (SL); modelagem por fusão e deposição (FDM); sinterização seletiva a laser (SLS); manufatura laminar de objetos (LOM); Polyjet e fusão por feixe de elétron (EBM). Estas tecnologias vêm emergindo desde a década de 1980, trazendo contribuições importantes que vão desde a participação durante o desenvolvimento de novos produtos, até um novo processo para produção (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2010).

Dentre essas tecnologias, a estereolitografia e a Polyjet estão relacionadas ao princípio da fotopolimerização. A fotopolimerização consiste em realizar a cura ou polimerização de uma resina líquida fotossensível, que se encontra em uma cuba ou que foi jateada sobre uma plataforma, através de uma fonte de radiação ultravioleta (UV), que pode ser uma lâmpada ou um feixe de laser (VOLPATO *et al.*, 2007).

A fotopolimerização tem se tornado uma área de grande interesse, pois possibilita formulações com diferentes componentes, bem como materiais compósitos ou nanocompósitos. Souza (2014) descreve que uma das fases mais importantes de desenvolvimento da tecnologia de AM é a caracterização dos materiais utilizados.

Pesquisas na área de fotopolimerização foram realizadas no Núcleo de Prototipagem e Ferramental (NUFER) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), como a de Cunico (2008), que apresentou o desenvolvimento de um material fotossensível. Neste, foram demonstrados o comportamento de filamentos de dois materiais depositados, a interação entre os filamentos e a viabilidade funcional do processo. Já Souza (2014) apresentou o comportamento das propriedades mecânicas (tração, flexão, dureza e contração) de uma resina fotossensível à base de monômeros acrílicos TMPTA® e Ebecryl 171®, utilizando

uma lâmpada UV-C para processo de cura. O material obtido teve baixa resistência mecânica e alta contração, quando comparado com os materiais disponíveis no mercado.

Como alternativa para melhorar as propriedades mecânicas dessas resinas, têm-se os nanocompósitos de polímero/argila.

Atualmente as principais pesquisas e aplicações comerciais de nanocompósitos estão na área automobilística e de embalagem. No primeiro caso, o enfoque é na alteração das propriedades mecânicas, sem comprometimento de custo, permitindo a redução de peso do produto. Na área de embalagens, principalmente para alimentos, o principal motivo é melhorar a barreira ao oxigênio e ao vapor d'água (SILVA, 2012; MORITA, 2014).

Os nanocompósitos podem ser processados por meio de técnicas como: extrusão, injeção, vazamento, polimerização por radiação UV (lâmpada ou laser) (GIANNELIS, 1998; VALANDRO, 2013; CUNICO, 2013). O preparo de nanocompósitos poliméricos permite, em muitos casos, encontrar um ajuste entre baixo custo devido à utilização de menor quantidade de carga e a um elevado nível de desempenho, que pode resultar da sinergia entre os componentes (ESTEVES, BARROS, TRINDADE, 2004).

1.2 APRESENTAÇÃO DO PROBLEMA

Souza (2014) desenvolveu e caracterizou uma resina fotossensível à base de monômeros acrílicos, porém obteve baixa resistência mecânica quando comparada com as resinas disponíveis no mercado. Isso possibilita a continuidade da pesquisa, uma vez que a resistência mecânica é fundamental para futuros modelos manufaturados pelo processo de fotopolimerização, além do aprimoramento nas pesquisas sobre essa temática.

Uma possibilidade de melhorar a resina fotossensível desenvolvida por Souza (2014) é através do acréscimo de argila, obtendo-se um nanocompósito. Este deve atuar como reforço na matriz polimérica, permitindo reavaliar as propriedades mecânicas e a contração do material. Adicionalmente, abre-se a oportunidade de aprofundar os conhecimentos referentes ao processo de cura por radiação UV e o

comportamento de um material nanocompósito polímero/argila obtido pelo princípio da AM.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo geral

Preparar e caracterizar um nanocompósito fotossensível de acrílico/argila curado por exposição à radiação UV-C, com propriedades mecânicas de tração, flexão e dureza, e contrações adequadas visando aplicação em processo de AM.

1.3.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos para o desenvolvimento deste trabalho contemplam:

- Selecionar diferentes argilas e verificar qual, ou quais, apresentam melhor dispersão na resina S24 (TMPTA®, Ebecryl 7100®), de Souza (2014), seja no monômero antes da mistura ou na formulação completa;
- Caracterização das argilas selecionadas por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX);
- Preparar amostras de material com a formulação S24 pelo princípio da AM, ou seja, adição de material em camadas sucessivas, com argilas, que apresentaram a melhor dispersão nas concentrações 0,5%, 1,0% e 1,5% (m/m);
- Avaliar, nas composições preparadas, as propriedades mecânicas por meio dos ensaios de tração, flexão e dureza, e a contração do material;
- Avaliar a deposição das camadas e a interação entre camadas por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Caracterizar todas as formulações por Difração de Raios X (DRX);

- Caracterizar as formulações selecionadas por meio das técnicas de análise por termogravimetria (TG) e análise da viscosidade.

1.4 JUSTIFICATIVA

O desenvolvimento de um material fotossensível nacional pode viabilizar a redução dos custos quando comparado com as resinas importadas, fato que proporciona uma oportunidade para novas pesquisas e desenvolvimento nessa área. Isso possibilita atrair a atenção do mercado brasileiro para a AM, permitindo disseminar essa tecnologia para pequenas empresas e usuários autônomos, como também o desenvolvimento de equipamentos com baixo custo, como já ocorre para outras tecnologias de AM que não utilizam o princípio da fotopolimerização.

Outra perspectiva é a ampliação do conhecimento científico na área de nanocompósitos polímero/argila, como mais um material fotossensível para aplicação em tecnologia de AM, uma vez que durante o levantamento bibliográfico não foi possível identificar trabalhos que abordassem o estudo em questão. No levantamento realizado foram identificadas apenas pesquisas de nanocompósitos polímero/argila obtidos pelo processo de fotopolimerização em uma única camada.

A melhoria da resina fotossensível à base de acrílico, desenvolvida pelo NUFER a partir da adição de argila, permitirá aplicações desse material no processo de AM por fotopolimerização.

1.5 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

O trabalho está organizado em 5 capítulos, sendo que o Capítulo I apresenta a identificação da oportunidade de pesquisa, a definição dos objetivos e a justificativa. O Capítulo II traz a revisão bibliográfica da AM e os principais processos que envolvem o material fotossensível, bem como os materiais utilizados e conceitos de nanocompósitos de polímero/argila. O Capítulo III apresenta os materiais e

métodos. O Capítulo IV contém os resultados e discussões e o Capítulo V, as considerações finais e conclusões.

2 MANUFATURA ADITIVA UTILIZANDO RESINA FOTOSSENSÍVEL

Este capítulo apresenta os conceitos de Manufatura Aditiva (AM), em especial, aqueles associados aos processos baseados em fotopolimerização. São descritos os conceitos de materiais fotossensíveis e a caracterização dos reagentes que compõem essa resina, os nanocompósitos de polímero/argila de interesse no trabalho, bem como os trabalhos de pesquisa relevantes na área.

2.1 DEFINIÇÃO DE MANUFATURA ADITIVA

A ISO/ASTM 52900:2015(E) definiu a AM como um processo “[...] de unir materiais para fazer objetos a partir de dados do modelo 3D, geralmente camada sob camada, ao contrário da fabricação subtrativa”. A AM também pode ser definida como um conjunto de tecnologias que utilizam o princípio de sobreposição de camadas de um determinado material, a partir das informações matemáticas de um modelo gerado em sistema CAD, de forma a compor o produto final, segundo as necessidades de uso e aplicação (CHUA *et al.*, 1997; VOLPATO *et al.*, 2007; GRIMM, 2004).

A AM permite a fabricação de uma peça a partir de um modelo virtual, em apenas uma etapa contínua durante a fabricação. Isso permite agilidade na obtenção do modelo físico, sem que haja a necessidade do operador durante a construção do modelo, tornando-se uma vantagem desse processo (GRIMM, 2004; VOLPATO *et al.*, 2007). Para Ma, But e He (2004) a AM também oferece uma série de vantagens competitivas sobre os processos de fabricação tradicionais, pois o princípio da manufatura por camada permite grande liberdade geométrica. Peças que dificilmente seriam fabricadas por outro processo, bem como a independência de dispositivos de fixação, pois a própria tecnologia gera estruturas que garantem a fixação e estabilidade da peça que está sendo fabricada (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2010).

Dessa forma, todas as técnicas de AM adotam uma abordagem básica que pode ser representada pela Figura 2.1.

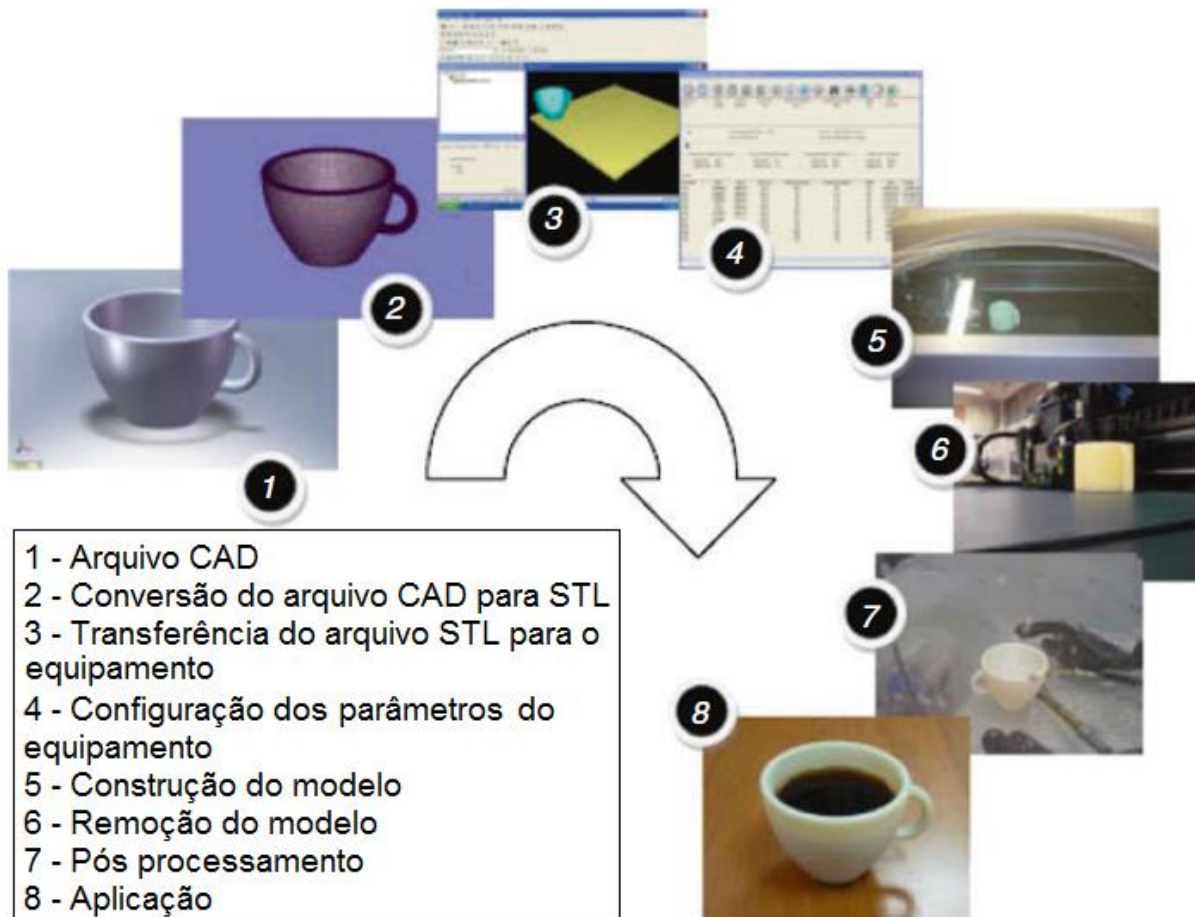


Figura 2.1 - Processo básico das técnicas AM para obtenção de modelos.
 Fonte: Adaptado de Gibson, Rosen e Stucker (2010)

2.2 CLASSIFICAÇÃO DOS PROCESSOS DE AM

Segundo Wohlers (2012), em 2012 existiam em torno de 31 fabricantes de equipamentos de AM, sendo que alguns deles comercializavam mais de um tipo de equipamento. Já em 2015, esse número subiu para 49 fabricantes que estão produzindo e vendendo equipamentos de classe industrial (WOHLERS, 2015).

A norma ISO/ASTM 52900:2015(E) realizou a classificação dos processos de AM, como:

a) Jateamento de aglutinante: um fluido aglutinante é jateado sobre um leito de material em pó, provocando a união das partículas, por exemplo, a Impressão Tridimensional (3DP).

b) Deposição com Energia Direcionada: a concentração de energia térmica é responsável pela fusão do material que vai sendo depositado, por exemplo, Fabricação na Forma Final a Laser (LENS).

c) Extrusão de material: o material é depositado por um bico extrusor, por exemplo, a Modelagem por Fusão e Deposição (FDM).

d) Jateamento de material: o material da peça é depositado em pequenas gotas, por exemplo, a PolyJet.

e) Fusão de leito de pó: o material em pó é fundido seletivamente por energia térmica, por exemplo, a Sinterização Seletiva a Laser (SLS).

f) Adição de Lâminas: o material na forma de lâminas é colado para se obter um objeto, por exemplo, a Manufatura Laminar de Objetos (LOM).

g) Fotopolimerização em cuba: o material fotossensível líquido, disponível em uma cuba, é curado por luz, por exemplo, a Estereolitografia (SL).

2.3 TECNOLOGIAS À BASE DE RESINAS FOTOPOLIMERIZÁVEIS

As tecnologias de AM baseadas em materiais fotopolimerizáveis, normalmente são à base de acrilatos e epóxios. A cura destes materiais ainda no estado líquido ocorre por meio de radiação ou laser. Entre as tecnologias de fotopolimerização, as mais conhecidas e expressivas dessa classe, estão a estereolitografia, fotopolimerização por projeção de luz (com o uso de máscara ou não) e a PolyJet (COOPER, 2001; GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2010).

2.3.1 Estereolitografia (SL)

A SL é uma das tecnologias de AM mais difundidas, sendo a precursora de todas as tecnologias baseadas em resinas fotopolimerizáveis, tendo sua comercialização realizada pela 3D Systems (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2010).

Esse processo se baseia no princípio da polimerização de uma resina fotossensível (acrílico, epóxi ou vinil) composta de monômeros, fotoiniciadores e aditivos, por meio de um feixe de laser UV, com comprimento de onda específico que se desloca ao longo do eixo X e Y (COOPER, 2001; GIBSON *et al.*, 2006; VOLPATO *et al.*, 2007).

O feixe de laser incide sobre uma plataforma imersa em um recipiente de resina a fim de construir a camada previamente calculada computacionalmente. Após a construção da camada, a plataforma se desloca no eixo Z com o objetivo de iniciar a construção da nova camada. Esse processo se repete até a finalização da peça, quando é levantada a plataforma, permitindo escorrer a resina não polimerizada, como ilustrado na Figura 2.2 (COOPER, 2001; BADOTTI, 2003; GIBSON *et al.*, 2006; VOLPATO *et al.*, 2007).

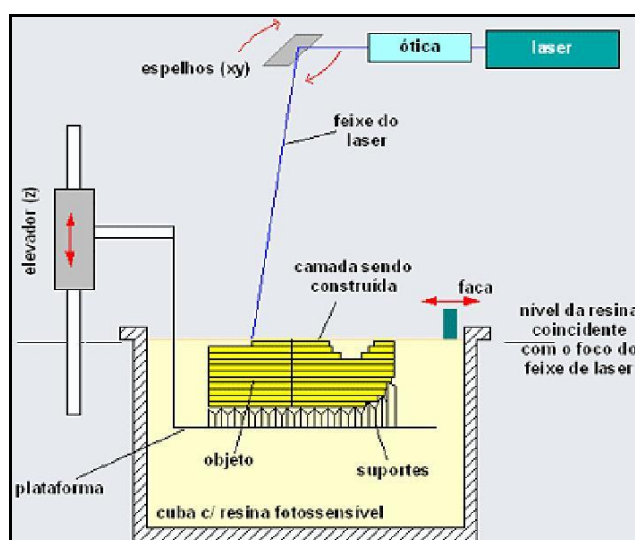


Figura 2.2 - Esquema genérico de funcionamento da estereolitografia.
Fonte: Almeida (2007)

Estruturas de suportes são necessárias nessa tecnologia para apoiar ou sustentar regiões suspensas da peça. Depois que o suporte é retirado, o modelo é introduzido num forno de radiação UV para ser submetido a uma cura completa, pois o grau de polimerização da peça recém-fabricada é de 80 a 90%, o que permite o aumento da resistência mecânica. Em caso de necessidade, um acabamento superficial é realizado manualmente para melhorar o aspecto superficial do produto (GRIMM, 2005; GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2010).

Vários tipos de radiação podem ser utilizados para curar fotopolímeros comerciais como: raios gama, raios X, feixes de elétrons, raios UV e luz visível

convencional. Mas no processo SL, radiação UV e/ou luz visível são comumente mais utilizadas (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2010).

De acordo com Volpato *et al.* (2007), o laser utilizado nos equipamentos de SL é do tipo Hélio-Cádmio (He - Cd) com potência que pode variar de 6 mW até 12 mW. O comprimento de onda é de 325 nm. Pode-se também utilizar o laser de Nd: YVO4 no estado sólido, com potência que pode variar de 100 mW a 800 mW e comprimento de onda de 354,7 nm. Seu diâmetro está em torno de 0,25 mm, porém para aplicações que requerem alta resolução, esse diâmetro pode ser reduzido para 0,075 mm (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2010).

Atualmente são encontrados valores de resolução de camada de até 50 μm , sendo que para precisão de varredura no plano (X-Y), pode alcançar 25 μm ; enquanto a resistência mecânica obtém valores de tensão de escoamento entre 28 a 78 MPa, proporcionando uma boa resistência aos modelos e/ou produtos fabricados por este processo (BÁRTOLO; GIBSON, 2011; GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2010).

2.3.2 Estereolitografia por projeção de máscara.

A estereolitografia por projeção de máscara teve seu desenvolvimento no início de 1990 por pesquisadores que queriam desenvolver equipamentos especiais para SL com a finalidade de acondicionar peças em micro escala (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2010).

Para a construção de cada camada é incidida luz UV através de uma máscara sob um recipiente preenchido de resina foto curável. Essa máscara permite somente a passagem de luminosidade no formato da camada, conseqüentemente permitindo a polimerização de material no formato da camada. Em seguida, uma plataforma de sustentação do material se desloca no sentido vertical (eixo z), permitindo a construção da nova camada. Esse processo se repete até a finalização da peça, quando é realizado pós-processamento (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2010; CUNICO, 2013).

O funcionamento desse processo se destaca dos demais em função do modo de criação, visto que a camada é gerada em passo único, permitindo assim a redução do tempo de construção da peça e o aumento da homogeneidade (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2010; CUNICO, 2013).

Cunico (2013) destaca que as propriedades mecânicas das peças fabricadas por esse processo e os valores de tensão de escoamento podem chegar a 57 MPa. A empresa EnvisionTEC teve o lançamento de seus produtos a partir de 2003, enquanto a 3D System, somente em 2008, com o equipamento V-Flash.

A Figura 2.3 apresenta um esquema para a estereolitografia por projeção de máscara.

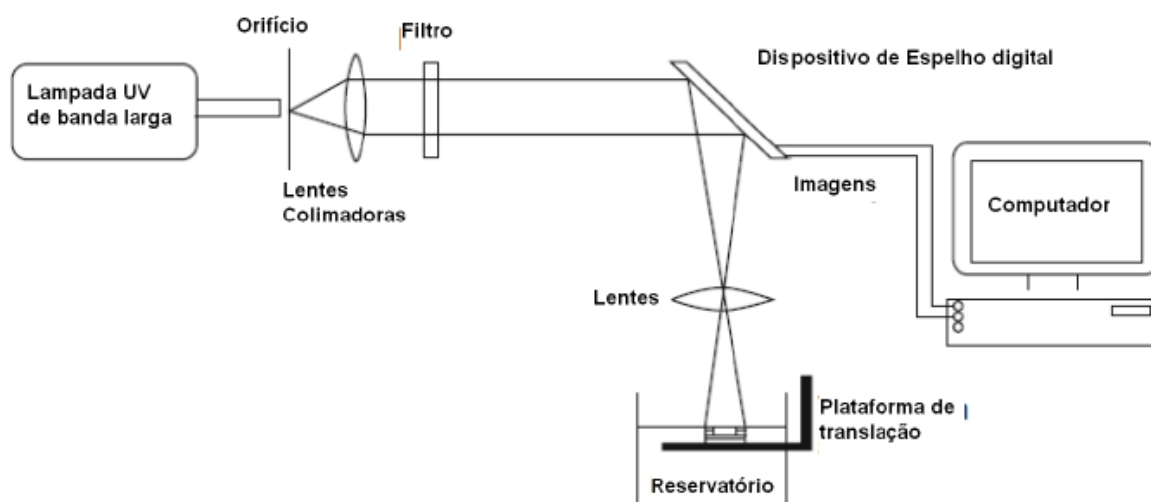


Figura 2.3 - Estereolitografia por projeção de máscara
 Fonte: Adaptado de Gibson, Rosen e Stucker (2010)

2.3.3 Tecnologia PolyJet

A Tecnologia PolyJet tem como princípio o jateamento de resina em pequenas gotas sobre uma bandeja, sendo que imediatamente após a deposição, a resina é curada por lâmpadas UV, proporcionando assim a confecção de peças em 3D (ALMEIDA, 2007). A tecnologia PolyJet foi desenvolvida pela empresa israelense Objet Geometries, no início do ano 2000, hoje incorporada à empresa americana Stratasys (SOUZA, 2014).

O equipamento da Objet possibilita obter camada de 16 μm e/ou 32 μm e utiliza dois tipos de fotopolímeros, sendo um para construção definitiva do modelo e outro para suporte, sendo removido após a confecção da peça, conforme ilustra a Figura 2.4 (ALMEIDA, 2007).

Os modelos são completamente curados durante o processo de fabricação e, após a finalização, devem passar por um pós-processamento de remoção da resina de suporte, que é através de um jato d'água (STRATASYS, 2015).

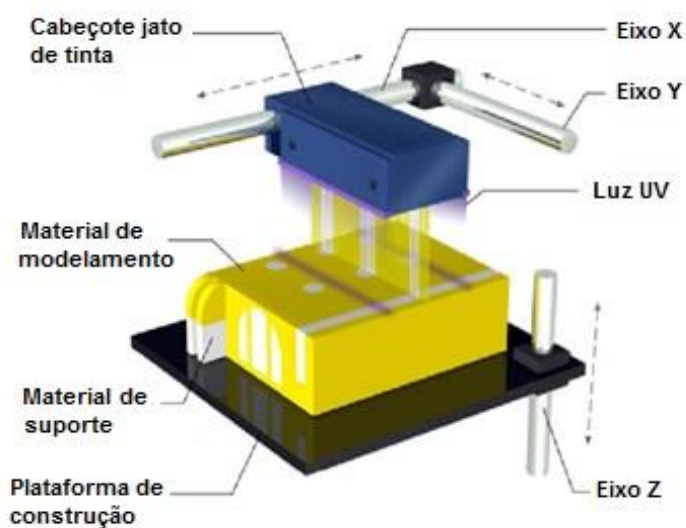


Figura 2.4 - Tecnologia PolyJet.
Fonte: Volpato et al. (2007)

A tecnologia PolyJet apresenta algumas vantagens, incluindo qualidade e alta velocidade de fabricação, alta precisão e uma gama razoável de materiais. Baseada na tecnologia PolyJet, alguns modelos de impressoras da Stratasys são capazes de combinar diferentes materiais no mesmo modelo impresso em 3D e em modelos diferentes, mas produzidos no mesmo trabalho de impressão (STRATASYS, 2015).

Kesy e Kotlinski (2010) investigaram os efeitos de três diferentes orientações por meio das características mecânicas das amostras produzidas por um equipamento PolyJet, modelo Eden 260, com material fotopolímero *FullCure 720*. Foram obtidas 30 amostras, sendo 10 de cada orientação para o ensaio de tração e as mesmas amostras utilizadas para o ensaio de dureza. A confecção dos corpos de provas foi realizada em relação ao eixo X, e as 3 orientações impressas ao mesmo tempo. O ensaio de tração e a medida da dureza seguiram as normas ISO 527-1; ISO 527-2; ISO 868 e foram conduzidos para observar o efeito da orientação sobre os resultados dos testes. A Figura 2.5 apresenta as orientações dos corpos de provas submetidos ao ensaio.

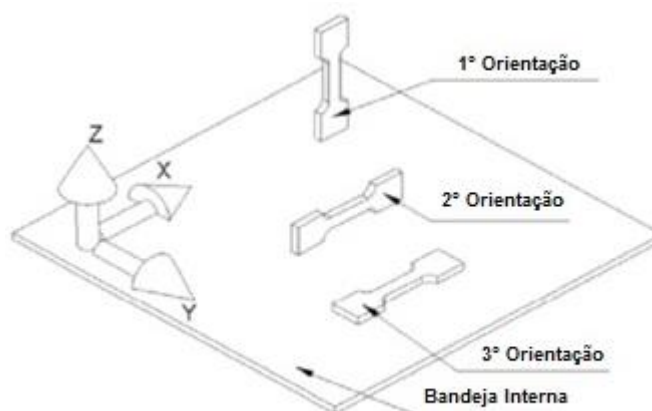


Figura 2.5 - Orientação dos corpos de provas.
Fonte: Adaptado de Keszy e Kotlinski (2010)

A Tabela 2.1 apresenta os resultados obtidos na pesquisa.

Tabela 2.1- Resultados dos ensaios de tração e dureza para diferentes orientações.

	Ensaio de Tração	Alongamento até ruptura	Dureza Shore Hd
Orientação 1	58 ± 2 MPa	9 ± 3 MPa	80
Orientação 2	60 ± 1 MPa	23 ± 2 MPa	78
Orientação 3	42 ± 2 MPa	4 ± 3 MPa	76

Fonte: Keszy e Kotlinski (2010)

Os autores destacaram em sua análise que essa variação pode ocorrer devido à heterogeneidade na absorção de energia da luz pelo material durante o processo de manufatura. A luz é emitida por duas lâmpadas de tubo UV e corre paralela a uma linha de jateamento das gotas sobre a bandeja, que neste caso é paralela ao eixo X. Durante o jateamento do material, os lados das camadas que estão paralelos com as lâmpadas absorve mais energia luminosa do que a superfície da camada. Por isso, as arestas, que são paralelas ao eixo X são mais densas e duras do que outras partes e, ao mesmo tempo, mais resistentes. Como resultado, a força de tração para a 1ª e 2ª orientação atua no mesmo sentido em que foi depositado o material que recebeu mais energia luminosa, por isso apresentaram maiores valores. Na 3ª orientação, a força de tração é perpendicular ao material depositado, por isso apresenta um valor mais baixo. Dessa forma, concluíram que a amostra obtida pela orientação 2 apresentou o melhor resultado.

Outro processo bem semelhante com a polyJet é a *multi-Jet Modeling* (MJP) desenvolvido pela 3D systems em que é depositado um material fotossensível em pequenas gotas e aplicado uma luz ultravioleta para a cura da camada. O material utilizado na produção da peça é de resina epóxi fotossensível com 30% de cera, e o material utilizado para confecção do suporte tem propriedades semelhantes à da cera. Um dos equipamentos disponíveis no mercado utiliza um cabeçote com 352 jatos (ALMEIDA, 2007).

2.3.4 Materiais utilizados nas tecnologias de fotopolimerização

Atualmente os fotopolímeros usados na estereolitografia são classificados em epóxi, éter vinílico e/ou acrilatos (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2010). Fernandes (2001) discorre em sua pesquisa que o primeiro tipo de polímero usado na estereolitografia era à base de acrilatos. Porém, os mais usados atualmente são os fotopolímeros à base de epóxi, devido às várias vantagens que os mesmos possuem sobre as demais resinas, como:

- Reações catiônicas não são inibidas pelo oxigênio do ambiente, proporcionando maior adesão entre as camadas;
- Os fotopolímeros catiônicos manifestam uma cura térmica contínua após a fotocura, aumentando a resistência mecânica da peça verde, o que é benéfico para a SL, e não é observado nas resinas à base de acrilatos;
- Possuem alta velocidade de fotopolimerização em relação às resinas à base de éter vinílicos;
- Formam peças com baixa retração e boa estabilidade dimensional em relação às resinas à base de acrilatos. A retração, que ocorre em objetos construídos com resina à base de acrilatos durante a etapa de fabricação e de pós-cura, é devida à formação de tensões internas. Essas tensões internas se originam quando ocorre a abertura da dupla ligação presente no acrilato.

Klauss (2006) realizou um estudo com a resina RenShape™ SL 5260 à base de epóxi - acrilato. Essa formulação foi desenvolvida para ser empregada em máquinas de SL que utilizam o laser de He-Cd e operam a 325 nm. A caracterização estrutural dessa resina foi feita pelos métodos de Infravermelho e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN). A técnica de RMN possibilitou a observação de uma quantidade relativamente menor

de anéis aromáticos, quando comparados com a resina Somos® 7110. Isso confirma a característica de um material flexível, simulando o polímero Acrilonitrila butadieno estireno (ABS), como indicado pelo fabricante.

Fernandes (2001) utilizou a resina Somos® 7110 em sua pesquisa e apresentou como principais características: uma alta tolerância à umidade; elevada temperatura de deflexão; baixa rugosidade e alta velocidade de polimerização durante a construção. O autor aponta que é possível obter peças com elevada precisão dimensional, permitindo a construção de peças com paredes de espessuras extremamente finas e, também, maciças. A formulação da resina Somos® 7110 foi desenvolvida para ser empregada em máquinas de SL, com composição de acordo com a Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Composição aproximada das resinas da série Somos®7110 conforme fornecedor.

Componente	%
Epóxis	5 – 80
Polióis	3 – 15
Acrilatos	15 - 60
Iniciadores	2 – 22
Aditivos	0,01 - 3

Fonte: Fernandes (2001)

Através da espectroscopia de infravermelho foi constatada a presença dos grupos funcionais dos principais compostos presentes na formulação da resina líquida, como o epóxi, acrilato e polióis. Pela análise de corpos de prova construídos pelo processo de SL também foi possível observar a cura da resina. Esta ocasiona a diminuição da intensidade das bandas devido aos grupos hidroxilas em 3945 e 1281 cm^{-1} , acrilatos em 1619 e 1394 cm^{-1} , epóxi em 905 e 801 cm^{-1} e o aparecimento de outros picos referentes às ligações formadas, como éteres (C-O-C) em 1064 cm^{-1} .

Salmoria *et al.* (2007) destaca que os materiais da Objet, atual Stratasys são polímeros líquidos à base de acrílico e epóxi que curam com a presença de radiação UV. A Tabela 2.3 apresenta a composição das resinas FullCure® 720, FullCure® 970 TangoBlank e FullCure® 870 VeroBlack utilizadas para impressão 3D da Stratasys.

Tabela 2.3– Composição das resinas FullCure® 720, FullCure® 970 (TangoBlank) e FullCure® 870 (VeroBlack) conforme fornecedor.

Composição	FullCure® 720	FullCure® 970 TangoBlank	FullCure® 870 VeroBlack
Monômero de acrílico	< 40%		15 - 30%
Fotoiniciador	< 1%	< 1%	< 5%
Epoxi Acrilato	1 - 20%		< 15%
Acrilato oligômero	1 - 20%	< 20%	< 15%
Uretano acrilato oligômero	1 - 20%	< 20%	15 - 30%
exo -1,7,7 - trimetilbicyclo [2.2.1] hept - 2 -y1 acrilato	< 40%	< 25%	15 - 30%
Resina de poliuretano		< 25%	
Metacrilato oligômero		< 25%	
[2-[1,1 - dimethyl-2-[(1 - oxoallyl)oxi]ethyl]-5-ethyl-1,3-dioxan-5-yl] methyl acrilate			< 15%

Fonte: Salmoria et al. (2007)

Salmoria *et al.* (2007) destaca que a resina FullCure® 720 é o material base da empresa, sendo o mais comum e mais utilizado. É um fotopolímero de epóxi - acrílico translúcido, utilizado em uma grande variação de modelos rígidos, principalmente quando necessitam uma visibilidade do fluxo interno ou dos detalhes internos do protótipo. Os materiais da linha Vero são disponibilizados em diversas cores. São materiais opacos que proporcionam melhor visualização dos detalhes, com propriedades mecânicas melhoradas para suportar dobras. As resinas da linha Tango estão disponíveis nas cores preta e cinza, são materiais flexíveis particularmente ideais para muitas aplicações de eletrônica, sapatos, brinquedos e industriais. As resinas Tango oferecem um grau de deformação muito elevado antes da ruptura.

Souza (2014) realizou estudo preliminar com 24 formulações composto por: monômeros TMPTA® e Ebecryl 171®, co-iniciador Aditol BP®, oligômero Ebecryl 7100® e do fotoiniciador Aditol LX®, utilizando uma lâmpada de 4 W nos 6 primeiros testes e, posteriormente, substituída por uma lâmpada UV-C de 13 W com comprimento de onda de 250 nm. Após análise dos testes preliminares, a formulação S24 foi selecionada por atender aos requisitos desejáveis para uma aplicação em AM. A formulação S24 é composta por 8,4% de co-iniciador, 46,2% de monômeros, 42% de oligômero e 3,4% de fotoiniciador. A mesma foi confeccionada camada a camada, com tempo de exposição de 6 segundos por camada em um molde de acrílico e posteriormente foram usinados os corpos de provas conforme a norma ASTM D 638-10 (ensaio de tração) e a norma ASTM D 790-10 (ensaio de flexão). A resistência à

tração apresentou uma média de 7,39 MPa e a resistência à flexão apresentou média de 7,47 MPa e o mesmo apresentou uma dureza de 97,9 Shore A. Já a contração do material no comprimento foi de 0,758%, a largura de 0,767% e o empenamento de 1,1 mm.

Cunico (2008) desenvolveu um material fotossensível baseado em uma formulação composta de monômeros, oligômeros, fotoiniciadores e co-iniciadores. Apresentando o comportamento de filamentos depositados por uma tecnologia AM baseada em materiais fotopoliméricos extrudados e polimerizados simultaneamente por lâmpada UV. Neste processo, avaliou-se a interação entre os filamentos e a viabilidade funcional do processo. Foram realizadas 6 formulações expostas a uma lâmpada de vapor de mercúrio de 400W, com comprimento de onda entre 380 e 750 nm e, uma lâmpada UV-A comercial de 9W, com comprimento de onda entre 350 a 400 nm. A Tabela 2.4 apresenta os materiais e parâmetros utilizados na pesquisa.

Tabela 2.4 - Materiais e parâmetros para estudos de fotocura de Cunico (2008).

Estudo	Solvente	Monômero / Oligômero	Fotoiniciador	Fonte luminosa	Local	Faixa de exposição (segundos)
Material 1	--	Metacrilato de metila (4ml)	Peroxido de benzoila (1,5% peso)	Lâmpada mercúrio (400W)	Câmara de contenção e reflexão	600 - 3000
Material 2	--	Cola BE-20 (1ml)	--	Lâmpada mercúrio (400W)	Câmara de contenção e reflexão	0 – 180
Material 3	Tetracloro de Carbono (1 – 2 ml)	Cola BE-20 (1ml)	Tetracloro de Carbono (1-2ml) (solvente)	Lâmpada UV (9W)	Câmara de contenção e reflexão	30 – 90
Material 4	--	Metacrilato de metila (1 ml/ CN502 (1ml)	Irgacure 184 (2% peso)	Lâmpada UV (9W)	Molde de vidro/ ambiente externo	0 -15
Material 5	--	Metacrilato de metila (1 ml/ CN502 (1ml)	Irgacure 651 (4% peso)	Lâmpada UV (9W)	Molde de vidro/ ambiente externo	0 - 10
Material 6	--	Metacrilato de metila (0,5 ml/ CN502 (1ml)	Irgacure 184 (4% peso) / Darocur BP (4% peso)	Lâmpada UV (9W)	Molde de vidro/ ambiente externo	0 - 5

Fonte: Cunico (2008)

Dessa forma, o autor destaca que a caracterização do Material 6 foi escolhida para os estudos de processo, pois apresentou uma taxa de polimerização de 75% em 2 segundos.

Fernandes (2001) destaca a importância da viscosidade dos materiais utilizados pelas tecnologias de fotopolimerização. Assim, a alta viscosidade das resinas utilizadas na estereolitografia influencia principalmente a uniformidade (portanto, a precisão) na etapa de recobrimento da última camada recém-solidificada pelo laser. As resinas com viscosidades mais baixas (<750 cP) proporcionam camadas mais precisas em alguns modelos de máquinas. Porém, uma viscosidade muito baixa também exerce influência sobre a retração de peças. Em viscosidades maiores que 800 cP, o período de tempo requerido para conseguir a espessura uniforme da camada pode ser muito longo. Porém, os materiais fotossensíveis nessas viscosidades mais elevadas exibem geralmente pouco encolhimento. A viscosidade das primeiras resinas à base de acrilatos da estereolitografia ficavam na faixa de 1000 a 4000 cP a 30 °C. Com o advento das resinas éter-vinílicas e epóxi, valores de viscosidades muito baixas tornaram-se alcançáveis para a estereolitografia (100 a 800 cP, a 30°C).

A Tabela 2.5 apresenta a viscosidade de algumas resinas da empresa 3D Systems utilizadas para estereolitografia.

Tabela 2.5– Viscosidade das resinas comerciais da empresa 3D Systems utilizadas para tecnologia de estereolitografia a temperatura de 30°C.

Resinas	Viscosidade	Empresa
SL 7520	450 cP	3D Systems
SL 7545	350 cP	3D Systems
SL 7800	205 cP	3D Systems
SL 7870	180 cP	3D Systems
Accura® Xtreme	250 – 300 cP	3D Systems
Accura® ClearVue™	235 – 265 cP	3D Systems
Accura® 55 Plastic	155 - 185 cP	3D Systems
Accura® ABS White (SL 7810)	210 cP	3D Systems

Fonte: 3D Systems (2016a, b, c, d, e, f, g, h)

Na pesquisa de Fernandes (2001), que utilizou a resina Somos® 7110, os resultados de viscosidade foram de aproximadamente 700 cP a 30 °C e densidade de 1,13 g/cm³ a 25 °C.

Xie, Li e Chao (2011) destacaram 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 apresentou profundidade de penetração de 0,112 mm, viscosidade de 580 cP e densidade de 1,21 g/cm³

2.4 COMPONENTES DOS POLÍMEROS FOTOSSENSÍVEIS

Os polímeros fotossensíveis são materiais que sofrem alterações físico-químicas quando expostos à luz de comprimento de onda apropriado (AVILA, 2010). Os polímeros fotopoliméricos são macromoléculas formadas por ligações intermoleculares de moléculas menores (ligações cruzadas) e essas ligações são ativadas por luz visível (CALLISTER, 2007; ODIAN, 2004).

Sistemas de fotopolimerização geralmente envolvem alguns compostos que alteram as propriedades mecânicas, físicas e químicas do material, devido à porcentagem de cada composto na sua formulação. Normalmente são utilizados os compostos: a) monômero (15-16% m/m); b) fotoiniciador (1-15% m/m); c) coiniador(1-3% m/m); d) oligômero (25-90% m/m); e e) aditivos (1-50% m/m) (RODRIGUES; NEUMANN, 2003).

As seções a seguir descrevem os componentes utilizados na composição de uma resina fotossensível em geral.

2.4.1 Monômero

Os monômeros são os compostos básicos da formulação de polímeros, visto que são caracterizados por serem as moléculas elementares (meros) que se ligam a fim de formar uma macromolécula (CALLISTER, 2007; ODIAN, 2004; SPERLING, 2006). No que se refere à forma que essas ligações acontecem (polimerização), cada tipo de monômero apresenta um ou mais tipos de mecanismos. Por exemplo, no caso do metacrilato de metila (MMA), a polimerização pode ocorrer de forma radicalar de adição ou iônica de adição (FOUASSIER; ALLONAS; BURGET, 2003; ODIAN, 2004).

Uma forma de identificação da capacidade de um monômero polimerizar por ação de luz (fotopolimerizar) é através dos grupos funcionais presentes na molécula como, por exemplo, duplas ligações entre átomos de carbono e anéis epóxis. Entre estes grupos, ressaltam-se os acrilatos e epóxis, sendo os mais empregados em tecnologias AM à base de materiais líquidos (BARTON; FULTON, 2000; ODIAN, 2004; DROBNY, 2010; GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2010, CUNICO, 2013).

O monômero de metacrilato de metila (MMA) é um dos principais materiais utilizados para o processo de fotopolimerização (ODIAN, 2004). Contudo, o monômero TMPTA (Triacrilato Trimetilolpropano) da empresa Cytec/Allnex (2016), é amplamente utilizado como diluente reativo em tintas fotocuráveis por radiação UV e responsável pelas características mecânicas na resina curada (SOUZA, 2014). A Figura 2.6 ilustra a representação da estrutura molecular do monômero TMPTA.

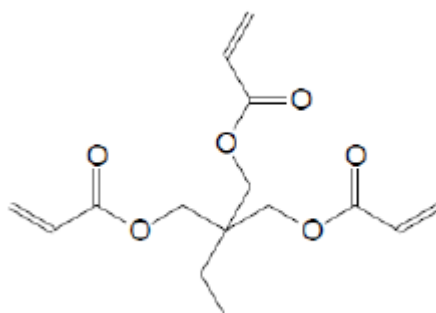


Figura 2.6 - Estrutura molecular do TMPTA.
Fonte: Cytec/Allnex (2016)

Souza (2014) destaca outro monômero utilizado em sua pesquisa chamado de Ebercryn 171®, caracterizado por baixa viscosidade e comumente utilizado para aplicação com fonte UV, compreendendo de 1% a 5% do total da formulação.

Rodrigues e Neumann (2003) destacam que o controle de viscosidade, velocidade de polimerização e propriedades do material são fatores essenciais para a escolha do monômero.

2.4.2 Oligômero

Os oligômeros são compostos viscosos cujo grau de polimerização se encontra num nível intermediário, entre monômeros e polímeros. Em outras palavras, os oligômeros podem ser caracterizados através do número de moléculas

elementares (meros) presentes em sua cadeia molecular, variando entre 2 e 20 meros. Todavia, pode-se também classificar os oligômeros por meio de seu peso molecular, tendo seu limite em 8000g/mol (CALLISTER, 2007; SARTOMER, 2004, CUNICO, 2013).

Em função do comprimento de cadeia apresentado por oligômeros, são encontrados, muitas vezes, oligômeros que apresentam mais de um grupo funcional ao longo de suas cadeias. Isso possibilita o aumento da velocidade de polimerização, assim como a ramificação (*branching*) e a interligação entre cadeias poliméricas (*crosslinking*), visto que a direção de crescimento da cadeia molecular acontece em mais de uma direção (ODIAN, 2004; DROBNY, 2010).

O oligômero fornece propriedades físico-químicas presentes na resina curada e se caracteriza pela alta densidade de ligações cruzadas, rápida resposta de cura e excelente dureza (SOUZA, 2014). A Figura 2.7 apresenta a estrutura de um oligômero acrilato convencional bisfenol A diglicidil éter diacrilato.

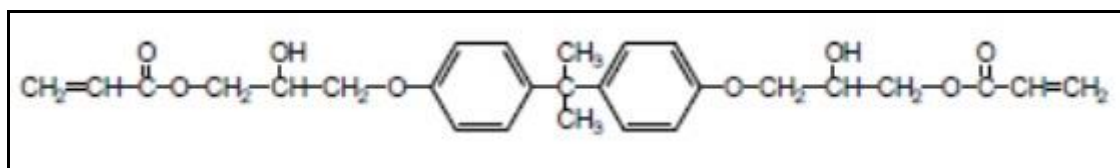


Figura 2.7 – Estrutura do oligômero acrilato convencional bisfenol A diglicidil éter diacrilato.

Fonte: Cytec/Allnex (2016)

Souza (2014) utilizou em sua pesquisa o oligômero Ebecryl 7100®, pois este apresenta baixa viscosidade e acelera a resposta de cura, comumente utilizado em conjunto com um fotoiniciador, além do alcance de propriedades físico-químicas para o material.

2.4.3 Fotoiniciadores

Outro componente encontrado em sistemas de fotopolimerização são os fotoiniciadores, cuja função principal é de iniciar o processo de polimerização. Segundo Rodrigues e Neumann (2003), o mais simples fotoiniciador é aquele que recebe uma excitação eletrônica pela absorção da luz e decompõe-se em espécies ativas, conhecidos como fotoiniciadores por fragmentação. Estes componentes podem ser classificados conforme o mecanismo de polimerização que é induzido

pelo mesmo. Contudo, destacam-se os fotopolimerizadores radiculares do tipo I e do tipo II. (RODRIGUES; NEUMANN, 2003; ODIAN, 2004; CUNICO, 2013).

Neste sentido, o Additol LX® é um fotoiniciador eutético líquido que, de acordo com o fabricante Allnex, oferece cura superficial e também em profundidade. A Figura 2.8 apresenta o espectro de absorbância do fotoiniciador (SOUZA, 2014).

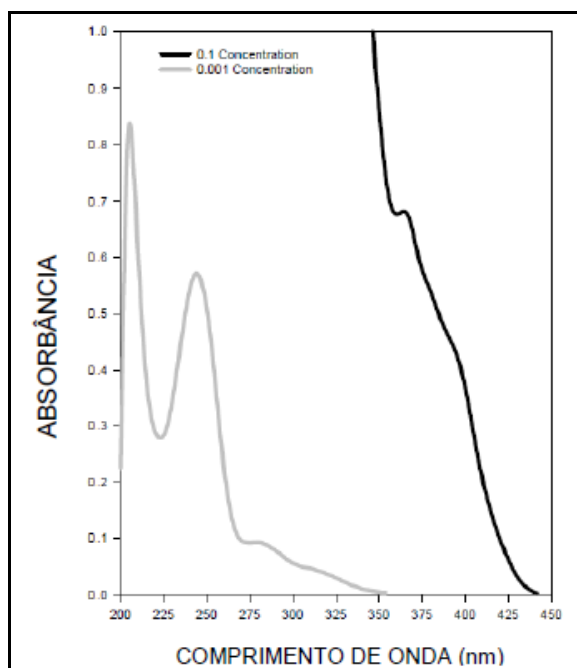


Figura 2.8 - Espectro de absorção do fotoiniciador Additol LX®.
Fonte: Cytec/Allnex (2016)

2.4.4 Co-iniciador

O co-iniciador é descrito como parte de um sistema químico e participa na produção da espécie reativa e é utilizado em conjunto com fotoiniciadores (FERREIRA, 2006).

Os fotoiniciadores do tipo I e II, após a absorção de luz, em seu estado excitado, interagem com uma segunda substância, doadora de elétrons para que os radicais possam ser gerados. Nesse caso, a molécula que absorve a luz é chamada de fotoiniciador, e a doadora de elétrons, de co-iniciador (FERREIRA, 2006; CUNICO, 2013).

Souza (2014) descreve que o co-iniciador utilizado na sua pesquisa foi a benzofenona, com o nome comercial de Additol BP®. Este co-iniciador proporciona rápida resposta de cura e, segundo o fabricante, a baixa profundidade de cura e a

resistência da composição são melhores quando utilizadas em conjunto com o Ebecryl 7100®.

A Figura 2.9 apresenta a representação gráfica da estrutura molecular do co-iniciador.

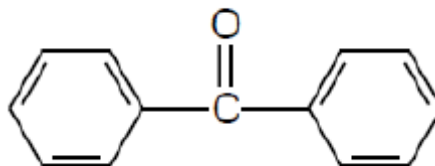


Figura 2.9 - Representação gráfica da estrutura molecular do co-iniciador.
Fonte: Cytec/Allnex (2016)

2.5 POLIMERIZAÇÃO FOTOINICIADA

Segundo Gibson, Rosen e Stucker (2010), vários tipos de radiações podem ser utilizados para cura de materiais fotossensíveis, dentre eles têm-se os raios gama, raios X, feixe de elétrons e feixe de luz UV, sendo que o mais utilizado no processo comercial é a cura por feixe de luz UV.

A polimerização fotoiniciada surgiu como alternativa e rota de produção nas mais diversificadas e modernas áreas industriais. As aplicações atuais da polimerização fotoiniciada por luz visível abrangem os domínios convencionais e de alta tecnologia, tais como: adesivos dentários, tintas de revestimentos pigmentadas, impressão têxtil, registros holográficos, entre outros, o que levou ao desenvolvimento de novos sistemas fotoiniciadores (RODRIGUES; NEUMANN, 2003).

No processo de polimerização fotoiniciada, a luz é a responsável por iniciar o processo que pode ser executado à temperatura ambiente, diferentemente dos métodos térmicos de iniciação. O papel desempenhado pela luz na fotopolimerização está restrito à primeira etapa, isto é, à absorção e geração de espécies que irão iniciar todo o processo (VALANDRO, 2013).

Um fotoiniciador ou um sistema fotoiniciador são definidos como uma molécula ou combinações de moléculas que, mediante à absorção de luz, iniciam a polimerização. Em outras palavras, a radiação eletromagnética conduz uma espécie

(fotoiniciador) ao estado excitado, a partir do seu estado fundamental, formando espécies reativas que iniciarão a polimerização. Assim, apesar do seu menor volume em uma formulação polimerizável, um fotoiniciador desempenha um papel importante no processo (MONROE; WEED, 1993).

Em contraste com métodos de polimerização tradicionais, a fotopolimerização é um tipo de polimerização por adição que se mostra mais vantajosa quanto: a) à velocidade de polimerização; b) ao alto peso molecular gerado; c) às taxas de conversão próximas a 100%; d) ao fácil controle atmosférico, e e) à baixa energia de polimerização.

Entretanto, a polimerização fotoiniciada é limitada pela baixa penetração da energia luminosa através da espessura de material (RODRIGUES; NEUMANN, 2003; ODIAN, 2004). Diante desse fato, a AM pode apresentar vantagens devido ao processo de cura por camada.

Os principais tipos de sistemas de fotopolimerização ou fotoinduzidos podem ser divididos em: radicalar do tipo I e II, iônica e abertura de anéis devido ao tipo de cinética de processamento que estas apresentam. Contudo, cada um desses sistemas é constituído normalmente por monômeros, oligômeros, iniciadores e aditivos, sendo que, em alguns casos, são utilizados sensibilizadores ou co-iniciadores (RODRIGUES; NEUMANN, 2003; ODIAN, 2004).

2.6. NANOCOMPÓSITOS

Nanocompósitos são materiais híbridos orgânicos ou inorgânicos nos quais uma das fases é constituída por polímeros e a outra fase pode ser composta por uma extensa variedade de materiais, tais como: nanopartículas metálicas, óxidos, nanotubos ou argilas que são finamente dispersas dentro de uma matriz polimérica (KILIARIS; PAPASPYRIDES, 2010).

As nanopartículas podem ser classificadas de acordo com suas dimensões nanométricas (Figura 2.10). Se as três dimensões são de ordem nanométrica, trata-se de partículas isodimensionais, como nanopartículas de sílica esférica. Se duas dimensões estão na escala nanométrica e a terceira dimensão é maior, forma-se uma estrutura alongada chamada de nanotubos, como, por exemplo, nanotubos de

carbono. Por fim, o terceiro tipo de partícula é caracterizado por apenas uma dimensão na escala nanométrica. Neste caso, a carga tem estrutura na forma de lâminas (lamelar ou em camadas), como argila e grafite (ARANTES, 2012).

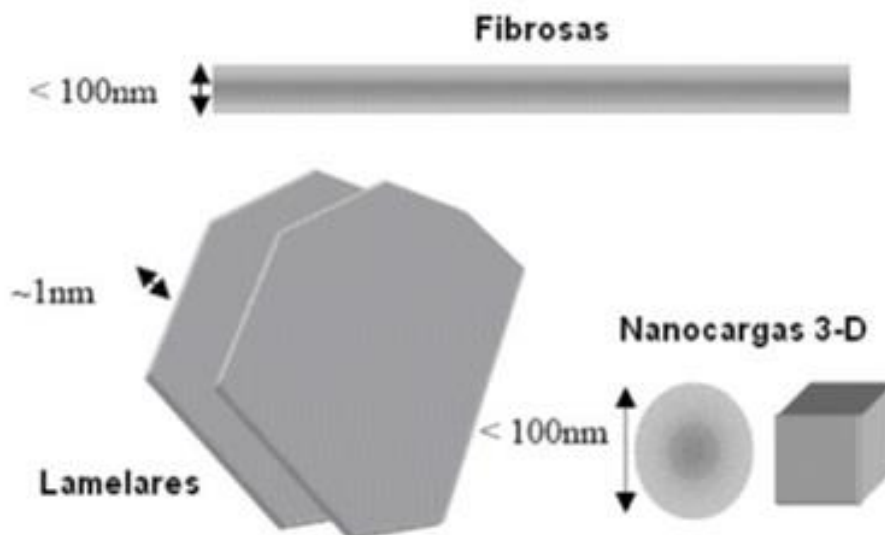


Figura 2.10 - Diferentes nanopartículas para nanocompósitos.
Fonte: Oliveria (2011)

O termo nanocompósito foi introduzido por Roy, Komarneni e Roy(1984), na década de 80, para designar materiais compósitos contendo pelo menos uma das suas fases dispersas com dimensões nanométricas.

O interesse em nanocompósito aumentou após trabalhos publicados por pesquisadores da empresa Toyota no começo dos anos 90. Pesquisadores reportaram que a polimerização *in situ* de caprolactama absorvida em montmorilonita resultou em nanocompósitos nylon montmorilonita com estrutura intercalada. Os nanocompósitos nylon-MMT e nylon-saponita mostraram propriedades mecânicas superiores. Enquanto o nylon-6 apresentou resistência à tração de 68,6 MPa, o nanocompósito nylon-6-MMT (4,7% de argila em massa) atingiu 97,2 MPa. Verificou-se ainda que a resistência mecânica foi proporcional à quantidade de argila (NETO, 2011).

2.7 NANOCOMPÓSITOS POLÍMERO/ARGILA

Os nanocompósitos de polímero/argila representam uma alternativa aos compósitos convencionais em função das propriedades que esse novo material costuma apresentar, tais como: maior leveza, maior resistência mecânica e química e melhores propriedades térmicas (WANG *et al.*, 2010; PARK; DAVIS; SULLIVAN, 2009).

Dessa forma, a JNC (*Joint Nomenclature Committees*) define o termo argila como um material de ocorrência natural, composto, principalmente, por minerais finamente granulados, que é geralmente plástico em contato com certas quantidades de água e se torna rígido ou duro após a secagem ou queima (GUGGENHEIM; MARTIN, 1995).

A argila pode ser composta por um único argilomineral ou por uma mistura de vários deles. Além disso, as argilas podem conter ainda materiais orgânicos, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, outros minerais residuais e minerais amorfos. Estes argilominerais são geralmente constituídos de algumas argilas especiais (que recebem nomes específicos como caulim e/ou bentonita) também chamadas de “argilas industriais” (SANTOS, 1989).

Como exemplo de algumas argilas naturais tem-se:

- A Vulgel CN 45 e Cloisite® Na⁺ são argilas bentoníticas sódicas que apresentam uma granulação muito fina. O termo bentonita é dado à argila que tem como principal argilomineral a montmorilonita (MMT), de 55 a 70%, além de outros argilominerais (MORITA, 2014).

O tamanho da MMT varia de 2,0 a 0,1 µm de diâmetro, com tamanho médio de 0,5 µm na forma de placa ou lâminas. Dessa maneira, também pertence ao grupo dos filossilicatos ou silicatos lamelares, pois são constituídos do empilhamento de unidades conhecidas como lamelas, as quais estão ligadas umas às outras através de interações eletrostáticas (MORITA, 2014).

A MMT apresenta um arranjo estrutural bem definido, formado por lamelas sucessivas do tipo 2:1, ou seja, formado pela combinação de duas folhas tetraédricas, constituídas por ligações silício-oxigênio (sílica) e uma folha central octaédrica de alumina, formada pelas ligações de átomos de alumínio ligados aos

átomos de oxigênio presentes nas folhas tetraédricas da sílica, como pode ser ilustrado na Figura 2.11 (PAUL; ROBESON, 2008; MORITA, 2014).

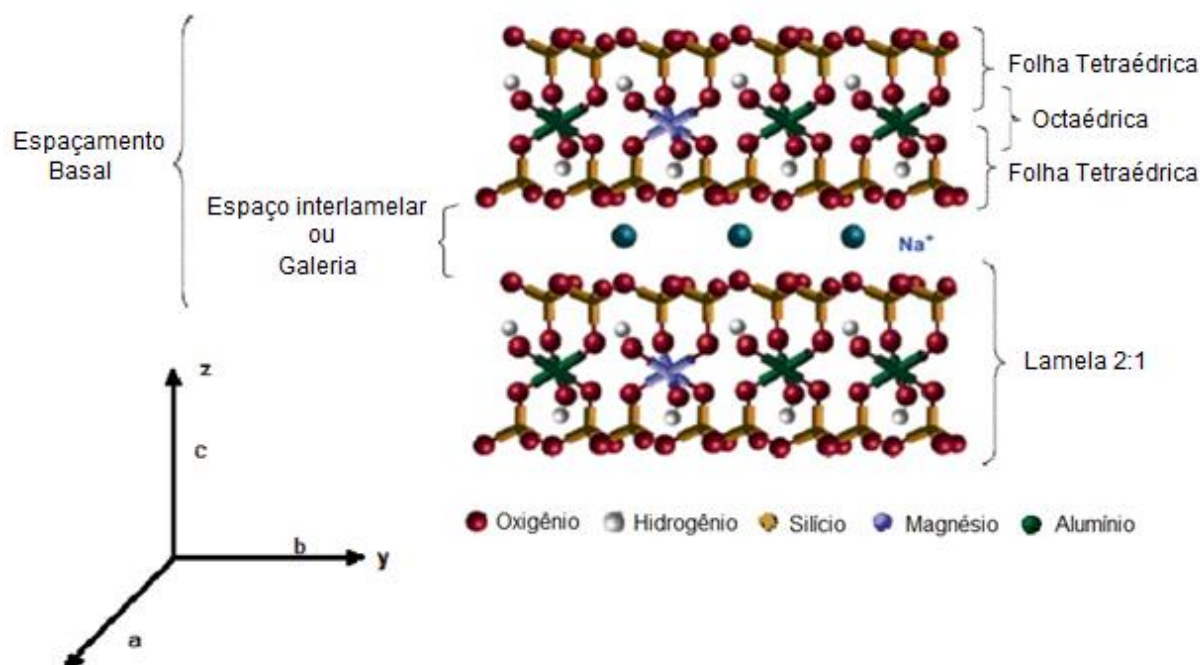


Figura 2.11 - Representação esquemática da parte da estrutura de duas lamelas da Montmorilonita.
Fonte: Morita (2014)

A MMT possui elevada área superficial, podendo variar de 200 m²/g a 800 m²/g, o que facilita a troca iônica com o meio disperso (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000).

As argilas organofílicas contêm moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais. Essa modificação superficial facilita a interação com polímeros apolares como, por exemplo, polietileno e poli (metacrilato de metila) (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008).

Valandro (2013) destaca que as moléculas mais utilizadas são os sais de alquil amônio quaternários. No entanto, representam o estado final na alquilação do nitrogênio de aminas, em que quatro grupos orgânicos se encontram covalentemente ligados ao átomo de nitrogênio, e a carga positiva deste átomo é neutralizada por um ânion, geralmente um halogênio como ilustrado na Figura 2.12.

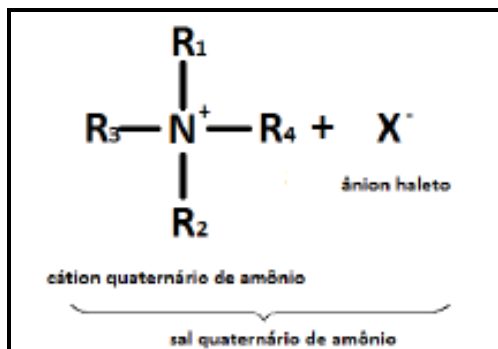


Figura 2.12 - Estrutura do sal quaternário de amônio.
Fonte: Valandro (2013)

O processo de obtenção com os sais de amônio é realizado, em geral, com a adição desse composto (com 12 ou mais átomos de carbono em sua cadeia) em uma dispersão aquosa. Este processo tem o objetivo de substituir os cátions da argila sódica, passando de hidrofílica para organofílica. Esta troca é importante não só para igualar a polaridade da superfície da argila com a polaridade do polímero, no caso da utilização com esta classe de materiais, mas também para aumentar o espaçamento basal (distância entre as lamina da argila). Na montmorilonita (argilomineral mais abundante do grupo das esmectitas), por exemplo, o aumento do espaçamento basal é de 0,98 nm para 1,2 a 2,5 nm, conforme o comprimento da cadeia do sal quaternário de amônio utilizado (ARAÚJO *et al.*, 2006).

Outras técnicas também podem ser utilizadas como: absorção ou interações íon-dipolo, troca de íons com cátions inorgânicos e complexos catiônicos, entre outras (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008).

Como exemplo de algumas argilas organofílicas tem-se:

- Cloisite 20® é uma montmorilonita natural modificada com um sal de amônio quaternário. É principalmente utilizada como aditivo para polímeros, visando melhorar algumas propriedades físicas em que o HT apresentado na Figura 2.13 é uma cadeia hidrocarbônica com (65% C18, 30% C16, 5% C14), e o modificador orgânico é o sal dimetil amônio quaternário (ONUKWULI; MADIEBO, 2015).

A Figura 2.13 representa esquematicamente a estrutura da Cloisite 20®.

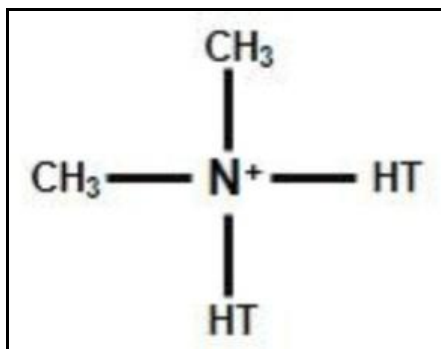


Figura 2.13 - Representação gráfica da estrutura molecular da Cloisite 20®.

Fonte: Onukwuli e Madiebo (2015)

■ Cloisite 30B® é uma montmorilonita natural modificada. Também é principalmente utilizada como aditivo para polímeros, visando melhorar algumas propriedades físicas em que o T apresentado na Figura 2.14 é uma cadeia composta de 65% C18, 30% C16, 5% C14, e o modificador orgânico é a dihidroxi etil metil amônio (RIBEIRO, 2013).

A Figura 2.14 representa esquematicamente a estrutura da Cloisite 30B®.

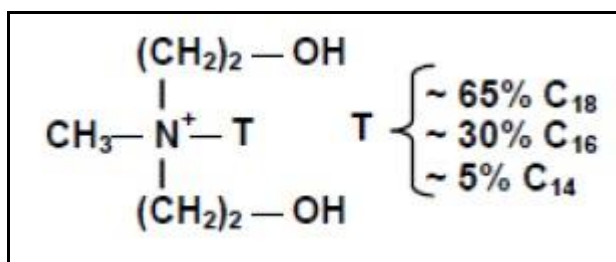


Figura 2.14 - Representação gráfica da estrutura molecular da Cloisite 30B®.

Fonte: Ribeiro (2013)

■ Argila Bentonita - brometo de cetiltrimetil amônio (BN-CT): é uma bentonita sódica natural modificada com brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB), como ilustra a Figura 2.15 (MORITA, 2014).

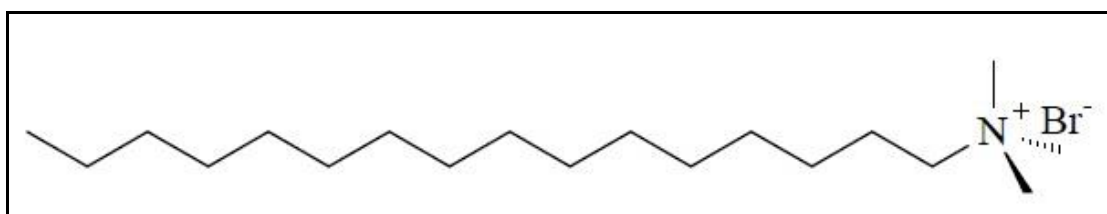


Figura 2.15 - Estrutura química à base de sais amônio quaternários do Cloreto de cetiltrimetil Amônio.

Fonte: Adaptado de Morita (2014)

Essa melhora nas propriedades dos nanocompósitos está associada pela elevada razão de aspecto das nanopartículas, que possuem pelo menos uma das dimensões na escala nanométrica, uma área superficial grande e fator de forma (L/D, ou seja, a maior medida da nanopartícula dividida pela menor), tornando-os ideais para uso em materiais poliméricos (SILVA, 2007; MEDEIROS, 2010).

Mazur *et al.* (2012) reiteram que os nanocompósitos se distinguem dos compósitos convencionais não apenas pelo fato de as partículas apresentarem dimensões nanométricas, mas pelo fato de as suas propriedades serem determinadas por essas dimensões nanométricas.

Paiva, Morales e Guimarães (2006) afirmam que os nanocompósitos polímero/argila necessitam de uma concentração de carga entre 2 a 10%, enquanto os compósitos tradicionais de 20 a 35% para um mesmo efeito sobre as propriedades (MORALES; CRUZ; PERES, 2010).

Para Park, Davis e Sullivan (2009) o alto teor de cargas inorgânicas traz desvantagens em algumas propriedades, tais como: o aumento da densidade do produto e a perda de tenacidade devido à incompatibilidade interfacial entre o polímero orgânico e a carga inorgânica.

Coutinho (2003) descreve que os nanocompósitos polímero/argila podem apresentar: a) elevada rigidez sem perda de tenacidade; b) elevada temperatura de distorção térmica; c) aumento da resistência ao impacto através de uma eficiente dissipação de energia; d) aumento de resistência ao rasgamento de elastômeros; e) melhor brilho superficial; f) efeito de balanceamento de fases do silicato tensoativo em blendas e compósitos; g) menor desgaste nos equipamentos de transformação, uma vez que os filossilicatos, ao contrário das fibras curtas de vidro, são relativamente flexíveis e macios; h) melhoria das propriedades de barreira contra a permeação de gases e líquidos como, por exemplo, em embalagens, particularmente em termos de restrição de oxigênio e vapor.

A estratégia de síntese adotada depende da compatibilidade das nanopartículas com a matriz polimérica usada, sendo que as propriedades reológicas dos nanocompósitos são influenciadas pela morfologia das nanopartículas e pela sua dispersão na matriz polimérica. Por isso, a estratégia de síntese escolhida determinará ou não a necessidade de um pré-tratamento do material (JEONA *et al.*, 2003).

2.7.1 Método de obtenção de Nanocompósitos

Segundo Park, Davis e Sullivan (2009), a eficiência das propriedades obtidas por nanocompósitos poliméricos depende da distribuição da argila na matriz polimérica. Para facilitar a interação da argila com o polímero, muitas vezes, é necessária a modificação orgânica da argila, de modo a torná-la compatível com a matriz polimérica.

Os nanocompósitos poliméricos podem ser obtidos por meio de três meios de polimerização: Intercalação por solução, polimerização “*in situ*” e por intercalação do fundido (VALANDRO, 2013).

No método de intercalação por solução, o polímero tem que ser diluído em um solvente que também seja capaz de promover o inchamento do silicato. Depois da intercalação, o solvente é removido. O processo é normalmente utilizado para os polímeros solúveis em água e para a fabricação de filme.

No caso de polímeros hidrofóbicos são necessários solventes não aquosos, como o clorofórmio, no entanto é preciso ficar atento às preocupações ambientais por se tratar de um solvente tóxico. O dióxido de carbono supercrítico, um líquido relativamente benigno, foi testado como uma possível substituição na preparação de nanocompósitos polímero-argila feito com poliestireno, poli(óxido de etileno), e poli(metacrilato de metilo) (CAVALCANTE, 2014).

Já na polimerização *in situ*, a argila utilizada como nanopartícula é inchada, ou seja, intercalada por um monômero líquido ou em solução. O monômero migra para o espaço entre as lamelas da argila para que a reação de polimerização possa ocorrer entre as lamelas já intercaladas pelo monômero. A reação pode ser iniciada pelo calor, radiação ou adição de um iniciador adequado ou catalisador orgânico catiônico (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000; AJAYAN; SCHADLER; BRAUN, 2003; NETO, 2011).

Dessa maneira, tanto o monômero quanto o polímero podem ser introduzidos nas galerias das lamelas de argila, resultando nas principais estruturas dos nanocompósitos intercaladas, esfoliadas ou ambas no mesmo material (MOHOMED *et al.*, 2005).

Quando se utiliza nanopartículas de argila, é importante que a polimerização ocorra toda ou em parte no interior da galeria da argila, a fim de que a esfoliação aconteça efetivamente pelo crescimento das cadeias poliméricas em seu espaço

interlamelar. Em contraste com a alta viscosidade dos polímeros no estado fundido, o meio reacional da polimerização *in situ* apresenta viscosidade bastante inferior, o que permite uma melhor dispersão das nanopartículas (BEAUVALET, 2010).

Essa etapa depende principalmente do caráter polar das moléculas do monômero e da característica da superfície da nanopartícula em questão. Muitas vezes, a argila sofre um tratamento superficial para facilitar o inchamento (BARBOSA *et al.*, 2007; COSTA, 2009).

Com a adição do iniciador ou do agente de cura, a reação de polimerização se inicia. A polaridade das moléculas intercaladas diminui, deslocando o equilíbrio termodinâmico e provocando a difusão de outras moléculas de monômero para as galerias, possibilitando esfoliar as camadas do argilomineral (MEDEIRO, 2010).

A Figura 2.16 representa a obtenção de um nanocompósito esfoliado por polimerização *in situ*.

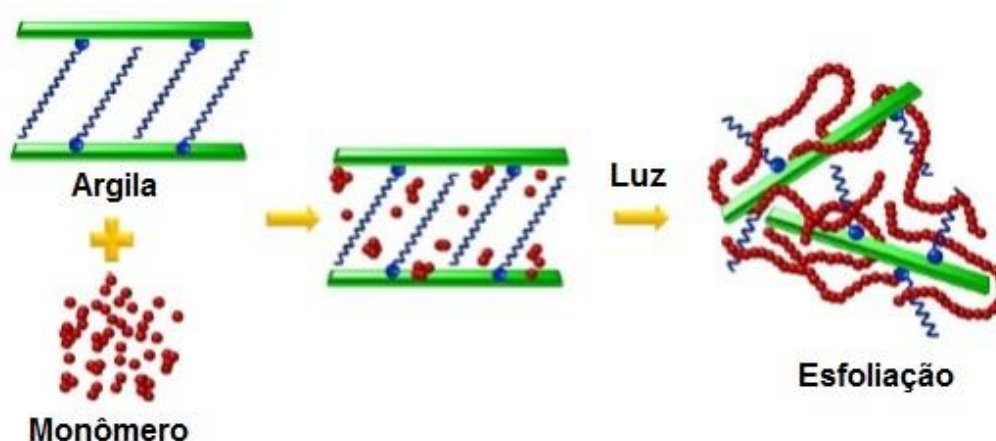


Figura 2.16 - Obtenção do nanocompósito com estrutura esfoliado por polimerização *in situ*.

Fonte: Valandro (2013)

Essa estratégia é utilizada na produção de nanocompósitos poliméricos, tais como: poli (metilmetacrilato), poli (caprolactona), poliestireno, dentre outros (BEAUVALET, 2010).

No processo de intercalação do estado fundido, o polímero e a argila são misturados a uma temperatura acima do ponto de amolecimento do polímero. O método é altamente desejável porque não necessita de solventes ou adequação do equipamento utilizado no processamento que, no caso, pode ser uma extrusora (CAVALCANTE, 2014).

Esse é um método comum para a preparação de nanocompósitos cuja matriz polimérica é um termoplástico. Apesar de ser considerado um método econômico, por não usar solvente, estudos sugerem que esse método não fornece o mesmo nível de dispersão da carga, como no método de intercalação em solução ou o método de polimerização *in situ*. Esse grau de dispersão é reduzido e pode resultar em propriedades mecânicas desvalidas (POTTS *et al.*, 2011).

Camargo, Satyanarayana e Wypych (2009) afirmam que dependendo da natureza dos componentes (camadas de silicato, cátions orgânicos e matriz polimérica), o método de preparação e a força das interações interfaciais entre a matriz polimérica e as camadas de silicato (modificada ou não), podem apresentar três tipos de morfologias que são os compósitos e/ou microcompósitos, intercalados e esfoliados.

A dispersão das nanopartículas pode criar três tipos de interação entre as fases, dependendo da natureza dos componentes utilizados e do método de preparação, como ilustra a Figura 2.17.

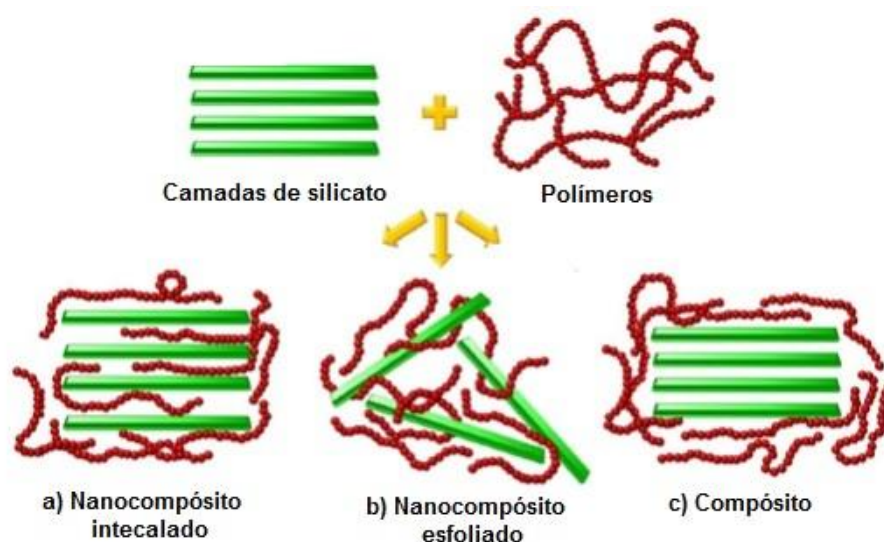


Figura 2.17 - Ilustração da morfologia de um material intercalado, esfoliado e compósito .

Fonte: Alexandre e Dubois (2000)

A Figura 2.17 (a), retrata que nesse tipo de nanocompósito a inserção da matriz polimérica no espaço multilamelar é bem ordenada e regular, aumentando o espaçamento entre as plaquetas de argila, sem destruir o empilhamento natural que normalmente uma única cadeia polimérica encontra entre as lamelas do filossilicato (MEDEIROS, 2010; BEAUVALET, 2010).

A Figura 2.17 (b) apresenta a estrutura do nanocompósito esfoliado na qual as cadeias poliméricas preenchem os espaçamentos entre as lamelas de argila, aumentando o espaçamento interlamelar ao ponto de anular as forças atrativas entre elas. A estrutura esfoliada é a mais desejada, pois a interação entre o polímero e a argila é maior, o que ocasiona um ganho de propriedades térmicas, mecânicas e físico-químicas do polímero (MEDEIROS, 2010; BEAUVALET, 2010).

A Figura 2.17 (c) mostra um material compósito. Nesse material, o polímero não foi capaz de intercalar entre as lamelas de argila, apresentando uma estrutura semelhante à de compósitos reforçados com partículas micrométricas, funcionando, muitas vezes, como uma carga convencional que não ocasiona nenhuma melhora nas propriedades do material. Assim, estes materiais não são considerados nanocompósitos (MEDEIROS, 2010; BEAUVALET, 2010).

2.8 NANOCOMPÓSITO POLÍMERO ACRÍLICO/ARGILA NÃO OBTIDOS POR FOTOPOLIMERIZAÇÃO.

Ryu, Lee e Kim (2002) realizaram um estudo do nanocompósito de PMMA com as argilas Cloisite 10A® e Cloisite 20A® com 3% em massa por meio do processo de sonificação e por mistura simples. No estudo, os autores obtiveram uma distância intercalar inicial da Cloisite 20A® maior do que a da Cloisite10A® (24,60 Å versus 19,27 Å). Por este motivo, consideraram que a esfoliação é mais facilmente promovida em sistema PMMA/Cloisite 20A®. A estrutura foi investigada pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão. A Figura 2.18 (a) apresenta a estrutura obtida pela mistura simples, já a Figura 2.18 (b) apresenta a mistura com sonificador e o mesmo exibe uma melhor dispersão de silicato em camadas da matriz de polímero, quando comparado com a mistura simples.

Com a Cloisite 20A®, o material também apresentou um aumento no módulo de armazenamento¹.

¹O módulo de armazenamento é determinado experimentalmente pela análise dinâmico mecânica que mede a resposta de um dado material para deformação cíclica em função da temperatura à frequência constante ou em um intervalo de frequência à temperatura constante. O módulo de armazenamento é expresso em E' que corresponde a resposta elástica para deformação. (OKAMOTO, 2004; VALANDRO, 2013).

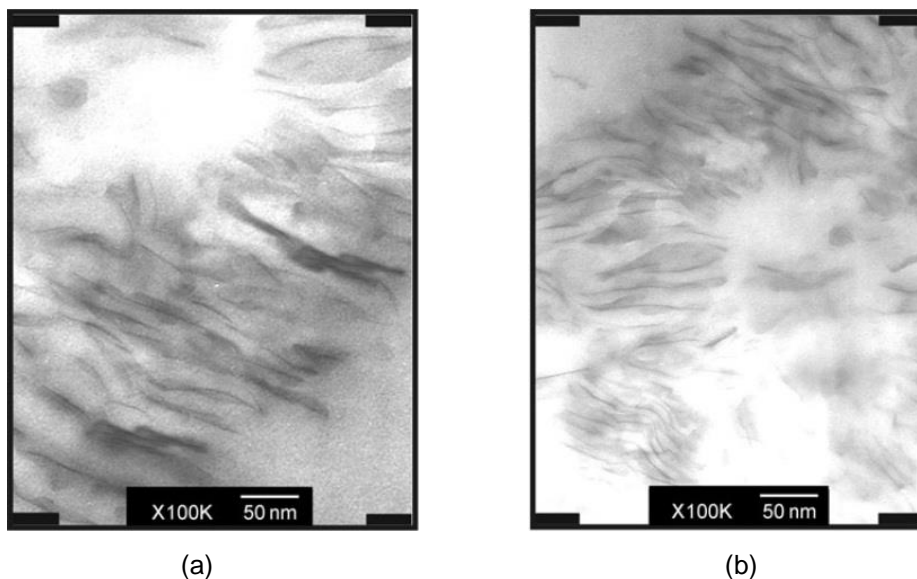


Figura 2.18 - Microscopia eletrônica de transmissão de PMMA/C20A; (a) sem sonificação e (b) com sonificação.

Fonte: Ryu, Lee e Kim (2002)

Dhibar *et al.* (2009) também desenvolveram nanocompósitos de PMMA/Cloisite 20A® com 3% de massa agitada por 60 min de ultrassom, pelos métodos de polimerização *in situ*, intercalação por solução e intercalação do estado fundido. Os autores realizaram uma comparação por análise dinâmico-mecânica dos nanocompósitos produzidos pelas três técnicas e obtiveram um maior grau de interação entre as lamelas da nanoargila no método de polimerização *in situ*, apresentando também maior módulo de armazenamento.

A Figura 2.19 mostra o PMMA com módulo de armazenamento de aproximadamente 2,0 GPa a 40°C, por sua vez, para o nanocompósito PMMA/Cloisite 20A, produzido pela polimerização *in situ* teve um aumento de 70% a 40°C. Já a temperatura de degradação (Td) ficou 43°C acima da observada no polímero sem argila (Td PMMA = 293°C).

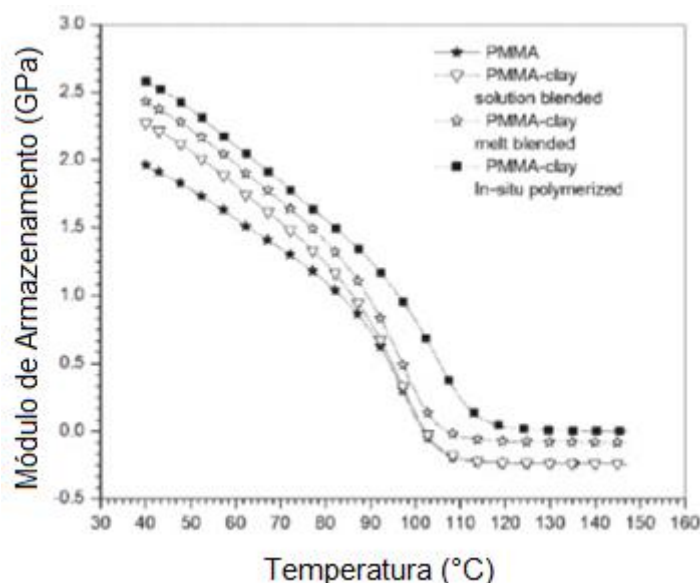


Figura 2.19 - Módulo de armazenamento versus Temperatura: PMMA puro (★); PMMA/nanoargila preparados por: intercalação por solução (▽); intercalação no estado fundido (☆), e polimerização *in situ* (■).
Fonte: Dhibar *et al.* (2009)

Nikolaidis, Achilias e Karayannidis (2011) desenvolveram um estudo comparando as propriedades mecânicas e térmicas entre argilas modificadas por sais de alquilamônio (AA-MMT), alquifosfônio (AP-MMT) e MMT duplo modificado com sais de alquilamônio ou alquifosfônio com agente de acoplamento silano (SAA-MMT ou SAP-MMT) preparado com êxito no estudo. Também utilizaram argilas comerciais já modificadas como: Cloisite 10A®, Cloisite 20A® e Cloisite 93A®, com 1,0%, 3,0% e 5,0% (m/m) e todos foram preparados por polimerização *in situ*. As características estruturais e morfológicas dos nanocompósitos foram estudadas por meio de difração de raios X e a microscopia eletrônica de transmissão, indicando que a esfoliação é mais provável de ocorrer em caso de nanocompósitos com pequenas quantidades de AA-MMT e AEA-MMT. Os resultados do estudo cinético revelaram que a presença de AA-MMT aumenta a cinética de polimerização, enquanto a PMMA-MMT atua como um retardador da reação. A presença da nanopartícula aumentou a estabilidade térmica de todos os nanocompósitos, bem como o seu peso molecular. As medições das propriedades de tração revelaram que o módulo de Young aumenta para todos os nanocompósitos, enquanto que a resistência à tração variou independentemente da extensão de esfoliação, conforme demonstra a Tabela 2.6

Tabela 2.6- Os valores de resistência à tração, deformação na ruptura e módulo de elasticidade para PMMA puro e nanocompósitos PMMA/MMT investigado.

Amostra	Resistência à tração (Mpa)	Tensão de Ruptura (%)	Módulo de Young (GPa)
PMMA	38,06 ±2,05	4,03 ±0,36	1,22 ±0,08
PMMA-1% (m/m) AA-MMT	27,13 ±1,60	1,88 ±0,10	1,61 ±0,04
PMMA-1% (m/m) SAA-MMT	29,04 ±0,50	2,00 ±0,13	1,61 ±0,02
PMMA-1% (m/m) AP-MMT	41,03 ±2,13	3,83 ±0,32	1,42 ±0,03
PMMA-1% (m/m) SAP-MMT	41,45 ±0,54	4,34 ±0,37	1,46 ±0,07
PMMA-1% (m/m) Cloisite 10 A	25,55 ±1,42	1,76 ±0,09	1,54 ±0,02
PMMA-1% (m/m) Cloisite 20 A	35,71 ±2,16	2,71 ±0,18	1,63 ±0,02
PMMA-1% (m/m) Cloisite 90 A	41,04 ±3,04	3,35 ±0,32	1,54 ±0,03

Fonte: Adaptado Nikolaidis, Achilias e Karayannidis (2011)

Achilias, Sifaka e Nikolaidis(2012) verificaram em seu estudo um aumento de 34% no módulo de Young dos nanocompósitos de PMMA com argilas Cloisite®: 10A, 20A e 93A com 1,0% (m/m), com um agitador de 60 minutos em ultrassom, em relação ao PMMA sem argila. Os melhores resultados foram obtidos para os nanocompósitos com Cloisite 20A®.

Li, Zhang e Pan (2008) produziram o nanocompósito polimetacrilato de metila/caulinita pela técnica da polimerização via radical livre. Para a produção do nanocompósito foram utilizadas quantidades de caulinita de 5,0% (m/m) em relação ao monômero. Por análise de raios X observou-se que para o nanocompósito com caulinita modificada não houve pico em relação ao pico da caulinita sem modificação, indicando que as lamelas de caulinita esfoliaram na matriz polimérica. A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) confirmou a esfoliação da caulinita na matriz polimérica. Também realizaram análise por termogravimétrica (TGA) e constataram que o nanocompósito com caulinita tratada é mais estável que o PMMA puro. Os pesquisadores também realizaram testes mecânicos e observaram que o módulo de Young e tensão de escoamento do nanocompósito com caulinita foram maiores que as do PMMA puro.

A polimerização do monômero de metacrilato de metila no interior das lamelas de argila pode ser considerada uma técnica eficaz para a obtenção de nanocompósito com alto grau de esfoliação. Essa técnica envolve o inchamento prévio da argila com alguns componentes do sistema de polimerização, que pode ser o monômero. A utilização do monômero como agente intercalante requer a

prévia modificação da argila para torná-la organofílica e, portanto, compatível com o monômero de metacrilato de metila.

2.9 NANOCOMPÓSITOS FOTOPOLIMÉRICOS NÃO OBTIDOS PELOS PRINCÍPIOS AM

Uma aplicação atraente da polimerização fotoiniciada está na preparação de nanocompósitos polímero-argila e, neste caso, as moléculas de polímeros crescem no interior das galerias de argila sobre irradiação e, conseqüentemente, formam ligações covalentes entre as fases orgânicas e inorgânicas (AKAT *et al.*, 2008). Estudos em que a ligação de um fotoiniciador (NESSE *et al.*, 2006) ou sítios monoméricos (ORAL *et al.*, 2009) são utilizados nas camadas de argila com subsequente fotopolimerização dos monômeros imersos, têm levado à formação de nanocompósitos polímero/argila homogêneos.

Oral *et al.* (2009) utilizaram em seu estudo a polimerização fotoiniciada na preparação de nanocompósitos de Poli (metacrilato de metila) / Montmorilonita com diferentes proporções de montmorilonita, assim obtendo um nanocompósito com estrutura intercalada e esfoliada na mesma amostra. Esse estudo demonstrou também uma maior estabilidade térmica dos nanocompositos de Poli (metacrilato de metila) / Montmorilonita quando comparadas ao puro. A polimerização *in situ* fotoiniciada é um excelente caminho para a preparação de nanocompósitos polímero/argila.

Tan *et al.* (2008) obtiveram um elevado grau de conversão de acrilato com uma pequena quantidade de montmorilonita modificada com fotoiniciador por meio da troca de cátions pelo processo sol-gel². A argila esfoliada ficou dispersa na matriz orgânica sob a forma de multicamadas paralelas.

Valandro *et al.* (2014) realizaram um estudo de um nanocompósito de argila organofílica/poli(metacrilato de metilo) (PMMA) pelo método de fotopolimerização *in*

² Sol-gel é uma denominação aplicada a qualquer processo que envolve uma solução ou um sol que passa por uma transição chamada sol-gel. Nessa transição, a solução ou sol transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações químicas entre as partículas ou entre as espécies moleculares (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995).

situ. Neste estudo foram utilizados dois solventes, etanol e acetonitrila, e como agentes de modificação na preparação de argila organofílica, os surfactantes de brometo de octiltrimetilamônio (C8) e brometo de hexiltrimetilamônio (C16), com o objetivo de verificar quais são as influências da carga de argila organofílica e a natureza do solvente e do surfactante (C8 ou C16) sobre as propriedades térmicas e mecânicas. Inicialmente foram dispersos em etanol e acetonitrila com diferentes quantidades de SWY-1-C8 e SWY-1-C16, com 1,0, 3,0, e 5,0% (m/m) sob agitação durante uma noite. Após soluções contendo monômero metacrilato de metila ($2,4 \text{ mol.L}^{-1}$), Tioxantona (TX) ($1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$), etil 4-(dimetilamino) benzoato (EDB) ($2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) e a dispersão de argila modificada, em acetonitrila ou etanol, foram agitados por mais 1 hora sob uma atmosfera de azoto. Posteriormente, as amostras foram irradiadas por 4 horas com quatro lâmpadas 100 W Phillips, à temperatura ambiente.

Os autores relataram que os nanocompósitos (PMMA/SWY-1-C8 e PMMA/SWY-1-C16) exibiram uma melhora na estabilidade térmica devido à estrutura de argila esfoliada; já os nanocompósitos sintetizados em etanol obtiveram uma estrutura do tipo intercalado. As temperaturas de transição vítrea dos nanocompósitos PMMA/SWY-1-C16 foram significativamente maiores do que os valores obtidos para nanocompósitos PMMA/SWY-1-C8. Isso pode ser atribuído ao agente de modificação C16, que apresentou maior comprimento da cadeia hidrofóbica. Os nanocompósitos preparados em acetonitrila e etanol mostraram o módulo de armazenamento de até 2,8 e 2,0 vezes respectivamente maior do que o polímero puro, ou seja, a argila organofílica restringiu os movimentos segmentares de cadeias de polímero na interface argila-polímero.

Benfarhi *et al.* (2004) sintetizaram diferentes nanocompósitos por polimerização de reticulação fotoiniciada de epóxi, éter de vinílico e resinas à base de acrilato, contendo 3,0% (m/m) de argila organofílica e argila pura. Para o processo fotoiniciado, as amostras foram expostas à radiação UV de uma lâmpada de mercúrio de média pressão, com potência de saída de 80 W cm e intensidade de luz medida para ser de 500 mW/cm^2 . Avaliaram o grau de conversão por espectroscopia na região do infravermelho por meio do decréscimo da banda de 1410 cm^{-1} para as resinas de acrilato, e a presença da argila não afetou as amostras que foram produzidas com 30 μm de espessura. No monitoramento do módulo de armazenamento da resina epóxi/acrílico a 25°C obtiveram 190 MPa contra 1660

MPa para o microcompósito, demonstrando que os nanocompósitos são mais flexíveis e resistentes ao impacto, além dos valores de Tg serem mais baixos. Os autores destacaram ainda uma melhor investigação das propriedades por meio do ensaio de tração, mas apresentaram um estudo de nanocompósito de poliuretano/acrílico que obteve 25 MPa e o microcompósito 15 MPa de resistência à tração, enquanto o alongamento até a ruptura mostrou 7,5 MPa para o microcompósito e para o nanocompósito 15 MPa, como destaca a Figura 2.20.

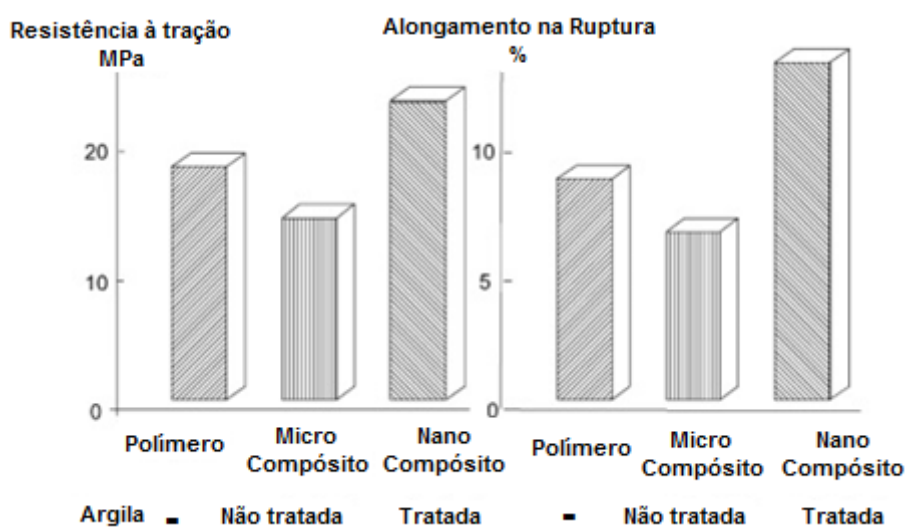


Figura 2.20 - Influência da argila modificada e argila não modificada na resistência a tração obtida pela cura UV.
Fonte: Benfarhi *et al.* (2004)

Adom, Schall e Guymon (2009) investigaram a influência de argilas organofílicas no comportamento da fotopolimerização e as propriedades físicas de um sistema de copolímero de diacrilato de tripropileno glicol (TRPGDA) e Tris trimetilopropano (3-mercaptopropionato) (TMPTMP). Para o estudo foi utilizada a argila cloisite 15A, argila cloisite modificada com brometo de 2- tetradecil-acriloiloxi (etil) dimetilamônio brometo (C14A) e argila cloisite e argila modificada com octadecil-2-acriloiloxi (etil) dimetilamônio de brometo (C18A). Para a fotopolimerização dos nanocompósitos dispersos 1, 3 e 5 % de peso foram expostos a uma luz com 365 nm de comprimento com intensidade de 3 mW/cm² com espessura de 25 µm. As propriedades mecânicas foram investigadas com a adição de 3% em peso, portanto para a Cloisite 15A, o módulo de Young aumenta aproximadamente 40%; já para as argilas organofílicas C14A e C18A, o aumento chega a 50% em comparação com o polímero puro, como demonstra a Figura 2.21.

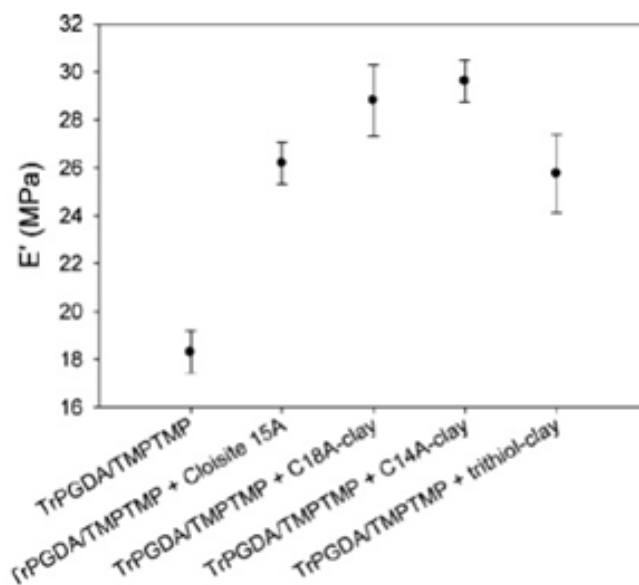
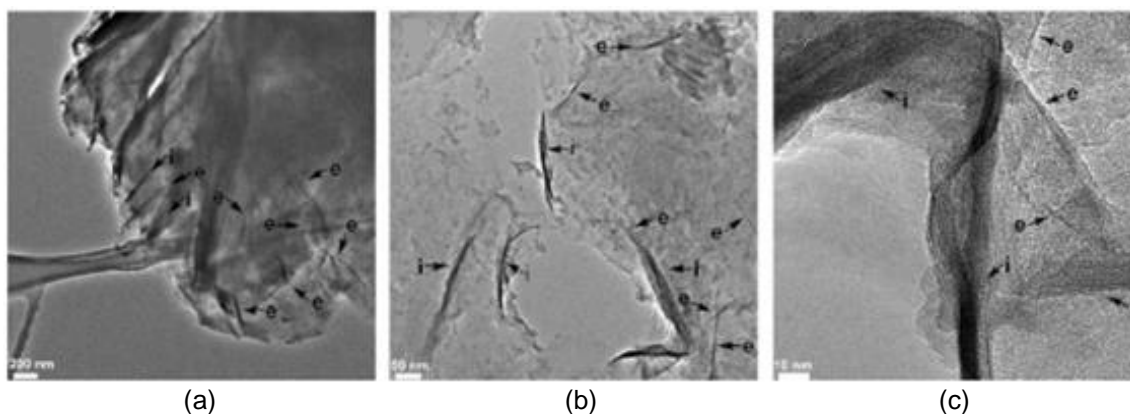


Figura 2.21 - Comparação do módulo de Young's das argilas modificadas com TMPTMP e TrPGDA.
Fonte: Adom, Schall e Guymon (2009)

Altinkok *et al.* (2011) realizaram um estudo na preparação de nanocompósito de poli (metacrilato de metila) PMMA/ MMT que foram produzidos com fotoiniciador do tipo II por polimerização *in situ* fotoiniciada de radicais livres. O nanocompósito foi produzido com 1, 3, e 5% de peso de argila e um fotoiniciador, com a mesma percentagem em peso de argila, foi misturado com monômero sem tubos de Pyrex, por meio de um agitador magnético com temperatura ambiente durante 3 horas e desgaseificados com nitrogênio antes da irradiação. Dois fotoiniciadores (camphorquinone e benzofenona) foram utilizados para conduzir a polimerização em que a amostra foi cercada por um círculo de 16 lâmpadas (Philips 8W) que emitem luz nominalmente em 350 nm (Rayonet merry-go-round fotoreator), ou um círculo de seis lâmpadas (Philips TL-D 18 W), emissor de luz nominalmente a 400-500 nm (Ker-Vis azul fotoreator) por um tempo de 3 horas. Com base nos resultados de difração de raios X e Microscopia eletrônica de transmissão, pode-se concluir que foram obtidos nanocompósitos PMMA/MMT com estruturas esfoliadas/intercaladas por irradiação com luz visível (Figura 2.22), bem como uma melhor estabilidade térmica de todos os nanocompósitos preparados pela polimerização *in situ* fotoiniciada em relação ao PMMA puro.



**Figura 2.22- Micrografias mostrando camadas esfoliadas de silicato / intercalados em diferentes ampliações;(a) 200 nm; (b) 50 nm; e (c) 10 nm.
Fonte: Altinkok *et al.* (2011)**

Kim e Kim (2008) verificaram o efeito de diferentes argilas modificadas com dimetildodecil vinilbenzil amônio (VDA) e siloxano diamina de amônio (SDA). A argila comercial cloisite 20A e a argila sem modificação foram avaliadas no comportamento de cura do nanocompósito de poliéster de acrilato/argila pelo método *in situ* por cura de luz UV para verificar o comportamento do mesmo; a composição de cada nanocompósito sendo fixado PEA (100 partes), HDDA (30 partes), argila (4 partes), e fotoiniciador (2 partes). Cada nanocompósito foi agitado durante 2 horas por um agitador mecânico até se obter uma mistura homogênea. Cada amostra foi curada utilizando um aparelho (JU-101, Jeil UV Co. Ltd., Coreia do Sul) equipado com uma lâmpada de mercúrio de alta pressão (80 W/cm^2) com luz UV no comprimento de onda de 250-450nm.

A Figura 2.23 mostra o efeito de diferentes argilas modificadas ou não sobre o comportamento de cura por UV do sistema nanocompósito PEA / argila. A conversão final do nanocompósito foi maior do que o polímero puro que foi ligeiramente afetado pelas alterações orgânicas da argila. O aumento da conversão final de cada nanocompósito pode ser atribuído à taxa de terminação inferior causada pela argila, isto é, as camadas de silicato da argila podem compartimentar as cadeias em crescimento e aumentar a viscosidade do meio de reação, resultando na diminuição da taxa de terminação. O nanocompósito PEA / VDA-MMT apresentou a maior conversão final entre os sistemas. Este resultado pode ser causado pelo fato de que o VDA tem os grupos funcionais de vinilo que podem reagir com grupos funcionais isolados de acrilato de resina matriz durante a cura por UV.

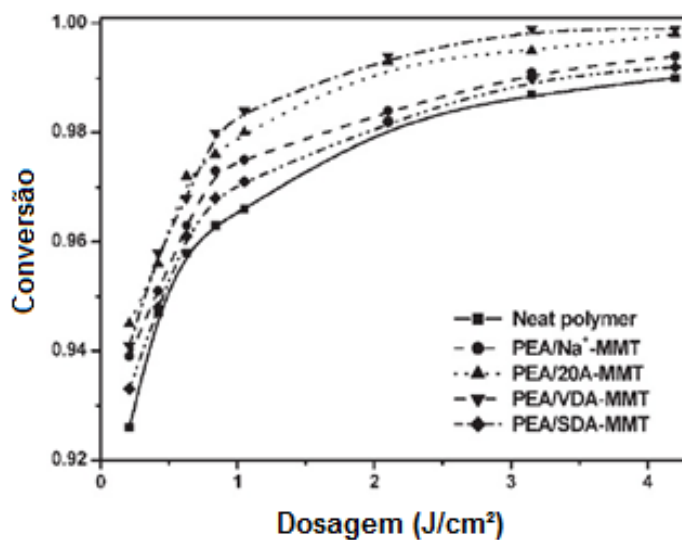


Figura 2.23 - O comportamento dos nanocompósitos curados por UV.
Fonte: Kim e Kim (2008)

Já a Figura 2.24 representa o nanocompósito de PEA/20, mostrando uma estrutura intercalada com espaçamento de 3 a 5 nm em conjunto com uma estrutura ligeiramente esfoliada, segundo Kim e Kim (2008).

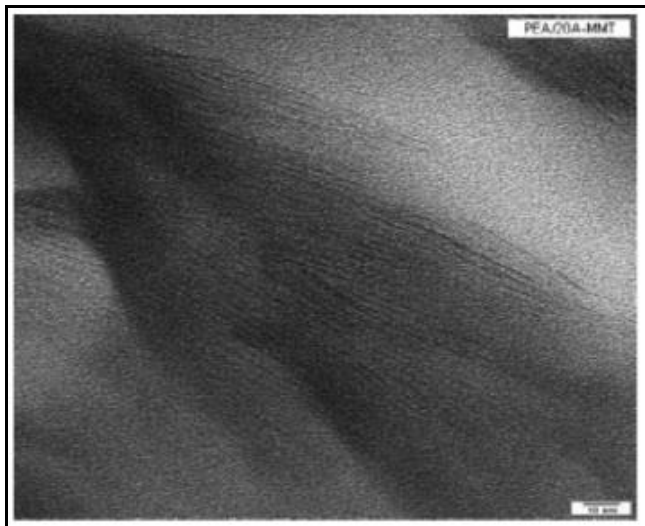


Figura 2.24- Comportamento dos sistemas de cura por UV de nanocompósito.
Fonte: Kim e Kim (2008)

2.10 CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO

A revisão de literatura mostrou que o acréscimo de pequenas quantidades de argila pura ou organofílica na matriz polimérica possibilita melhorar as propriedades mecânicas de tração, flexão e dureza, bem como diminuir a contração do material. O levantamento de pesquisas referente a essa temática trouxe diversos trabalhos de nanocompósitos de PMMA/argila, obtidos pelo processo de polimerização fotoiniciado. Porém, não foi possível identificar pesquisas sobre os nanocompósitos de polímero/argila para aplicação em AM, ou seja, deposição e cura por luz UV, camada a camada, repetidas vezes. Foram identificadas apenas pesquisas de nanocompósitos polímero/argila obtidos pelo processo de fotopolimerização em uma única camada.

Dessa forma, esta pesquisa busca a compreensão do comportamento de um nanocompósito de acrílico/argila obtido pelos princípios da AM.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento desta pesquisa.

3.1 MATERIAIS

A resina fotossensível utilizada para o desenvolvimento desta pesquisa foi formulada a partir da resina proposta por Souza (2014), em parceria com a empresa Allnex Brasil Comércio de produtos Químicos Ltda. O autor destacou a formulação S24 que atendeu aos requisitos desejáveis para uma aplicação em AM. A formulação S24 é composta de monômeros, oligômero, co-iniciador, fotoiniciador e os mesmos já foram definidos no capítulo 2.

A Tabela 3.1 apresenta a composição da formulação S24.

Tabela 3.1– Materiais da formulação S24.

Componente Químico	Souza (2014)		
	Descrição Allnex	Formulação S24	
		(gramas)	(Percentual)
Monômero	TMPTA®	2,5	42,02
	Ebecryl 171®	0,25	4,20
Oligômero	Ebecryl 7100®	2,5	42,02
Co-iniciador	Additol BP®	0,5	8,40
Fotoiniciador	Additol LX®	0,2	3,36

Fonte: Souza (2014)

A formulação S24 apresentou baixa resistência mecânica quando comparada com outras resinas disponíveis no mercado, conforme já relatado na revisão bibliográfica.

Nesse sentido, foram adicionados diferentes tipos de argilas naturais ou organofílicas para o presente estudo, a fim de melhorar a resistência mecânica e

diminuir a contração da nova formulação. Contudo, foi necessária a realização de um teste preliminar para identificar qual argila apresentava a melhor dispersão na formulação.

3.2 DEFINIÇÃO DA ARGILA

Para o teste preliminar foram selecionadas as argilas: Vulgel CN 45, Cloisite® Na⁺, Cloisite 30B®, Cloisite 20® e BN-CT, dessa forma, pode-se definir.

- Vulgel CN 45: bentonita sódica natural, fornecida pela empresa Aliança Latina Indústria e Comércio LTDA.
- Cloisite® Na⁺: bentonita natural importada dos Estados Unidos, comercializada e fornecida pela Southern Clay Products, Inc.
- Cloisite 30B®: bentonita organofílica importada dos Estados Unidos, comercializada e fornecida pela Southern Clay Products, Inc.
- Cloisite 20®: bentonita organofílica importada dos Estados Unidos, comercializada e fornecida pela Colormix.
- BN-CT: especificada como sendo uma argila organofílica, intercalada com o sal quaternário de amônio brometo de cetiltrimetil amônio (CT).

As argilas Vulgel CN 45 e Cloisite Na⁺ foram testadas para verificar o comportamento de dispersão com o monômero de base acrílica. A argila Cloisite 30B® foi selecionada, com base na literatura, uma vez que apresentou boa dispersão, além do aumento nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos preparados. A Cloisite 20® foi uma sugestão da empresa BYK *Additives & Instruments*, do grupo Altana, com sede na Alemanha, já que a Cloisite 30B® não está mais disponível no mercado. A argila organofílica BN-CT foi escolhida por se tratar de uma matéria-prima nacional de baixo custo com sal de amônio brometo de cetiltrimetil amônio.

A argila Cloisite 20® foi fornecida pela empresa Colormix, representante BYK. A argila organofílica BN-CT é desenvolvida no Laboratório de Materiais Poliméricos (LaMaPo), do Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI)

da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). As argilas Vulgel CN 45, Cloisite Na⁺ e a Cloisite 30B®, foram fornecidas pelo LaMaPo.

O passo inicial na preparação do nanocompósito polímero/argila foi responder: Como realizar a dispersão da argila na formulação desenvolvida por Souza (2014)?

Foram então, definidos alguns critérios, tais como:

- Não utilizar solvente para facilitar a dispersão, pois seria um processo a mais, aumentando o valor final da resina, além do manuseio de produtos químicos;
- Testar o comportamento de argilas modificadas (organofílicas) e argilas naturais não modificadas na dispersão;
- Utilizou-se concentração de 1,0% (m/m) total da formulação final e o mesmo não poderia apresentar a formação de corpo de fundo.

O levantamento do estado da arte apresentou algumas alternativas de materiais para realizar a dispersão como: monômero, oligômero, fotoiniciador e formulação final.

A Tabela 3.2 apresenta os testes realizados para dispersão das argilas, com agitação magnética.

Tabela 3.2- Formulações utilizadas para cada teste de dispersão.

Testes	TMPTA® (g)	Ebercyl 7100® (g)	Ebercyl 171® (g)	Cloisite 30B® (g)	BN-CT (g)	Cloisite Na ⁺ (g)	Argila Vulgel CN 45 (g)
Teste 01	15	-	-	-	-	-	0,15
Teste 02	-	15	-	-	-	-	0,15
Teste 03	7,5	7,5	-	-	-	-	0,15
Teste 04	15	-	-	0,15	-	-	-
Teste 05	5,0	5,0	5,0	0,15	-	-	-
Teste 06	15	-	-	-	-	0,15	-
Teste 07	15	-	-	-	0,15	-	-

Fonte: O autor (2016)

Após a definição da argila que apresentou a melhor dispersão no monômero TMPTA® (reagente mais adequado para essa etapa), houve a necessidade de realizar um novo teste com a Cloisite 20® e o monômero TMPTA®. Conforme

relatado anteriormente, o material 30B não estava mais disponível comercialmente. Para este teste foram utilizadas 15 g de TMPTA® e 0,15 g da argila Cloisite 20®. Após este estudo preliminar foram definidas duas argilas organofílicas para a realização desta pesquisa.

A dispersão das argilas ocorreu sob agitação magnética com velocidade controlada, durante 24 horas. Todos os testes foram preparados com a concentração de 1,0% (m/m).

O procedimento das dispersões seguiu os seguintes passos:

1º - Controle das condições ambientais do laboratório (temperatura e umidade) 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 do reagente com a respectiva massa definida conforme teste realizado.

A partir dos resultados desse primeiro teste (detalhados no Capítulo 4), duas argilas foram definidas para o uso nesta pesquisa, a Cloisite 20® e BN-CT.

Para a continuidade da pesquisa cada amostra foi identificada com uma sigla que corresponde ao tipo de argila, à respectiva concentração e à forma de dispersão para todo processo de fabricação, contendo o tempo de exposição de cada camada, usinagem do corpo de prova, ensaios mecânicos de tração, flexão e dureza, bem como a caracterização do material, registrados para posterior consulta e avaliação. Por exemplo: Cloisite 20® com 0,5% (m/m), obtidos pela dispersão 1 (C20-0,5-1) e BN-CT com 0,5% (m/m), obtidos pela dispersão 1 (BN-0,5-1).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS

Após a definição das argilas, as mesmas foram caracterizadas por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX). As amostras foram preparadas na forma de pastilha fundida, utilizando tetraborato de lítio como base. As pastilhas foram feitas com 9,0 g de tetraborato de lítio, 0,9 g da argila Cloisite 20® e argila BN-CT, 0,2 g de nitrato de amônio e 0,5 mL de solução de brometo de lítio 50%.

As medidas foram obtidas utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda sequencial, marca Philips/Panalytical modelo PW 2400, operando com fonte de raios X (tubo) de Rh de 3 kW.

O ensaio de perda ao fogo (PF) foi realizado para análise química quantitativa das bentonitas pelo somatório dos 10 principais óxidos, água, carbonato e matéria orgânica, uma vez que os elementos mais leves como H, C e O não são detectados pelo espectrômetro. A soma da PF com as concentrações obtidas por FRX devem ser próximas de 100%, nos casos em que outros elementos estão presentes apenas como traços. As amostras foram calcinadas a 1000°C por 2 h e a variação de massa foi avaliada.

3.4 DEFINIÇÃO E PREPARO DAS FORMULAÇÕES

Com a definição e a caracterização das argilas foram definidas as formulações, utilizando dois métodos de dispersão (1 e 2). Para o preparo das formulações, as argilas foram secadas numa estufa a 100°C por 2 horas.

Dispersão 1: A dispersão das argilas ocorreu no monômero TMPTA® sob agitação magnética, durante 24 horas, à temperatura ambiente. Para cada tipo de argila, foram preparadas formulações com as concentrações de 0,5%, 1,0% e 1,5% (m/m), conforme Tabela 3.3, para fabricação de 10 amostras de material de cada formulação.

Tabela 3.3- Formulações com argila obtidas pelo método de dispersão 1.

Formulações	Reagentes em gramas (g)					
	TMPTA® + Cloisite 20®	TMPTA® + BN-CT	Adittol BP®	Ebercryn 171®	Ebercryn 7100®	Adittol LX®
C20-0,5-1	42,5	--				
C20-1,0-1	42,5	--				
C20-1,5-1	42,5	--				
BN-0,5-1	--	42,5	8,5	4,25	42,5	3,4
BN-1,0-1	--	42,5				
BN-1,5-1	--	42,5				

Fonte: O autor (2016)

As formulações com a argila BN-CT com 0,5% (m/m) e a argila Cloisite 20® com 0,5% (m/m) foram escolhidas para um novo método de dispersão. O critério dessa escolha foi por terem apresentado os melhores resultados nos ensaios de tração e flexão, utilizando a dispersão 1.

Dispersão 2: Utilizou-se o mesmo método de dispersão 1, acrescentado de uma agitação de 60 minutos no ultrassom nas respectivas formulações (Tabela 3.4) para fabricação de 10 amostras de material de cada formulação.

O procedimento do preparo das formulações do nanocompósito seguiu os seguintes passos:

1º - Controle das condições ambientais do laboratório (temperatura e umidade) 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 reagentes que compõem a formulação, seguindo a ordem: do TMPTA® com argila, do Additol BP®, do Ebecryl 171® e do Ebecryl 7100®, de acordo com a definição prévia da massa de cada reagente;

4º - Realização da mistura com um agitador magnético com velocidade de número 3 do equipamento durante 15 minutos, garantindo que o Additol BP® estivesse totalmente diluído na formulação;

5º - Inserção do fotoiniciador Additol LX® - segundo a massa pré-determinada, seguido de agitação magnética com velocidade 3 do equipamento durante 10 minutos, garantindo assim a total homogeneização dos reagentes;

6º - Inserção da formulação no ultrassom durante 60 minutos com frequência de 40 KHz.

Tabela 3.4 - Formulações obtidas pela dispersão 2.

Formulações	Reagentes em gramas (g)					
	TMPTA® + Cloisite 20®	TMPTA® + BN-CT	Additol BP®	Ebecryl 171®	Ebecryl 7100®	Additol LX®
C20-0,5-2	42,5	-	8,5	4,25	42,5	3,4
BN-0,5-2	-	42,5				

Fonte: O autor (2016)

Para secagem das argilas foi utilizada uma estufa de secagem e esterilização de pequeno porte, marca MEDCLAVE, modelo ES200, com capacidade de 8 litros, temperatura regulável de 0 a 200°C, com potência de 1250 W, localizada no laboratório de materiais da Neodent.

A balança eletrônica de precisão da marca Shimadzu, modelo BL 320S, com resolução 0,001 [g] foi utilizada para mensurar o peso dos reagentes usados para o preparo das formulações no laboratório de materiais da Neodent.

O preparo das dispersões das argilas no monômero TMPTA® foi realizado em um agitador de marca Macro, modelo Q26, fabricado por Quimis Aparelhos Científicos Ltda, pertencente ao laboratório de materiais da Neodent. Este possui aquecimento, frequência de 60 Hz, potência de 600 W e uma velocidade de agitação entre 50 a 1300 rpm, conforme ilustra a Figura 3.1.

Foram utilizados junto com o agitador uma barra magnética recoberta de teflon lisa e Becker, graduado, com capacidade de 100 ml e 250 ml. A mistura consiste em rotacionar a barra magnética dentro do Becker, fazendo um movimento do fluido, assim ocorrendo a mistura dos reagentes.



Figura 3.1 - Agitador Magnético.
Fonte: O autor (2016)

Para o preparo do método de dispersão 2, além do agitador magnético também foi utilizado o ultrassom conforme Figura 3.2. O ultrassom de marca Soni-Tech, modelo Soni-Top 404 A, com frequência de 40 KHz e potência de 200 W, também do laboratório de materiais da Neodent



Figura 3.2– Ultrassom.
Fonte: O autor (2016)

3.5 PREPARO DA AMOSTRA DO MATERIAL PELO PRINCÍPIO DA AM

Para a fabricação da amostra do material por camada foi necessário utilizar um molde desenvolvido por Souza (2014), fabricado em acrílico, uma vez que não se dispunha de um equipamento ou aparato AM que pudesse realizar a adição de camadas de resina de forma automatizada. Portanto, o objetivo do molde foi facilitar a deposição de camada, pois havia a necessidade da delimitação geométrica e dimensional.

Cada camada foi depositada com um volume de 0,5 mL, o que corresponde a uma espessura teórica de 0,5 mm, uma vez que o molde tem dimensões de 67 x 15 mm = 1005 mm².

As aplicações das camadas foram mensuradas com seringa de insulina com capacidade de 1,0 mL e divisões de 0,02 mL. Para essa aplicação a resina ficou em uma estufa, com temperatura entre 30 a 40°C para diminuir sua viscosidade e facilitar a deposição.

Na confecção da amostra do material o tempo de exposição e o método de uniformização da camada depositada foram replicados com base no estudo desenvolvido por Souza (2014). A Figura 3.3 demonstra as inclinações do molde que foram utilizadas para uniformização da resina até cobrir o substrato de silicone ou a

camada anterior polimerizada parcialmente. O processo foi repetido, camada a camada, até obter a amostra do material para posterior usinagem do corpo de prova.



Figura 3.3 - Direções de inclinação do molde para uniformização das camadas.
Fonte: Souza (2014)

Dessa forma, facilitando a usinagem do corpo de prova final, em conformidade com ASTM D 638-10 (teste de tração) e ASTM D 790-10 (teste de flexão), como ilustra a Figura 3.4.

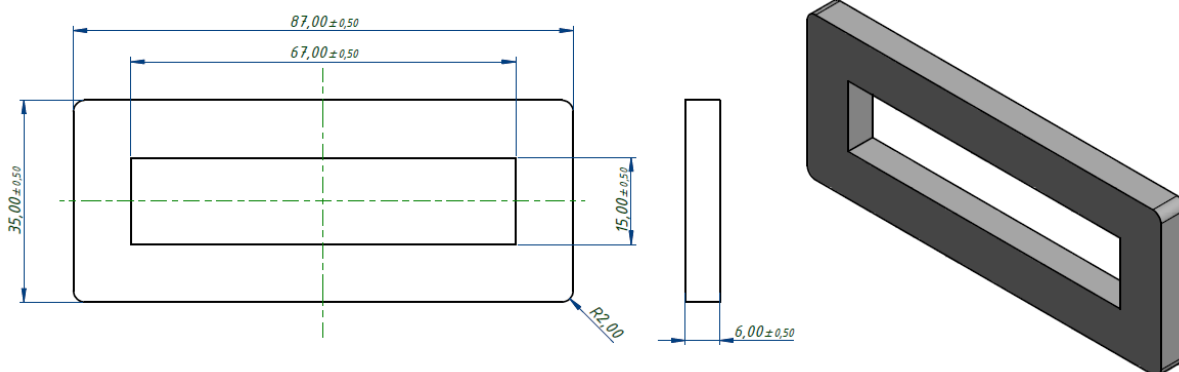


Figura 3.4 - Molde para obtenção da amostra curada para usinagem dos corpos de provas.
Fonte: Adaptado de Souza (2014)

Com o objetivo de facilitar a desmoldagem da amostra do material após o processo de fotopolimerização, foi desenvolvido um substrato de material odontológico de marca *Cotène Whaledent* chamado *Speedex Putty*, com base de silicone com 1,4 mm de espessura, conforme apresenta a Figura 3.5.



Figura 3.5 - Substrato de silicone.
Fonte: O autor (2016)

Para a realização da cura do material foram confeccionadas 10 amostras de material para cada formulação, sendo que 5 foram usinadas para ensaio de tração e 5 para o ensaio de flexão.

Cada amostra de material foi submetida à irradiação UV-C com um tempo de aproximadamente 6 segundos por camada. Isto foi realizado por um aparato desenvolvido por Souza (2014). Na última camada, o tempo foi acrescido de 30 segundos para garantir que as últimas camadas estivessem totalmente curadas, uma vez que a emissão de luz UV-C realiza a polimerização superficial e em profundidade. O tempo de 6 segundos estipulado por camada não realiza a cura por completo, pois quando depositada a próxima camada, a mesma precisa aderir àquela já depositada. Após cada deposição, a amostra foi submetida a um repouso de 10 segundos (não computado no tempo de produção das amostras) para uniformização da camada, para então ser submetida à fonte UV-C.

O tempo médio de produção de uma amostra do material foi em torno de 20 minutos, considerando o tempo médio de exposição da formulação à fonte UV-C, a deposição das camadas, nivelamento manual, inserção do molde no aparato experimental, retirada do aparato experimental e retirada da amostra do material do molde.

Para realizar a cura das formulações foi utilizado um equipamento com uma fonte de emissão de raios UV-C, enclausurada em um invólucro de policloreto de vinila (PVC) e poliestireno extrudado (XPS) com dimensões de 230x194x71 mm. O autor destaca a necessidade de utilizar uma barreira de emissão ao ambiente, evitando que os raios UV-C atinjam a pele ou olhos do observador quando ligada. Para o desenvolvimento dessa pesquisa foi utilizado o mesmo aparato desenvolvido por Souza (2014), disponibilizado pelo próprio pesquisador. A Figura 3.6 demonstra o equipamento utilizado nesta pesquisa.

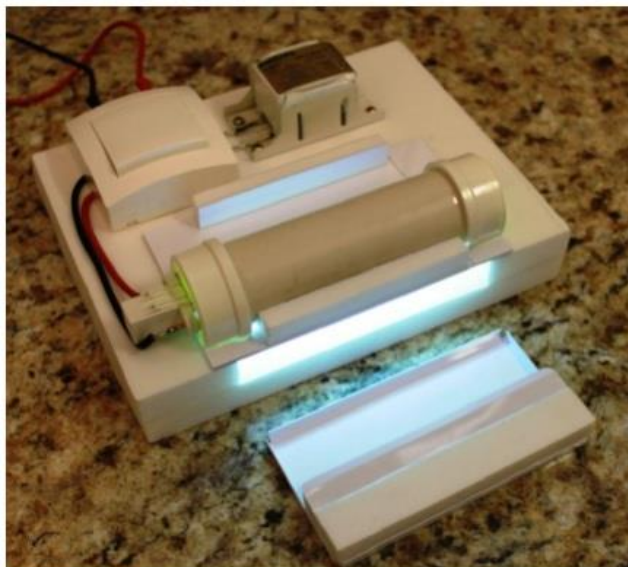


Figura 3.6 - Aparato experimental com fonte UV-C ligada.
Fonte: Souza (2014)

A lâmpada UV-C utilizada no equipamento de cura da resina apresenta uma faixa de emissão de 250 nm de comprimento, com uma fonte de 13V (Figura 3.7). A lâmpada foi escolhida por apresentar uma faixa de emissão dentro da faixa de absorção do fotoiniciador Adittol LX®, utilizado nas formulações da pesquisa (SOUZA, 2014).

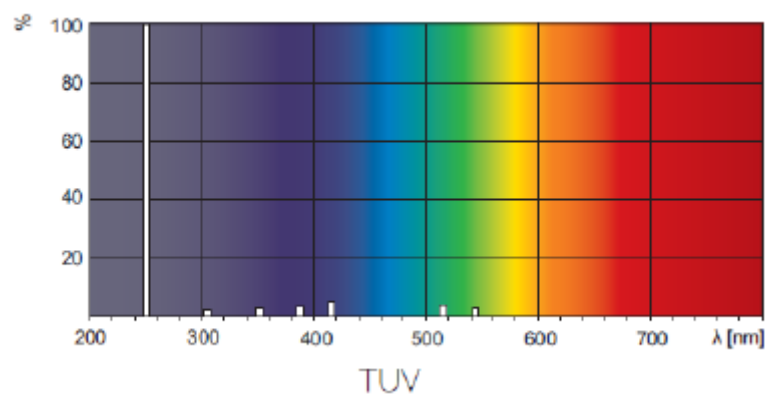
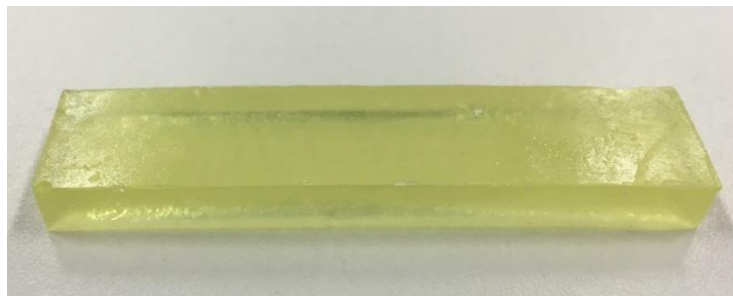


Figura 3.7 - Comprimento de onda da fonte UV-C.
Fonte: Philips (2015)

O tipo de fonte empregada é comumente utilizada para desinfecção, pois trata-se de uma lâmpada germicida, facilmente encontrada no mercado de produtos específicos para esse fim (SOUZA, 2014).

A Figura 3.8 apresenta uma amostra do material obtido pelos princípios da AM, logo depois de retirada do molde de acrílico.



**Figura 3.8 - Amostra do material obtido pelo princípio da AM.
Fonte: O autor (2016)**

3.6 CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES

Esta seção apresenta o conjunto de análises que foram selecionadas para caracterizar as formulações apresentadas na seção 3.3, contendo a análise de empenamento e contração, ensaios mecânicos de tração, flexão e dureza e a caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersa de raios X (EDS), acoplada ao MEV, difração de raios X, termogravimetria e viscosidade.

3.6.1 Mensuração do empenamento e contração das amostras de material

Durante o desenvolvimento de novos materiais para AM é necessário conhecer a contração destes após o processo cura. Neste sentido, foi analisado logo após a formação da amostra do material, o comprimento e a largura, por meio de um paquímetro digital da marca Mitutoyo, com resolução 0,05 mm. Para a análise do empenamento foi utilizado um projetor de perfil da marca Easson EP-1 com resolução 0,001 mm, sendo que foi mensurada a flecha no centro do corpo da amostra do material.

Para as medições do empenamento e contração foram utilizados 10 amostras de material de cada formulação com a respectiva concentração de argila e foi calculada a média.

3.6.2 Ensaio mecânico de tração, flexão e dureza.

Para obtenção dos corpos de prova para o ensaio de tração e flexão, as amostras do material obtidas pelo princípio da AM foram usinadas em um centro de usinagem Travis, modelo M450. O processo foi necessário para atender os requisitos dimensionais exigidos pelas normas ASTM D 638-10 de tração e ASTM D 790-10 de flexão, conforme mostrado na Figura 3.9 e Figura 3.10, como referenciado no trabalho de Souza (2014).

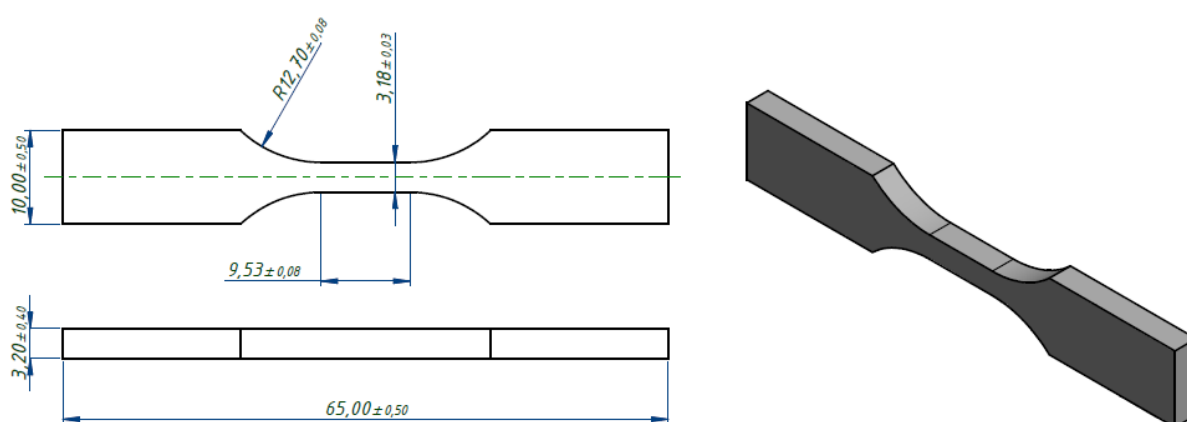


Figura 3.9 - Corpo de prova de tração.
Fonte: Adaptado de Souza (2014)

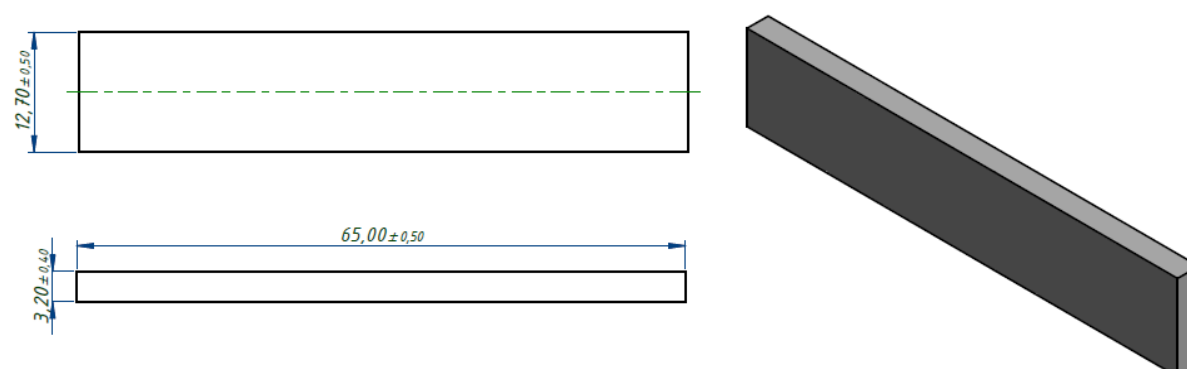


Figura 3.10 - Corpo de prova de flexão.
Fonte: Adaptado de Souza (2014)

A Figura 3.11 apresenta o corpo de prova de tração das respectivas amostras.

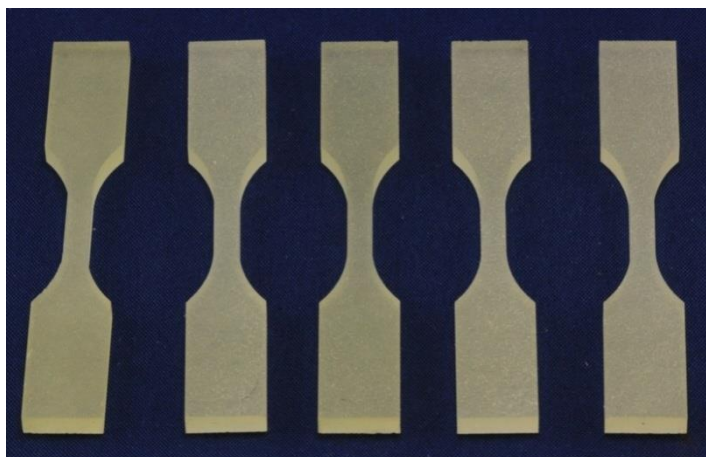


Figura 3.11- Corpo de prova de tração após usinagem.
Fonte: O autor (2016)

A Figura 3.12 mostra o corpo de flexão após a usinagem das respectivas amostras.

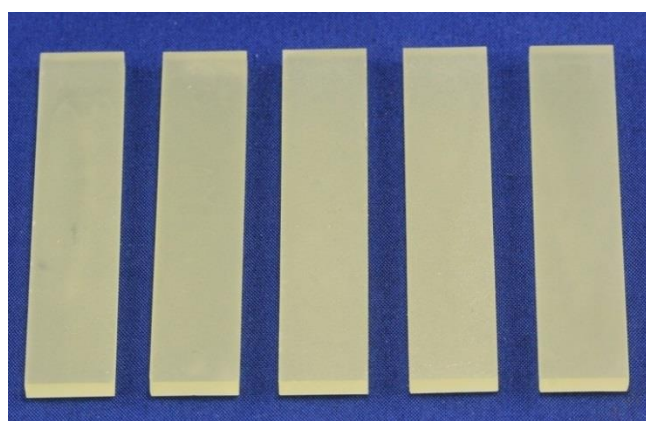


Figura 3.12 - Corpo de prova de flexão após usinagem.
Fonte: O autor (2016)

O tempo médio de usinagem de cada corpo de prova para os ensaios de flexão foi de aproximadamente 3 minutos, e os de tração, em torno de 5 minutos. O tempo médio para obtenção de um corpo de prova de flexão foi de aproximadamente 23 minutos e para os corpos de prova de tração por volta de 25 minutos. O tempo para obtenção do corpo de prova é calculado contabilizando o tempo de confecção da amostra de material (deposição das camadas e exposição à fonte UV-C) somado ao tempo de usinagem.

Para realização dos ensaios de resistência à tração e flexão foi utilizada uma máquina universal da marca Instron modelos 3382, com capacidade de 100 kN, com faixa de velocidade de 0,01 a 1000 mm/min, cedida pelo laboratório de materiais da Neodent.

Para o ensaio de resistência à tração foi utilizada uma velocidade 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. O número de amostras foi adaptada da ASTM D 638-10, sendo mensurados 5 corpos de prova de cada formulação obtida.

Para o ensaio de flexão foi utilizado um dispositivo baseado na norma ASTM D 790-10, desenvolvido por Souza (2014), sendo replicada a mesma velocidade de ensaio, que foi de 1,37 mm/mim. O número de amostras foi adaptada da ASTM D 790-10, sendo mensurados 5 corpos de prova de cada formulação obtida.

Para o ensaio de dureza, foi utilizado um durômetro da marca Kobi Durometer, modelo KR-14A, na escala Shore A, também cedido pelo laboratório de materiais da Neodent. Para esse ensaio foram utilizados os mesmos corpos de prova utilizados no ensaio de flexão, sendo também medidos 5 corpos de prova de cada formulação.

3.6.3 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

As informações sobre espessura e adesão entre as camadas dos nanocompósitos fotoiniciados foram obtidas por MEV, fazendo uso de um equipamento Shimadzu, modelo SSX-550 com energia de 30 kv. Acoplado ao MEV foi realizada a análise por espectroscopia por energia dispersa de raios X (EDS), com o software SEDX-550 com corrente de 15 kv e a uma distância de trabalho de 16 mm.

A mensuração e análise da espessura das camadas foi realizada em 5 corpos de provas, diretamente nas superfícies fraturadas dos corpos de prova do ensaio de flexão. A análise foi realizada na formulação sem argila e com argila Cloisite 20® e BN-CT, obtidas pela dispersão 1 e 2.

A análise por MEV-EDS foi realizada para as amostras C20-0,5-1 E BN-0,5-1, a fim de identificar a composição química das manchas brancas.

3.6.4 Difração de Raios X (DRX)

As informações sobre a estrutura do nanocompósito foram obtidas pela análise de difração de raios X (DRX). Foi utilizado um difratômetro Shimadzu, modelo XRD 7000, com varredura de 3 a 50° (2θ), radiação de Cu Kα de comprimento de onda (λ) - 0,154nm, velocidade de varredura de 1° min⁻¹, corrente de 30 mA e voltagem de 40 KV.

O espaçamento basal foi calculado através da Equação 1 de Bragg .

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (1)$$

O n é o número inteiro, neste caso igual a 1, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância interplanar e θ é o ângulo entre o feixe incidente e o plano da amostra.

A análise por DRX foi realizada na formulação sem argila e com argila Cloisite 20® e BN-CT, obtidas pela dispersão 1 e 2.

3.6.5 Termogravimetria (TG)

A análise por TG é uma técnica que permite estudar as alterações na massa (perda ou ganho) de uma determinada amostra durante o aquecimento controlado.

Os estudos de perda de massa das amostras foram realizados em função da temperatura em um equipamento da Netzch, modelo STA 449 F3. As análises foram submetidas ao aquecimento de 30 a 900 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C/min e fluxo de 50 mL/min e a seguinte programação de atmosfera: (1): 30 a 530°C - nitrogênio e (2): 550 a 900°C – oxigênio, conforme a ASTM E1131.

A análise termogravimétrica foi realizada apenas com as formulações sem argila, Cloisite 20® com 0,5 (m/m) e BN-CT com 0,5 (m/m), obtidas pelo método de dispersão 1 e 2.

3.6.6 Viscosidade

No intuito de conhecer a viscosidade das formulações foi utilizado um viscosímetro de marca Brookfield, modelo RVD IIA PRO. O ensaio consiste em

exercer um torque no *spindle* adequado para colocá-lo em movimento sobre a formulação, assim mensurando o valor necessário para alcançar uma determinada velocidade de rotação constante. Este torque é dependente da viscosidade do fluido. Para obter o resultado em centipoises (cPs), o valor encontrado foi multiplicado pelo fator de correção do *spindle* utilizado no ensaio. A análise de viscosidade foi avaliada apenas para as formulações sem argila C20-0,5-1 e BN-0,5-1.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados e discussões relacionados aos ensaios e análises apresentadas no Capítulo 3.

4.1 DEFINIÇÃO DA ARGILA

Os testes preliminares, descritos na Tabela 3.2, utilizando o agitador magnético para a dispersão da argila pura ou organofílica, mostraram a formação do corpo de fundo nos testes 1, 2, 3 e 6. A Figura 4.1 apresenta a formação do corpo de fundo para argila Vulgel CN 45 do teste 1. Isso levou ao descarte das argilas CN 45 e Cloisite Na⁺. O teste 5 encontrou dificuldade em agitar a formulação devido à alta viscosidade do material.

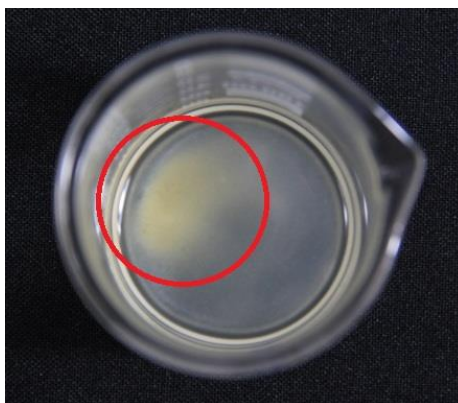


Figura 4.1 - Formulação com argila Vulgel CN 45 apresentando corpo de fundo.
Fonte: O autor (2016)

Com base na análise visual das dispersões, o teste 4 (Cloisite 30B®) e o teste 7 (BN-CT) não apresentaram a formação do corpo de fundo. Dessa forma, definiu-se o uso destas argilas para o desenvolvimento da pesquisa, mas devido à falta da Cloisite 30B®, como já relatado no item 3.2, foi necessário realizar novo teste.

O teste de dispersão da argila Cloisite 20® com o monômero TMPTA não apresentou a formação do corpo de fundo. A Figura 4.2 (a) apresenta a argila Cloisite 20® e a Figura 4.2 (b) apresenta a argila BN-CT sem a formação de corpo de fundo em ambos os casos. Assim, definiram-se estas duas argilas, dispersas no monômero TMPTA®, como materiais utilizados nesta pesquisa.



Figura 4.2 - (a) - Formulação com argila Cloisite 20® e (b) - Com argila BN-CT, sem formação do corpo de fundo.
Fonte: O autor (2016)

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS

A Tabela 4.1 apresenta a composição química quantitativa da Cloisite 20® e da BN-CT. Na argila Cloisite 20® observa-se uma redução nos teores de SiO₂ (dióxido de silício), Al₂O₃ (óxido de alumínio), Fe₂O₃ (óxido de ferro), MgO (óxido de magnésio), Na₂O (óxido de sódio), TiO₂ (dióxido de titânio), P₂O₅ (pentóxido de fósforo) e o aumento no teor de perda de massa (P.F). Esse comportamento deve-se, provavelmente, ao fato de a estrutura química do modificador ser eliminada junto com a matéria orgânica e moléculas de AGU, fato que promove proporcionalmente a diminuição no teor dos principais óxidos, isto é, a redução relativa nos teores de óxidos indica que a maioria dos cátions trocáveis é substituída pelo modificador (VELASCO *et al.*, 2005; LEITE; RAPOSO; SILVA, 2008).

Tabela 4.1- Composição química das argilas Cloisite 20® e BN-CT (Em Porcentagens).

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	P.F.	Soma
Cloisite 20®	40,80	13,29	2,89	0,48	1,55	0,17	0,18	0,20	0,01	0,03	40,10	99,70
BN-CT	49,90	16,40	4,09	0,46	2,23	0,17	0,52	0,46	0,00	0,08	25,70	100,01

Fonte: O autor (2016)

A perda de massa ao fogo, em torno de 40% da massa total da Cloisite 20® e 26% da BN-CT, está relacionada à perda de moléculas de água de absorção e/ou de coordenação e também, de matéria orgânica (GARCIA, 2003, MORITA; BARBOSA; KLOSS, 2015).

4.3 PREPARO DA AMOSTRA DO MATERIAL PELO PRINCÍPIO DA AM

O tempo médio de exposição da fonte UV-C das amostras de material confeccionado camada a camada com a formulação sem e com argila, obtido pelo método de dispersão 1 e 2 foram semelhantes, obtendo um valor aproximado de 93,5 segundos. Na pesquisa de Souza (2014), o tempo médio obtido para o corpo de prova para o ensaio de tração foi de 91 segundos e para o corpo de prova para o ensaio de flexão foi de 98 segundos.

O preparo da amostra do material, o tempo de exposição à fonte UV-C de cada camada e de cada corpo de prova utilizado nos ensaios mecânicos e na caracterização da resina fotossensível são demonstrados no Apêndice A.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES

Esta seção apresenta os resultados dos ensaios e análises demonstrados na seção 3.7.

4.4.1 Resultados do empenamento e contração

Após a desmoldagem da amostra do material foi possível verificar o empenamento (Figura 4.3) e as contrações ocorridas durante o processo de cura do material pelos princípios da AM.

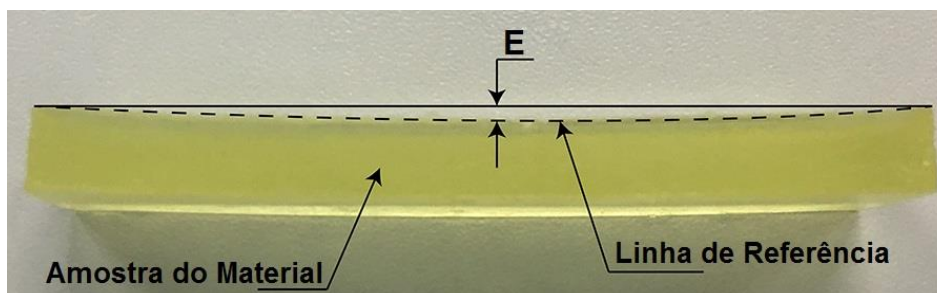


Figura 4.3 - Empenamento da amostra do material com argila após processo de cura pelos princípios AM.
Fonte: O autor (2016)

A Tabela 4.2 apresenta os resultados médios das 10 amostras utilizadas para medir o valor da flecha para a amostra de material com argila Cloisite 20® obtidos a partir da dispersão 1 e 2, após o processo de cura.

Tabela 4.2 - Valores da flecha das amostras do material sem argila e com argila Cloisite 20® e BN-CT, obtidas pela dispersão 1 e 2.

Formulações	Valor da Flecha
Sem argila	1,04 ± 0,01
C20-0,5-1	0,85 ±0,01
C20-1,0-1	0,86 ±0,02
C20-1,5-1	0,84 ±0,01
BN-0,5-1	0,92±0,01
BN-1,0-1	0,93±0,01
BN-1,5-1	0,92±0,02
C20-0,5-2	0,85 ±0,01
BN-0,5-2	0,92±0,01

Fonte: O autor (2016)

O empenamento (valor da flecha) da amostra do material obtido para a formulação sem adição de argila foi similar ao valor obtido por Souza (2014), de 1,10 mm.

As amostras com a Cloisite 20® obtidas pela dispersão 1 e 2 apresentaram valores semelhantes, não possibilitando indicar a melhor devido ao desvio padrão. Mas quando se comparam as amostras com e sem argila, as amostras com argila apresentaram uma pequena redução no valor da flecha, indicando que a Cloisite 20® pode auxiliar nesta redução.

As amostras com a BN-CT obtidas pela dispersão 1 e 2 também apresentaram valores semelhantes. O mesmo ocorre quando comparadas com a

amostra sem argila, devido ao desvio padrão. Este resultado indica que a adição da argila BN-CT não auxilia na redução do empenamento. Comparando as amostras obtidas com as argilas Cloisite 20® e BN-CT, também não foi possível identificar melhora entre as amostras.

A Tabela 4.3 apresenta os resultados médios das 10 amostras mensuradas de contração do comprimento para as amostras de material sem argila e com argila obtidas pela dispersão 1 e 2 em relação às dimensões do molde de acrílico.

Tabela 4.3 - Contração do comprimento das amostras do material sem argila e com argila Cloisite 20® e BN-CT, obtidas pela dispersão 1 e 2.

Formulações	Molde (mm)	Média (mm)	Contração
Sem argila		66,84 ±0,01	0,83%
C20-0,5-1		66,95±0,01	0,67%
C20-1,0-1		66,96 ±0,01	0,65%
C20-1,5-1		66,99 ±0,01	0,61%
BN-0,5-1	67,40	66,89 ±0,01	0,75%
BN-1,0-1		66,88 ±0,01	0,77%
BN-1,5-1		66,89 ±0,01	0,76%
C20-0,5-2		66,95 ±0,01	0,66%
BN-0,5-2		66,90 ±0,01	0,75%

Fonte: O autor (2016)

A contração da amostra de material sem argila foi de 0,83%. Esse valor é semelhante à pesquisa de Souza (2014), a qual obteve uma contração para o comprimento de 0,76%, demonstrando que não houve diferença significativa entre os métodos de preparo da formulação do material sem argila.

Dentre as formulações, a amostra C20-1,5-1 apresentou a menor contração (0,61%) em relação à amostra do material sem adição de argila, mesmo que pequena.

Já as amostras de material com argila Cloisite 20®, obtidas pela dispersão 1 e 2, não apresentaram melhora devido ao desvio padrão. O mesmo pode ser observado com as amostras de material com a argila BN-CT. De uma forma não conclusiva, a argila Cloisite 20® tende a apresentar menor contração no comprimento do que a argila BN-CT nos métodos utilizados nesta pesquisa.

No Apêndice B, podem ser verificadas as dimensões de empenamento, comprimento e largura obtidas para cada amostra de material das argilas Cloisite 20® e BN-CT obtidos pela dispersão 1 e 2.

Outro ponto observado durante o processo de fotopolimerização nas amostras do material foi o acúmulo da resina nas laterais do molde. A Figura 4.4 demonstra o efeito da concentração do material nas bordas do molde e a contração na porção central. Souza (2014) descreve que esse acúmulo pode ser a tensão superficial, fato que reduz a espessura na porção central do corpo de prova.

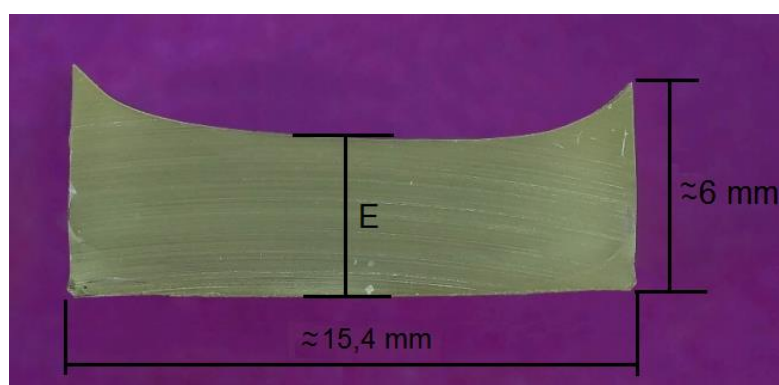


Figura 4.4 – Concentração de resina nas laterais do molde ocorridos para dispersão (1 e 2).

Fonte: O autor (2016)

A Tabela 4.4 apresenta a mensuração da espessura (E) nas amostras de material obtidas pela dispersão 1 e 2. Para cada amostra foi realizada apenas uma medida, pois a mensuração é destrutiva.

Tabela 4.4 - Contração na porção central das amostras do material sem argila e com argila Cloisite 20® e BN-CT, obtidas pela dispersão 1 e 2.

Formulações	E (mm)
Sem argila	4,12
C20-0,5-1	4,31
C20-1,0-1	4,24
C20-1,5-1	4,25
BN-0,5-1	4,27
BN-1,0-1	4,25
BN-1,5-1	4,25
C20-0,5-2	4.33
BN-0,5-2	4.29

Fonte: O autor (2016)

As amostras de material com argila Cloisite 20® e BN-CT, obtidas pela dispersão 2, apresentaram os melhores resultados quando comparadas com as amostras de material obtidas pela dispersão 1 e sem adição de argila. Destaca-se a amostra de material com a Cloisite 20® 0,5% (m/m) obtida pela dispersão 2, com o melhor resultado. Esse fato pode estar relacionado com a maior pureza dessa argila e seu possível efeito como agente nucleante.

4.4.2 Ensaio de Tração

A Figura 4.5 apresenta a curva tensão x deformação das 5 amostras de material obtidas pela formulação C20-1,0-1, o que pode representar a curva característica do ensaio de tração das amostras de material sem e com argila Cloisite 20® e BN-CT, obtida pela dispersão 1 e 2, uma vez que as curvas são semelhantes.

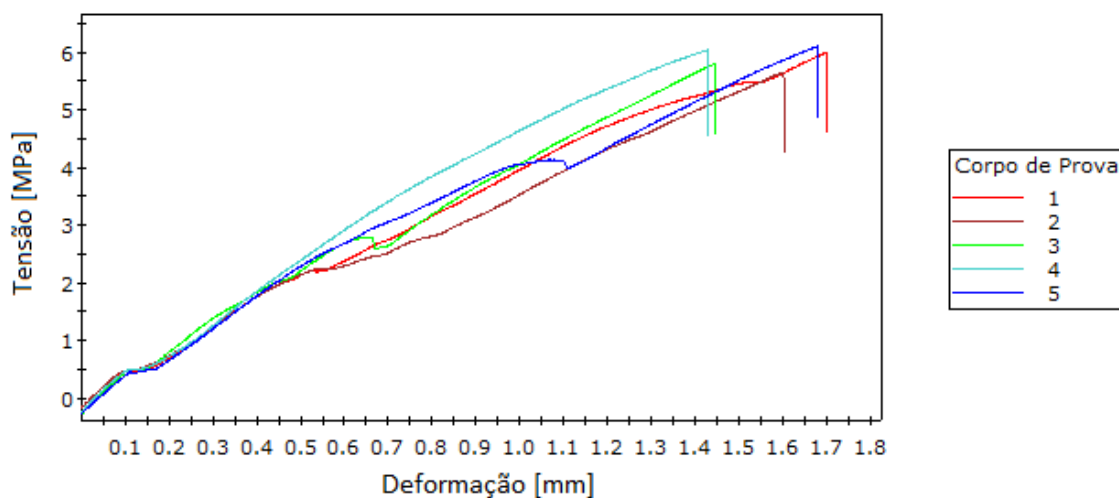


Figura 4.5 - Curva tensão x deformação das amostras C20-1,0-1 para o ensaio de tração.
Fonte: O autor (2016)

Os resultados dos ensaios de tração das amostras de material sem adição de argila e com as argilas Cloisite 20® e BN-CT, obtidas pela dispersão 1 e 2, são apresentados na Figura 4.6, com características de um material frágil, dessa forma a tensão de ruptura é igual à tensão máxima.

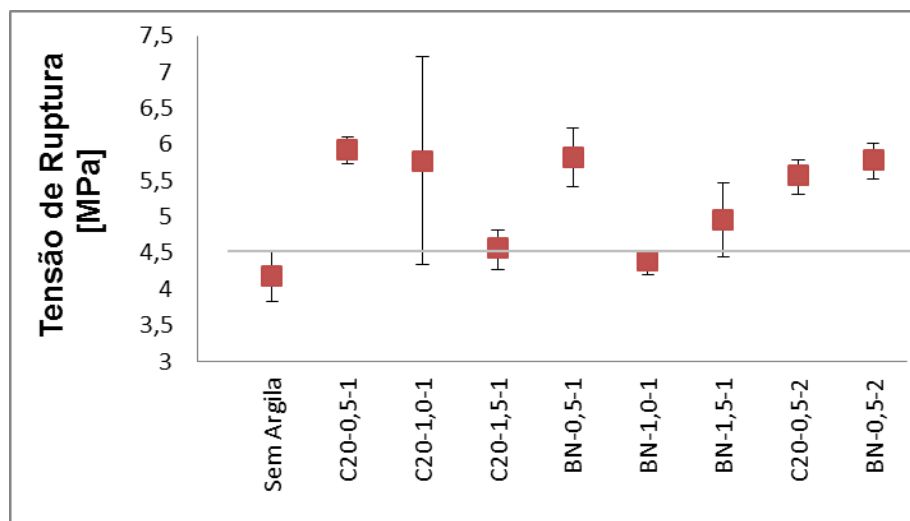


Figura 4.6 - Resultados dos ensaios de tração para as amostras de material sem argila e com as argilas Cloisite 20® e BN-CT, obtida pela dispersão 1 e 2.

Fonte: O autor (2016)

As amostras C20-0,5-1 e BN-0,5-1 apresentaram um ganho de 21% e 16% respectivamente, quando comparadas com a formulação sem adição de argila. Toda amostra em que o menor desvio padrão estiver acima da linha cinza (Figura 4.6) apresenta ganho. Este ganho na resistência à tração está diretamente relacionado com a microestrutura do material, obtida após o processo de dispersão, pois a presença de forças de interação favoráveis entre o polímero e a argila traduz a melhor eficiência da transferência da tensão durante a tração (MORITA; BARBOSA; KLOSS, 2015). As demais formulações não apresentaram ganho real devido ao desvio padrão entre os ensaios. Já as amostras C20-0,5-2 e BN-0,5-2 apresentaram um ganho de 15% e 18% respectivamente. Comparando os resultados de tração das amostras obtidos pela dispersão 1 com os da dispersão 2, identificou-se que não houve melhora, ou seja, o método de dispersão não influenciou na resistência à tração do corpo de prova.

Esses resultados ainda não podem ser considerados satisfatórios quando comparados com alguns materiais rígidos disponíveis pela Stratasys que variam de 20 a 65 MPa. Algumas pesquisas, como a de Chang *et al.* (2004) obtiveram uma resistência à tração de 75 MPa. Chockalingang, Jawahar e Chandrasekhar (2006) obtiveram uma resistência à tração de 56 MPa para uma amostra construída por jateamento de material. E Souza (2014) obteve uma resistência à tração média de 7,39 MPa, utilizando o mesmo princípio de obtenção do corpo de prova.

4.4.3 Ensaio de Flexão

A Figura 4.7 apresenta a curva tensão x deformação das 5 amostras de material obtidas pela formulação C20-1,0-1, a qual pode representar a curva característica do ensaio de flexão das amostras de material sem e com argila Cloisite 20® e BN-CT obtidas pela dispersão 1 e 2, uma vez que as curvas são semelhantes.

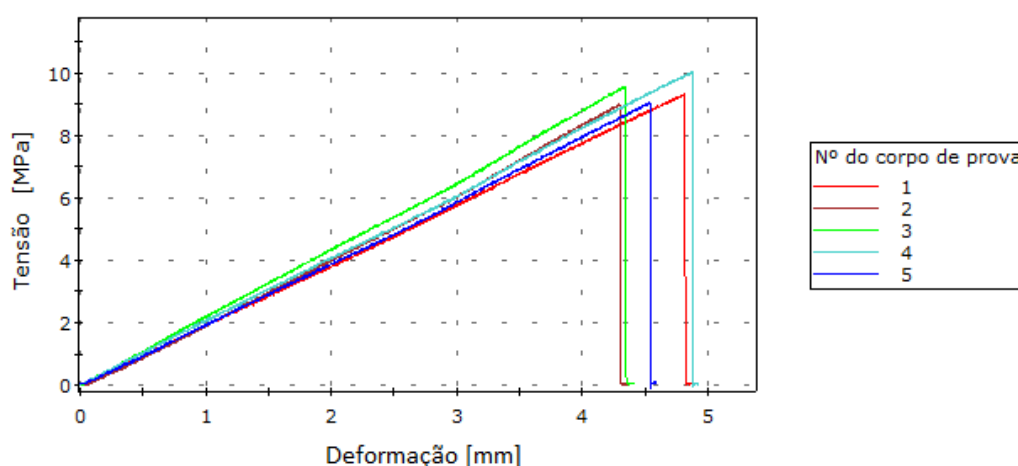


Figura 4.7 - Curva tensão x deformação das amostras C20-1,0-1 para o ensaio de flexão.
Fonte: O autor (2016)

Os resultados dos ensaios de flexão da amostra sem argila e das amostras com argila Cloisite 20® e BN-CT, obtidos pela dispersão 1 e 2, são apresentados na Figura 4.8.

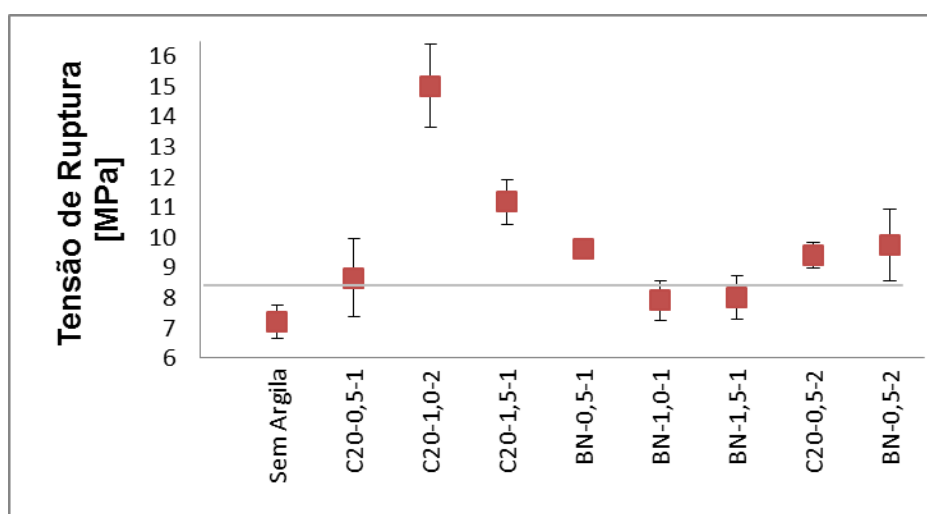


Figura 4.8 - Resultados dos ensaios de flexão para as amostras de material sem argila e com as argilas Cloisite 20® e BN-CT, obtida pela dispersão 1 e 2.
Fonte: O autor (2016)

As amostras C20-1,0-1, C20-1,5-1 e BN-0,5-1 apresentaram um ganho de 43%, 23% e 17% respectivamente, quando comparadas com a formulação sem adição de argila. Toda amostra em que o menor desvio padrão estiver acima da linha cinza (Figura 4.8) apresenta ganho. Este ganho na resistência a flexão está também relacionado com a microestrutura do material, obtida após o processo de dispersão conforme já citado no teste de tração. (MORITA; BARBOSA; KLOSS, 2015). As demais formulações não apresentaram ganho real devido ao desvio padrão entre os ensaios.

A amostra C20-0,5-2 apresentou um ganho de 14% em relação à amostra sem adição de argila, o mesmo não ocorreu para a amostra C20-0,5-1. Já a amostra BN-0,5-1 apresentou um ganho de 10% em relação à formulação sem argila. Mas quando comparados aos resultados de flexão das formulações obtidas pela dispersão 1 com a dispersão 2, os mesmos não apresentaram melhora.

Esses resultados também não foram satisfatórios, quando comparados com alguns materiais rígidos disponíveis pela Stratasys que variam de 30 a 110 MPa. A pesquisa de Souza (2014) obteve uma resistência à flexão média de 7,47 MPa, utilizando o mesmo princípio de obtenção do corpo de prova, apresentando valores abaixo das formulações com adição de argila.

4.4.4 Ensaio de Dureza

A Tabela 4.5 apresenta os resultados de dureza realizados com os corpos de flexão. As formulações com argilas Cloisite 20® e BN-CT, obtidas pela dispersão 1 e 2, não apresentaram melhoras quando comparadas com a formulação sem adição de argila, como também apresentaram baixa dureza quando comparadas com os materiais rígidos disponíveis pela Stratasys, que são mensurados entre 74 e 87 Shore D. Quando comparados com a pesquisa de Souza (2014), os valores mantiveram-se semelhantes, mesmo para as formulações com adição de argila.

Tabela 4.5 - Resultados do ensaio de dureza Shore A para formulação sem argila e das formulações com as respectivas concentrações de argila Cloisite 20® e BN-CT obtidas pela dispersão 1 e 2.

Formulações	Média
Sem argila	97 ±0,5
C20-0,5-1	96 ±0,6
C20-1,0-1	97 ±1,3
C20-1,5-1	97 ±0,6
BN-0,5-1	97 ±0,8
BN-1,0-1	96 ±0,4
BN-1,5-1	97 ±0,9
C20-0,5-2	96 ±0,4
BN-0,5-2	97 ±0,5

Fonte: O autor (2016)

4.4.5 Verificação da adesão e espessura de camadas realizada por MEV

A Figura 4.9 apresenta a deposição da formulação sem adição de argila, através da imagem obtida pela microscopia eletrônica de varredura (MEV), na qual não foi possível identificar sinais que revelassem interfaces entre as camadas sem aderência.

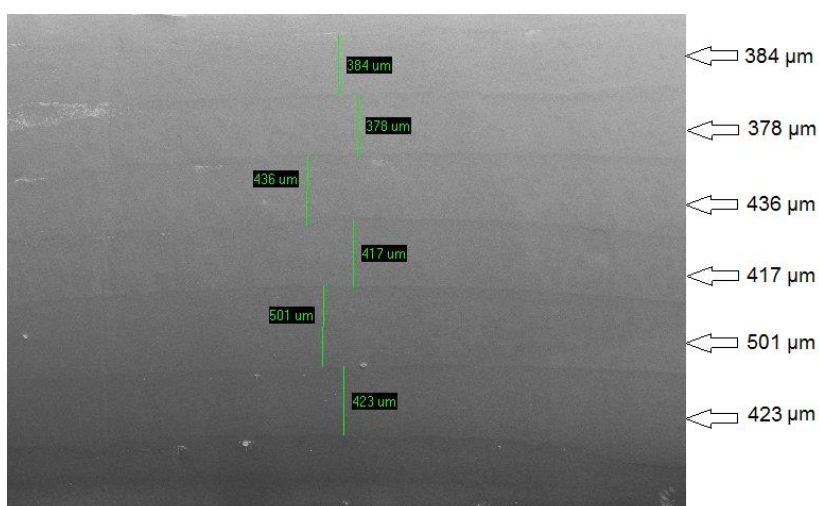
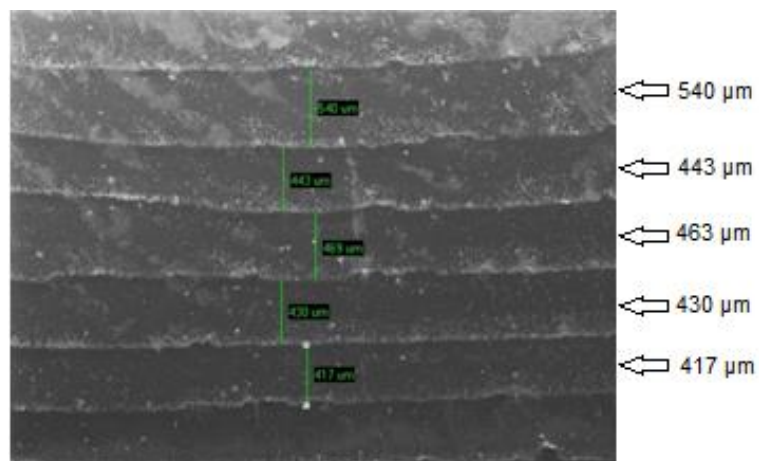
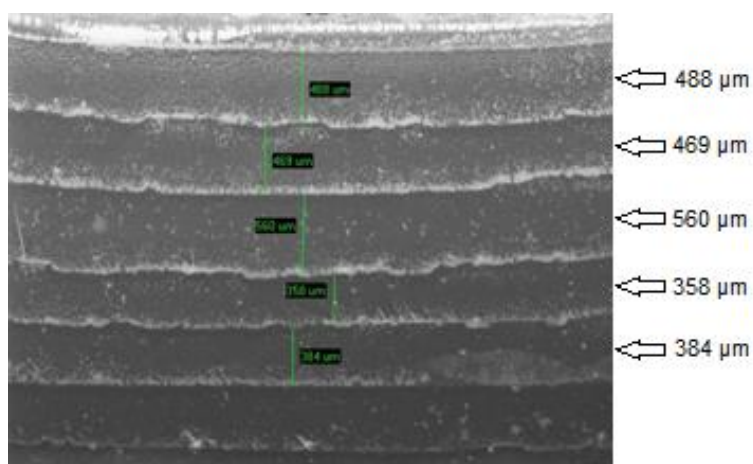


Figura 4.9 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra sem adição de argila, com ampliação de 24 vezes.
Fonte: O autor (2016)

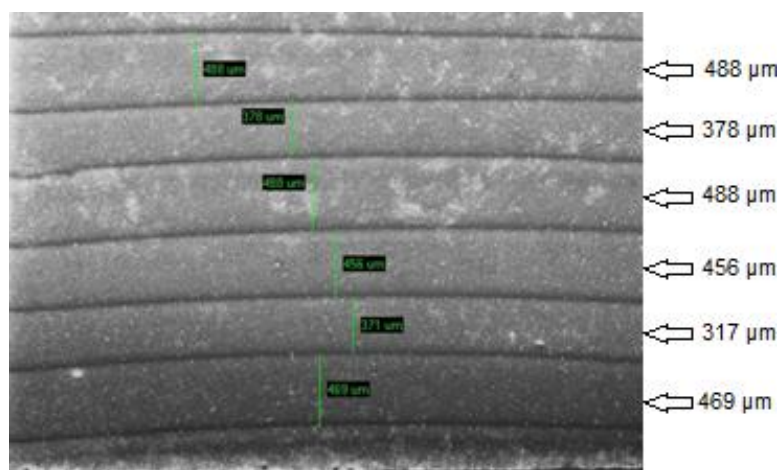
A Figura 4.10 apresenta as camadas da formulação com argila Cloisite 20® e suas respectivas concentrações 0,5, 1,0 e 1,5% (m/m), obtidas pela dispersão 1.



(a)



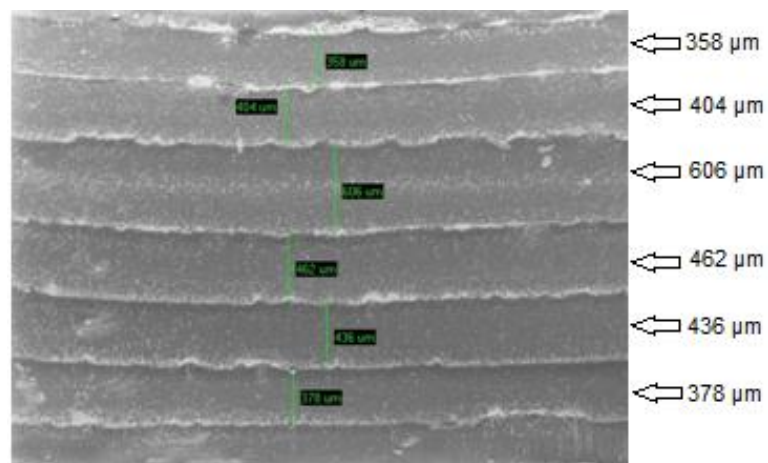
(b)



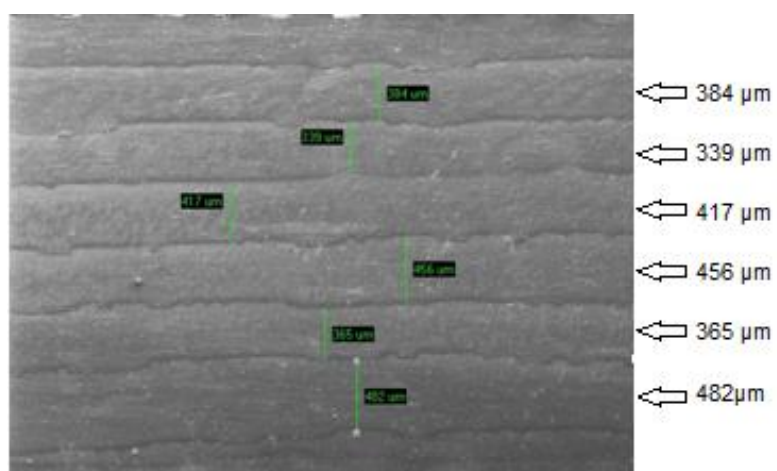
(c)

Figura 4.10 - (a) - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra C20-0,5-1, (b) - Amostra C20-1,0-1 e (c) Amostra C20-1,5-1, com ampliação de 24 vezes. Fonte: O autor (2016)

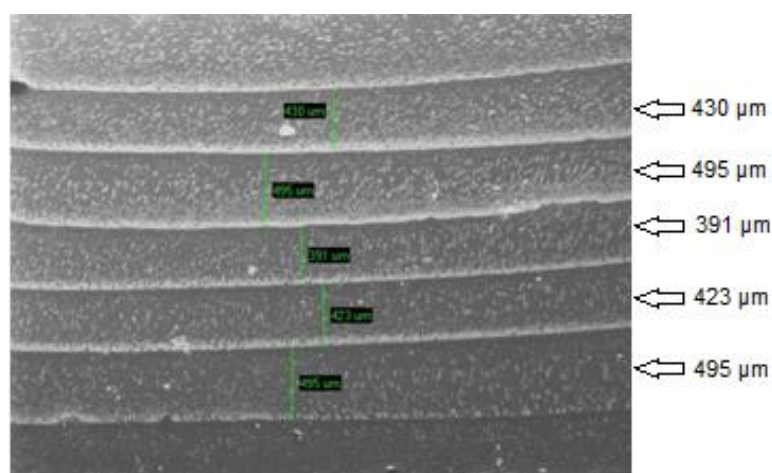
Já a Figura 4.11 apresenta as camadas da formulação com argila BN-CT e suas respectivas concentrações 0,5, 1,0 e 1,5% (m/m), obtidas pela dispersão 1.



(a)



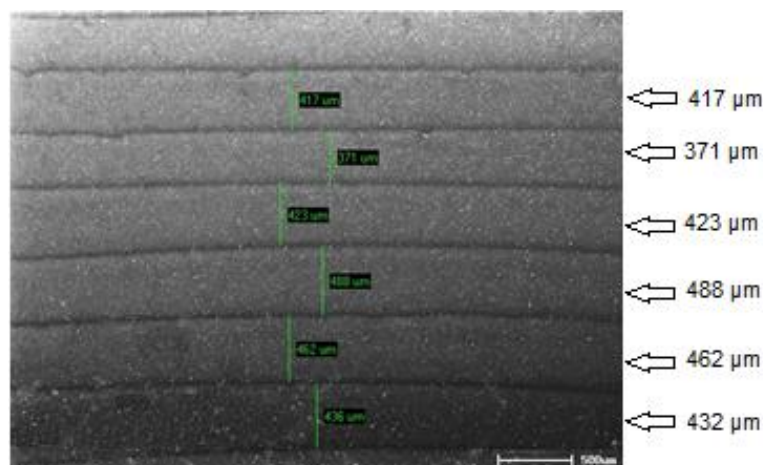
(b)



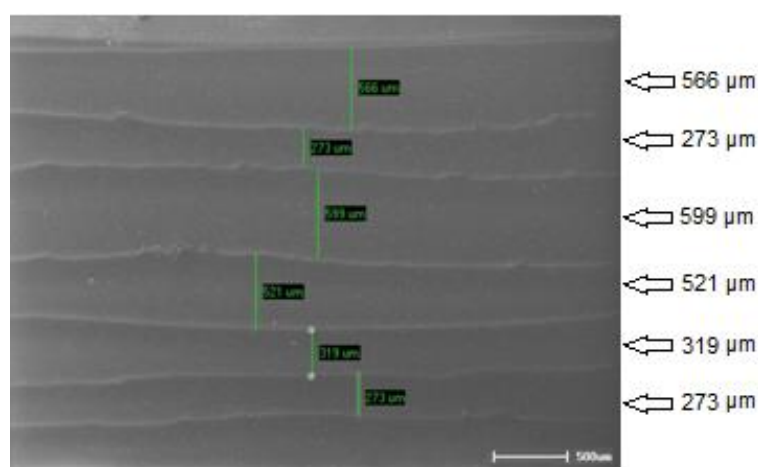
(c)

Figura 4.11 - (a) - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra BN-0,5-1, (b) - Amostra BN-1,0-1 e, (c) Amostra BN-1,5-1, com ampliação de 24 vezes.
Fonte: O autor (2016)

A Figura 4.12 apresenta as camadas da formulação com argila C20-0,5-2 e BN-0,5-2.



(a)



(b)

Figura 4.12 - (a) - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra C20-0,5-2 e (b) - Amostra BN-0,5-2, com ampliação de 24 vezes.
Fonte: O autor (2016)

A partir da Figura 4.10, Figura 4.11 e Figura 4.12 não foi possível identificar sinais que revelassem problemas nas interfaces entre as camadas, isto é, falta de interação. Outro ponto que pode sugerir a boa interação é que na usinagem dos corpos de prova não houve deslocamento.

Outro ponto observado foram algumas manchas brancas apresentadas nas amostras C20-0,5-1, C20-1,0-1, C20-1,5-1 e BN-0,5-1, BN-1,5-1, por isso realizou-se a análise por MEV-EDS para identificar se poderia ser argila não dispersa. O mesmo fato não foi identificado para as amostras com argila obtidas pela dispersão 2. A Figura 4.13 (a) apresenta a área da análise realizada por MEV-EDS para a formulação C20-0,5-1 e a Figura 4.13 (b) apresenta o resultado obtido.

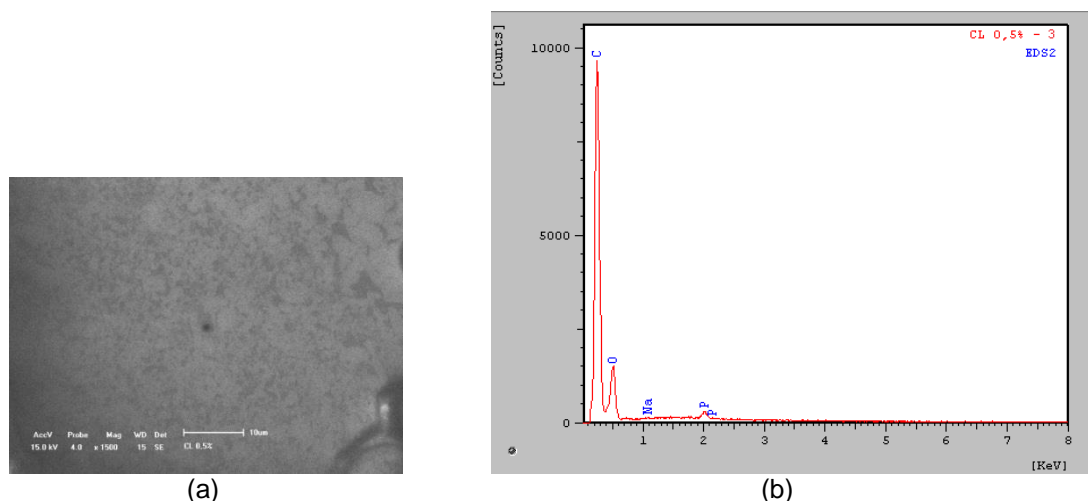


Figura 4.13 - (a) - Área analisada por microscopia eletrônica de varredura para amostra C20-0,5-1 com ampliação de 1500 vezes e, (b) - Análise de EDS para a mesma amostra.
Fonte: O Autor (2016)

A Figura 4.13 apresenta os elementos carbono (C) com 59,14%, oxigênio (O) com 39,58%, sódio (Na) com 0,35% e fósforo (P) com 0,92%. O elemento carbono não foi identificado no ensaio realizado por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), apresentado no item 4.3. Mas o carbono está presente no modificador utilizado (sal de amônio quaternário) na preparação da argila Cloisite 20®. O oxigênio está presente nos diversos óxidos da argila Cloisite 20®, o sódio pode ser associado com Na_2O (óxido de Sódio) que representa 0,18% e o P (fósforo) pode ser associado com P_2O_5 (pentóxido de Fósforo) que representa 0,03%, conforme ensaio de FRX apresentado no item 4.2.

A Figura 4.14 (a) apresenta a área da análise realizada por MEV-EDS para a formulação BN-0,5-1 e a Figura 4.14 (b) apresenta o resultado obtido.

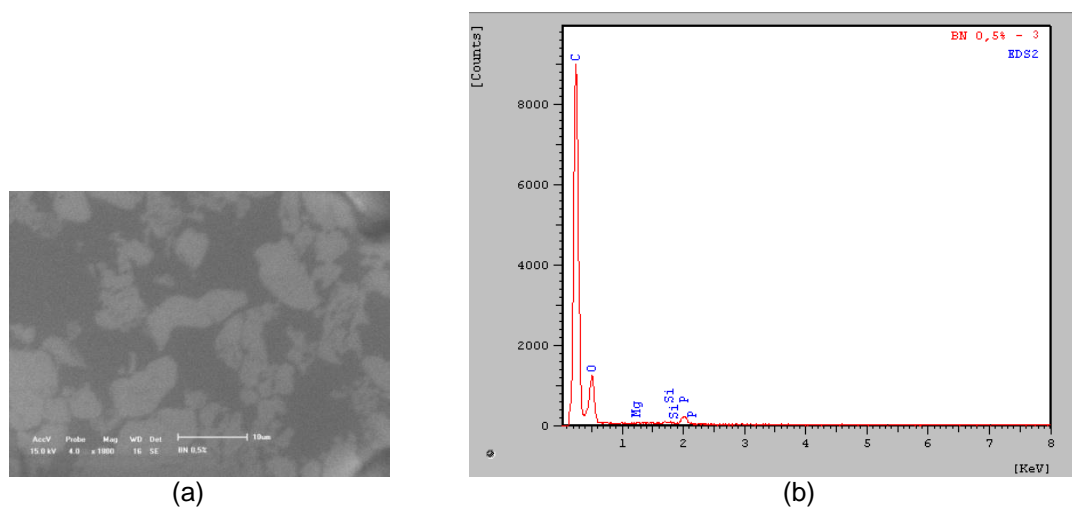


Figura 4.14 - (a) - Área analisada por microscopia eletrônica de varredura para amostra BN-0,5-1 com ampliação de 1500 vezes e, (b) - Análise de EDS para a mesma amostra.
Fonte: O Autor (2016)

A Figura 4.14 apresenta os elementos carbono (C) com 60,67%, oxigênio (O) com 37,86%, magnésio (Mg) com 0,23%, silício (Si) com 0,24% e fósforo (P) com 0,99%. O carbono está presente nas cadeias poliméricas e no modificador utilizado (brometo de cetiltrimetil amônio) na preparação da argila BN-CT. O oxigênio está presente em diversos elementos da argila BN-CT, o elemento magnésio que pode ser associado com óxido de magnésio (MgO) representa 1,55%, o silício pode ser associado com dióxido de silício (SiO₂) com 40,80%, e o fósforo que pode ser associado com pentóxido de fósforo (P₂O₅) representa 0,03%, conforme ensaio de FRX, apresentado no item 4.2.

De acordo com os elementos apresentados no EDS para ambas as argilas (Cloisite 20® e BN-CT) pode-se sugerir que as manchas brancas sejam parte da argila não dispersa. Contudo, seria necessário realizar análises em outros pontos da amostra para identificar mais elementos e/ou outros estudos para entender uma possível causa.

A partir das imagens da amostra sem e com adição de argila Cloisite 20® ou BN-CT, obtidas pela dispersão 1 e dispersão 2, foi possível verificar que vários fatores contribuíram para a irregularidade na deposição, dentre eles destacam-se:

- A operação manual de nivelamento;
- A tensão superficial da formulação com o molde de acrílico;
- A temperatura da formulação que está diretamente relacionada à viscosidade durante o processo.

A Tabela 4.6 apresenta o resultado da espessura de cada camada dos corpos de prova de flexão para cada amostra obtida pela dispersão 1 e 2.

Tabela 4.6 - Mensuração da espessura média da camada de cada corpo de prova de flexão para cada formulação obtida pela dispersão 1 e 2.

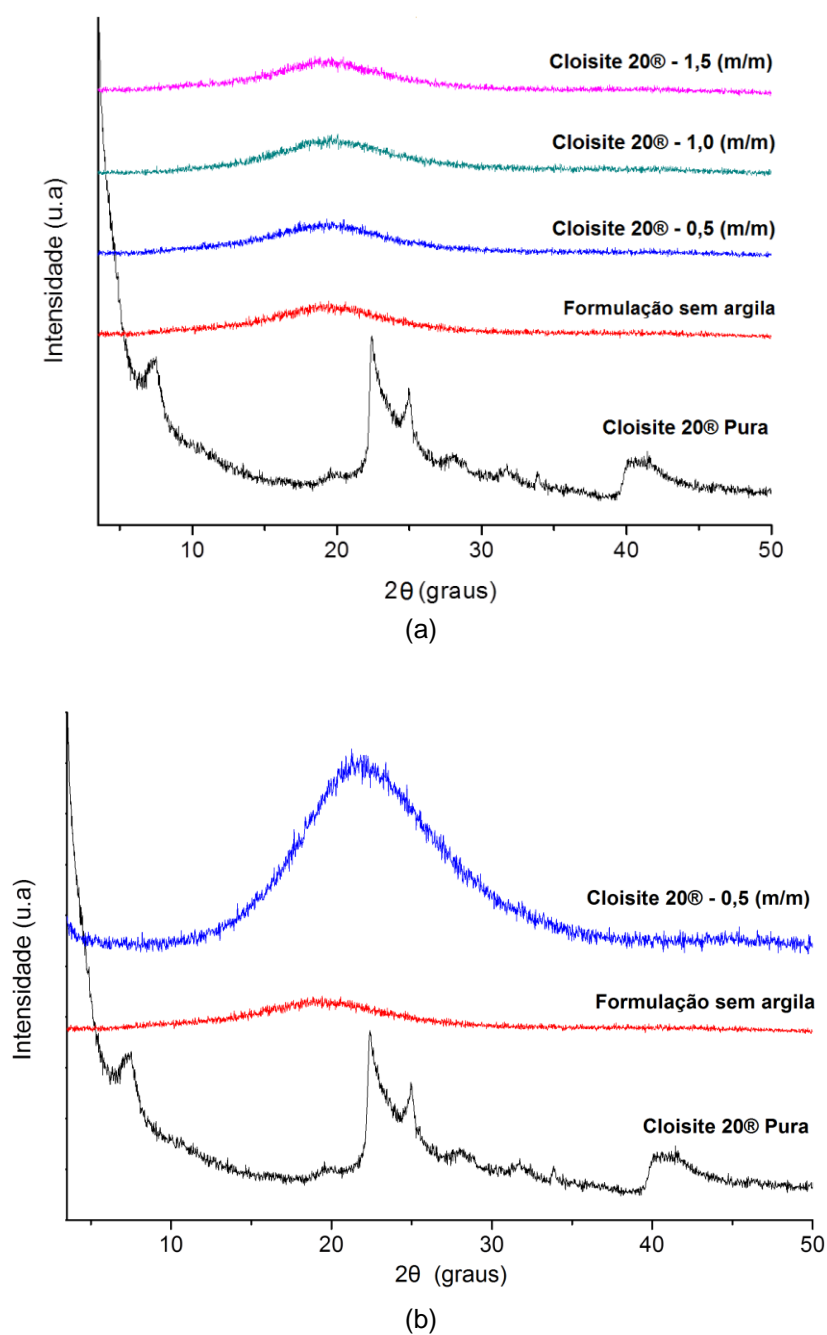
Formulações	Espessura média de cada corpo de prova de flexão - Medida em μm				
	1	2	3	4	5
Sem argila	464	493	456	423	432
C20-0,5-1	476	458	456	472	436
C20-1,0-1	468	471	448	432	451
C20-1,5-1	448	428	441	423	430
BN-0,5-1	424	466	467	472	453
BN-1,0-1	439	407	400	411	421
BN-1,5-1	473	452	451	438	473
C20-0,5-2	433	466	467	425	453
BN-0,5-2	433	466	467	425	453

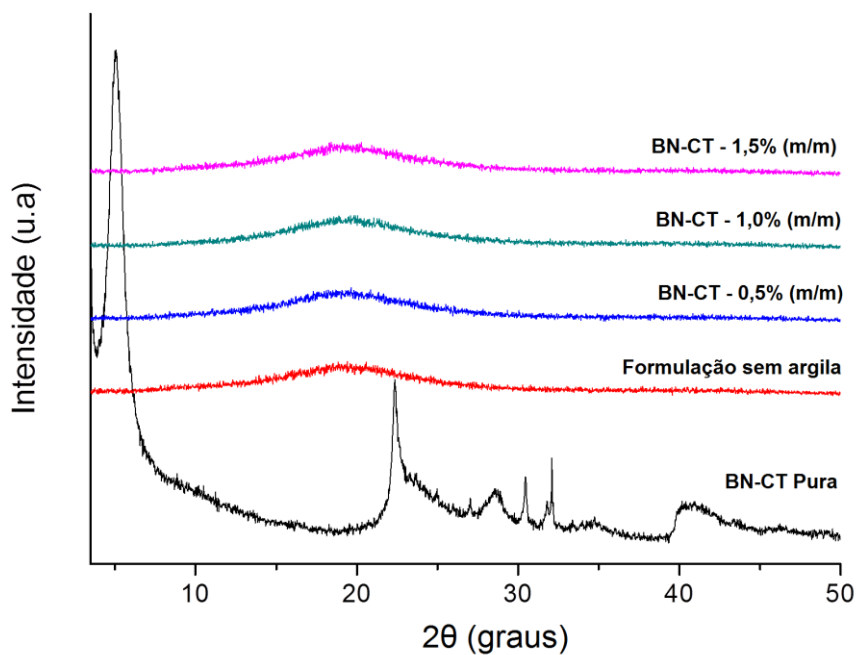
Fonte: O autor (2016)

Os valores de espessura são semelhantes ao trabalho desenvolvido por Souza (2014). Os valores de cada corpo analisado pode ser verificado no Apêndice C.

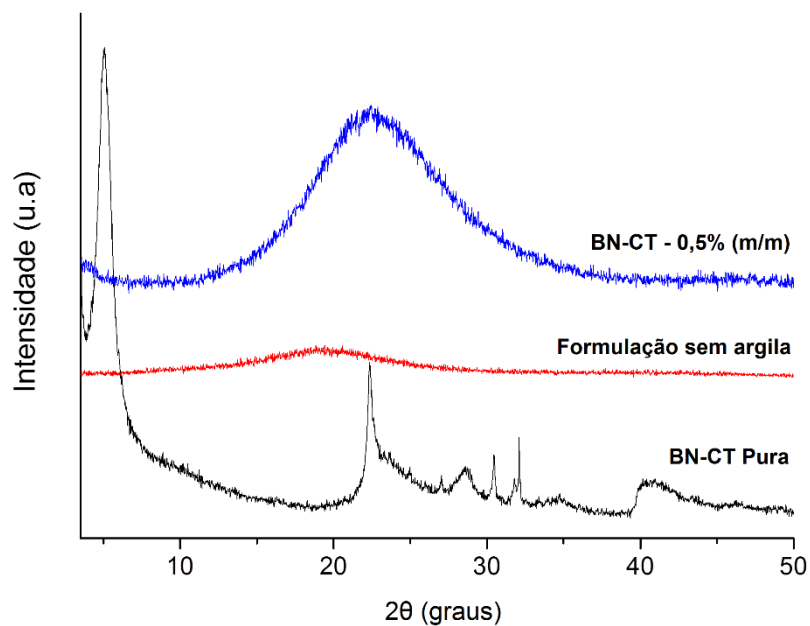
4.4.6 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas obtidos no estudo de DRX para as argilas puras e para as formulações sem e com argila são apresentados na Figura 4.15.





(c)



(d)

Figura 4.15 - (a) - Difratogramas de Raios X da argila Cloisite 20® pura e suas composições (0,5, 1,0 e 1,5% (m/m), dispersão 1 e a formulação sem argila, (b) - Argila Cloisite 20® pura e composição 0,5% (m/m), dispersão 2 e sem argila, (c) - Argila BN-CT pura e suas composições (0,5, 1,0 e 1,5% (m/m), dispersão 1 e sem argila, (d) - BN-CT pura e 0,5% (m/m), dispersão 2 e sem argila, no intervalo de varredura de 3,5 a 50° em 2θ .

Fonte: O Autor (2016)

Na Figura 4.15 (a) e (b) observa-se um pico de difração em torno de $7,1^\circ$ em 2θ , correspondente a distância interplanar basal $d(001)$ de 1,25 nm ou 12,5 Å da argila organofílica Cloisite 20®. Esse pico não foi observado nas composições preparadas pelas dispersões 1 e 2, dessa forma, pode-se, a princípio, associar esse comportamento à formação de nanocompósitos com estrutura híbrida intercalada e/ou esfoliada.

Na Figura 4.15 (c) e (d) observa-se um pico de difração em torno de $4,8^\circ$ em 2θ , correspondente a uma distância interplanar basal $d(001)$ de 1,82 nm ou 18,2 Å da argila organofílica BN-CT, fato que é, comumente, relacionado à expansão da região interlamelar da bentonita devido à presença do surfactante (PAIVA, MORALES; DÍAZ, 2008; RODRIGUES *et al.*, 2009; LOPES *et al.*, 2011).

Nessas amostras, este pico também não se destacou, novamente, relaciona-se este comportamento com a formação de nanocompósitos com estrutura híbrida intercalada e/ou esfoliada.

A presença de picos na região entre 20° e 35° para ambas as argilas indicam a presença de minerais associados como a mica, o quartzo e a caulinita, como observado também por Menezes *et al.* (2008).

Os resultados obtidos para resistência à tração nas amostras de material com C20-0,5-1 e BN-0,5-1 e para resistência à flexão com C20-1,5-1 e BN-0,5-1 e a C20-1,0-1 e C20-1,0-2 corroboram com os dados de DRX. Pois, ocorreu o aumento das propriedades mecânicas, quando comparados aos valores da amostra de material sem adição de argila, ao mesmo tempo em que o pico da argila não foi verificado nas análises de DRX.

Esses resultados podem ser comparados com a literatura, em que Nikolaidis, Achilias e Karayannidis (2011) utilizaram argilas comerciais Cloisite 10A®, Cloisite 20A® e Cloisite 93A®, com 1,0%, 3,0% e 5,0% (m/m), todos preparados por polimerização *in situ*, indicando que a esfoliação é mais provável de ocorrer em caso de nanocompósitos com pequenas quantidades de argila. Este estudo relaciona-se às formulações obtidas com a menor concentração da argila Cloisite 20® e BN-CT, em que se apresentaram as melhores propriedades mecânicas e não se identificou pico de difração, sugerindo uma melhor dispersão da argila e uma estrutura intercalada e/ou esfoliada.

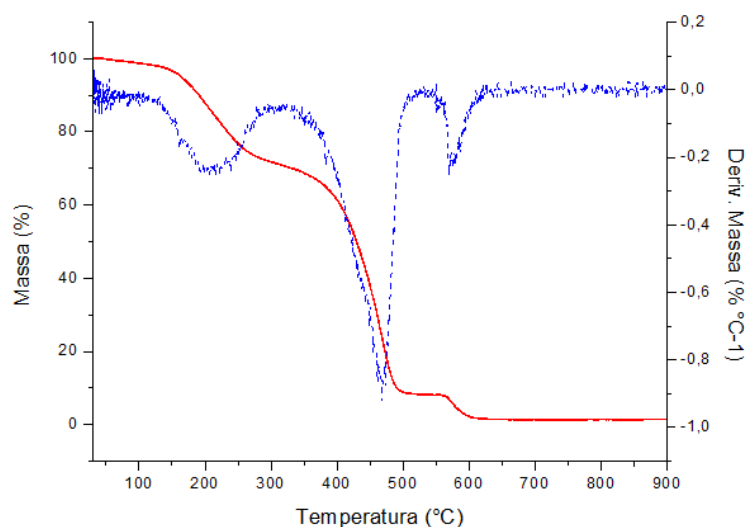
Valandro *et al.* (2014) caracterizaram os nanocompósitos de PMMA/MMT preparados via polimerização fotoiniciada *in situ* e obtiveram, para argila suspensa

em acetonitrila, uma estrutura esfoliada, pois não observaram pico de difração das composições. Para argila suspensa em etanol, os autores observaram um pico de $6,2^\circ$ em 2θ , correspondente a uma distância interplanar basal $d(001)$ de 1,42 nm ou 14,2 Å. Porém, sugeriram uma estrutura intercalada devido ao comportamento mecânico e térmico que não apresentou melhoras significativas.

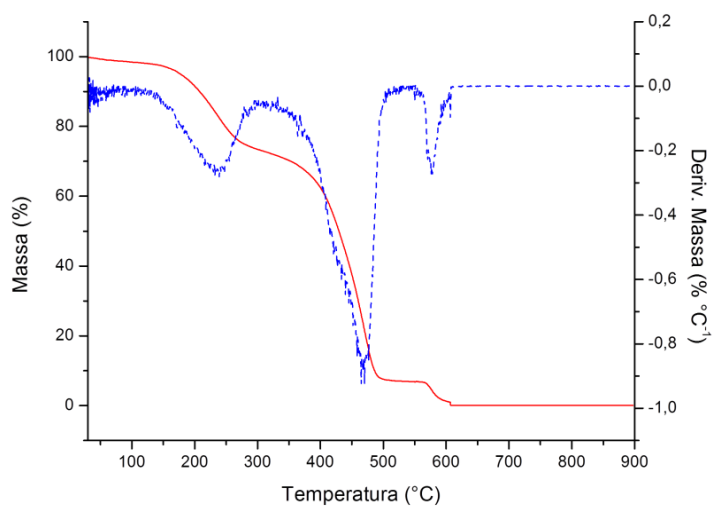
Ryu, Lee e Kim (2002) obtiveram um nanocompósito de PMMA com as argilas Cloisite 10A® e Cloisite 20A®, com 3% em massa, por meio do processo de sonificação e por mistura simples. No estudo, os autores obtiveram uma distância intercalar inicial da Cloisite 20A® maior do que a de Cloisite 10A® (24,60 Å versus 19,27 Å). Por esse motivo, consideraram que a esfoliação é mais facilmente promovida em sistema PMMA/Cloisite 20A®. A Cloisite 20A® apresenta a mesma estrutura química da Cloisite 20®, contudo os autores conseguiram uma distância de intercalação maior do que a obtida nesta pesquisa, demonstrando que o meio de dispersão é realmente um fator determinante na obtenção destes compostos.

4.4.7 Termogravimetria (TG)

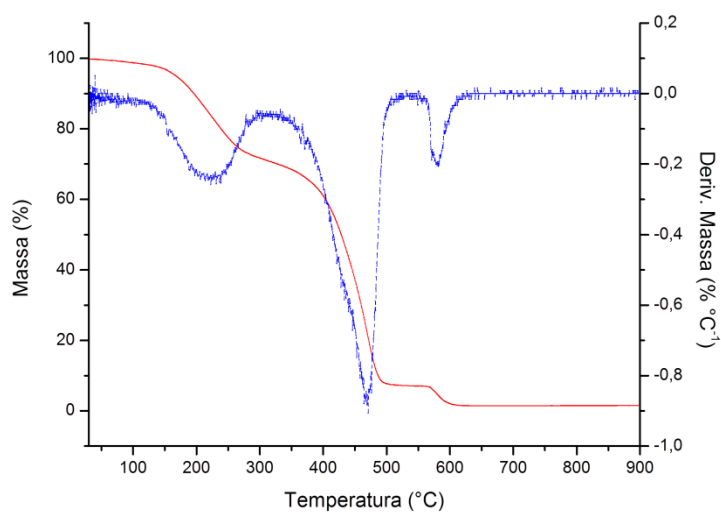
Os resultados obtidos no estudo de degradação térmica para as formulações sem e com argila são apresentados na Figura 4.16, na forma de curvas termogravimétricas (TG) e de suas respectivas derivadas (DTG), nos quais três principais eventos de perda de massa são observados.



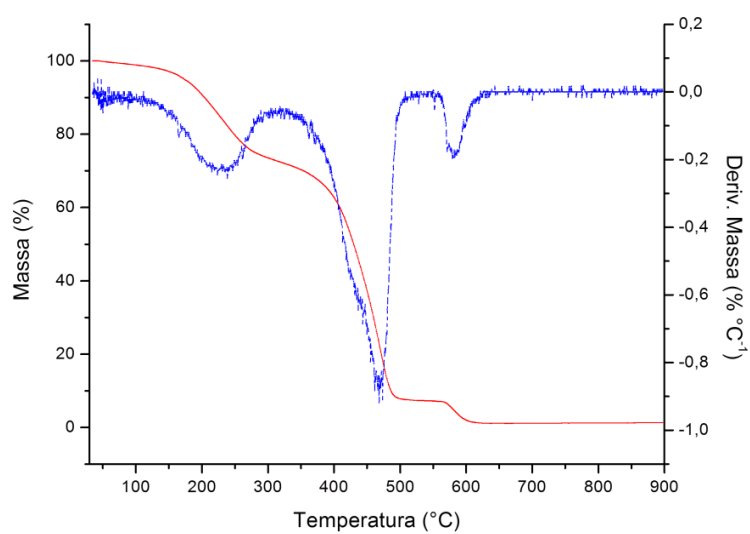
(a)



(b)



(c)



(d)

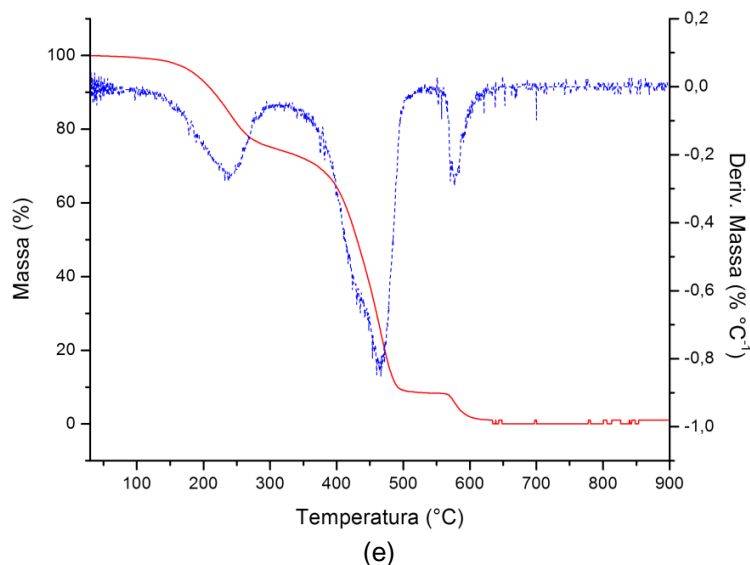


Figura 4.16 - (a) - Curva termogravimétrica e a curva da derivada da formulação sem adição de argila, (b) - com argila C20-0,5-1, (c) - com argila BN-0,5-1, (d) - com argila C20-0,5-2 e, (e) - com argila BN-0,5-2.

Fonte: O autor (2016)

A Tabela 4.7 apresenta os valores para cada estágio de perda de massa em função da temperatura.

Tabela 4.7 -Estágios de degradação das formulações com Cloisite 20® 0,5% (m/m) e BN-CT 0,5% (m/m) obtidas pela dispersão 1 e 2.

	Sem argila	C20-0,5-1	BN-0,5-1	C20-0,5-2	BN-0,5-2	
1° Estágio	T_{onset}	130	130	126	127	128
	$T_{máx}$	215	229	217	229	235
	T_{endset}	288	285	284	290	289
	%	28,65	26,70	28,80	27,15	25,95
2° Estágio	T_{onset}	350	337	340	336	339
	$T_{máx}$	468	469	465	466	463
	T_{endset}	518	503	507	500	509
	%	62,13	64,82	62,90	64,55	65,17
3° Estágio	T_{onset}	552	551	559	556	554
	$T_{máx}$	569	562	578	578	576
	T_{endset}	622	605	610	610	614
	%	6,67	6,67	5,56	7,30	5,56

Fonte: O Autor (2016)

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.7 as formulações com a argila Cloisite 20® e BN-CT, obtidas pela dispersão 1 e 2, não apresentaram

melhoras na estabilidade térmica nos três estágios de perda de massa quando comparadas com a formulação sem argila.

O primeiro evento termodegradativo para as amostras ocorreu na faixa de temperaturas entre 126 a 290°C, com perda de massa entre 26,70 a 28,80%. Este evento pode ser atribuído à clivagem de ligações cabeça-cabeça nos acrílicos, que descreve a estabilidade térmica destes e de seus derivados, uma vez que as terminações reativas (radicalares) e/ou insaturadas (reação de desproporcionamento) são formadas, levando à subsequente despolimerização da cadeia (HIGASHI; SHIBA; NIWA, 1989; FERRIOL *et al.*, 2003; OLIVEIRA, 2011).

O segundo evento (336°C a 518°C) é decorrente de cisões randômicas do esqueleto carbônico, podendo ser iniciadas tanto por clivagem homolítica de grupos laterais carbonil seguido por clivagem β da cadeia, quanto por quebras de ligações no meio da cadeia. Além disso, os dois eventos apresentam possíveis degradações relacionadas aos demais compostos da formulação. A literatura ilustra o monômero TMTPA®, com faixa de decomposição nessas temperaturas (HIGASHI; SHIBA; NIWA, 1989; MANRING, 1991; FERRIOL *et al.*, 2003; OLIVEIRA, 2011).

Um dos atributos para o terceiro evento de perda de massa pode ser relativo à degradação termo-oxidante das ligações cruzadas formadas nas amostras, uma vez que o monômero TMTPA® é trifuncional (OLIVEIRA, 2011).

Os eventos de degradação térmica desta pesquisa podem ser associados com a pesquisa de Valandro *et al.* (2014) que apresentaram a degradação térmica de nanocompósito, obtida pelo processo de polimerização *in situ* de PMMA/argila em três eventos de degradação com temperaturas semelhantes nos dois primeiros eventos. A primeira etapa na faixa de 150 a 250°C representa a decomposição de ligações fracas cabeça-cabeça. A segunda etapa entre 250 a 300°C é atribuída à decomposição de final de cadeias insaturadas. A terceira etapa acima de 300°C está relacionada à cisão aleatória de cadeias do polímero, onde foi possível observar que a presença da argila deslocou o processo de cisão aleatória para temperaturas mais elevadas em nanocompósitos com estrutura esfoliada.

Esse aumento na degradação térmica está associado à preparação química dos modificadores, da quantidade de argila, espaçamento entre lamelas e da dispersão da argila no polímero (YEH *et al.*, 2004; NIKOLAIDIS; ACHILIAS; KARAYANNIDIS, 2011; RIBEIRO, 2013; VALANDRO *et al.*, 2014).

Valandro *et al.* (2014) destacam também que a melhora na estabilidade térmica dos nanocompósitos foi principalmente devido à estrutura esfoliada para compostos preparados em acetonitrila. No caso dos nanocompósitos sintetizados em etanol, em que a estrutura é predominantemente intercalada, não há um deslocamento significativo para os nanocompósitos.

Dessa forma, pode-se sugerir que as formulações com a Cloisite 20® e BN-CT apresentam a formação de um nanocompósito com estrutura predominantemente intercalada devido ao não aumento da temperatura de degradação e também, ao não aumento das propriedades mecânicas. Outro fato relevante é que a presença de uma quantidade expressiva de argila organofílica não intercalada no polímero pode estar atuando como sítio catalítico de degradação (MORITA; BARBOSA; KLOSS, 2015).

Morita, Barbosa e Kloss (2015) destacaram em sua pesquisa a propensão ao processo degradativo de nanocompósitos contendo argilas modificadas com sais de amônio quaternário, que é claramente discutido no meio científico, pois o amônio quaternário apresenta temperatura de degradação relativamente baixa. Esse pode ser um dos motivos que ajudaram as formulações com a argila Cloisite 20® e BN-CT a não apresentar uma melhora significativa na estabilidade térmica, uma vez que seu processo de modificação é realizado com sais de amônio quaternário.

Nikolaidis, Achilias e Karayannidis (2011) prepararam os nanocompósitos baseados em PMMA contendo 1% em massa de Cloisite Na⁺. Os pesquisadores relataram que não ocorreu qualquer alteração na temperatura de decomposição do polímero. Já nos nanocompósitos com as argilas Cloisite 10A®, Cloisite 20A® e Cloisite 93A®, com 1,0%, 3,0% e 5,0% (m/m) preparados por polimerização *in situ*, a presença dessas nanopartículas aumentou a estabilidade térmica de todos os nanocompósitos. Esse comportamento não foi observado nesta pesquisa, pois não se constatou melhora na degradação térmica, o que pode estar associado com a estrutura obtida pelo método já relatado.

4.4.8 Viscosidade

A Tabela 4.8 apresenta os valores de viscosidade à temperatura de 25°C e 35°C com o respectivo *spindle* e rotação utilizados em cada formulação.

Tabela 4.8 – Viscosidade da formulação sem argila e das formulações com C20-0.5-1 e BN-0,5-1 a temperatura de 25°C e 35°C.

Formulações	Viscosidade (cP)	Temperatura (°C)	Spindle	Rotação (rpm)
Sem argila	457,70	25	S 62	50
Cloisite 20®	539,01	25	S 62	50
BN-CT	664,40	25	S 62	50
Sem argila	209,10	35	S 61	20
Cloisite 20®	221,70	35	S 61	20
BN-CT	260,90	35	S 61	20

Fonte: O Autor (2016)

Comparando os resultados entre as duas temperaturas, foi possível identificar que a temperatura de 35°C diminuiu a viscosidade nas formulações, dessa forma melhorando a viscosidade. Assim, a formulação sem argila obteve uma melhora de 54%, a Cloisite 20® de 59% e a BN-CT de 61%.

A partir dos dados apresentados acima, dos trabalhos citados no Capítulo 2 e das informações da Tabela 2.5, verifica-se que a viscosidade obtida para as formulações sem argila e para as formulações com argila Cloisite 20® e BN-CT são apropriadas para uso na tecnologia por estereolitografia.

5 CONCLUSÃO

5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Na análise da adesão e espessura de camadas verificou-se o aparecimento de manchas brancas em algumas amostras com argila Cloisite 20® e BN-CT, obtidas pela dispersão 1, sendo necessária uma investigação mais precisa para identificar as causas do aparecimento dessas manchas.

Em relação à estrutura do nanocompósito obtida após o processo de dispersão, devem ser realizadas outras análises para auxiliar na sua identificação.

Outro ponto de destaque é a necessidade de se realizarem outros métodos de dispersão já que no aprofundamento dessa pesquisa identificou-se a possibilidade de uma melhor forma, como também o uso de outros tipos de argilas.

Cabe ressaltar que nenhum parecer foi emitido sobre aplicar a formulação com argila em processo de jateamento de material, pois nenhum estudo foi realizado neste sentido.

5.2 CONCLUSÃO SOBRE O TRABALHO

Com relação ao requisito de dispersão, as argilas Cloisite 20® e BN-CT apresentaram visualmente as melhores dispersões no monômero TMPTA®.

A realização da caracterização das formulações demonstrou que os métodos utilizados indicaram a formação de nanocompósito com uma morfologia híbrida intercalada e/ou esfoliada. Essas características podem ser confirmadas pelo aumento das propriedades mecânicas, redução da contração e empenamento e a ausência de picos de difração de raios X. Já a estabilidade térmica manteve-se praticamente a mesma da amostra sem argila.

Os nanocompósitos fotossensíveis foram obtidos pelos princípios da manufatura aditiva (AM), sobre os quais foram avaliadas as propriedades mecânicas de tração, flexão e dureza, e os mesmos não apresentaram resistência similar com

os materiais já disponíveis no mercado. Porém, houve um aumento na resistência à tração e flexão em relação à formulação sem adição de argila. A dureza das formulações com argila manteve-se a mesma. Sobre a contração e empenamento todas as formulações com adição de argila apresentaram uma leve melhora em relação à formulação sem argila.

A análise da adesão demonstrou que houve a interação entre as camadas para todas as formulações e durante a usinagem dos corpos de prova não foi detectado nenhuma delaminação.

A formulação com argila Cloisite 20® com 0,5% (m/m), obtida pela dispersão 2, apresentou as melhores propriedades mecânicas (tração e flexão), contração e empenamento, tornando o nanocompósito fotossensível de acrílico/argila aplicável aos processos AM com limitações.

Assim, o objetivo geral desta pesquisa foi alcançado a partir da formulação S24 desenvolvida por Souza (2014), com adição de argila Cloisite 20® e BN-CT. Apesar dos resultados não muito promissores em termos de resistência mecânica, as formulações com argila podem ser empregadas na AM, considerando essas limitações.

5.3 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após a realização deste trabalho, sugere-se a continuação do estudo através da utilização de um equipamento automatizado para realização da deposição da resina de uma forma controlada, para que se possa avaliar a espessura, a contração e o empenamento do material. Sugere-se também a construção do corpo de prova sem a necessidade de usinagem, possibilitando a avaliação das propriedades mecânicas sem a interferência de outro processo que não seja somente a manufatura aditiva.

E ainda a realização da análise de microscopia eletrônica de transmissão nas amostras para auxiliar na identificação da estrutura dos nanocompósitos.

Há também a possibilidade de se realizarem outros estudos com os diferentes tipos de dispersão como, por exemplo, a agitação mecânica e a agitação com sonificador, como também o uso de outros tipos de argilas organofílicas ou não.

E por fim, o desenvolvimento de uma nova pesquisa com uma formulação à base de outro polímero que também possibilite o aumento das propriedades mecânicas.

REFERÊNCIAS

ASTM D 638-10 - Standard test Methods for Tensile Properties of Plastics, American Society for Testing and Materials (ASTM) International, 2010.

ASTM D 790-10 - Standard test Methods for flexural Properties Unreinforced and reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials, American Society for Testing and Materials (ASTM) International, 2010.

ACHILIAS, D. S.; SIAFAKA, P. A.; NIKOLAIDIS, K. **Polymerizations kinetics and thermal properties of poly (alkyl methacrylate)/ organomodified montmorillonite nanocomposites**. Polymer International, v.61, p.1510-1518, 2012.

ADOM, K. O.; SCHALL, J. S.; GUYMON, C. A. **Photopolymerization Behavior of Thiol-Acrylate Monomers in Clay Nanocomposites**. Macromolecules, v.42, n.9, p. 3275-3284, 2009.

AJAYAN, P. M.; SCHADLER, L. S.; BRAUN, P. V. **Nanocomposite Science and Technology**, Weinheim, Wiley-VCH Verlag, 1 ed, 2003.

AKAT, H.; TASDELEN, M. A.; PREZ, F. D.; YAGCI, Y. **Synthesis and characterization of polymer/clay nanocomposites by intercalated chain transfer agent**. European Polymer Journal, v. 44, p. 1949-1954, 2008.

ALEXANDRE, M; DUBOIS, P. **Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials**. Materials Science and Engineering, v. 28, p.1- 63, 2000.

ALMEIDA, Wagner J.; **Otimização estrutural de protótipos fabricados pela tecnologia FDM utilizando o método dos elementos finitos**. 2007, 110p. Dissertação de mestrado em engenharia mecânica na Universidade São Carlos, São Paulo, 2007.

ALTINKOK, C.; UYAR, T.; TASDELEN, M. A.; TAGCI, Y. **InSitu Synthesis of Polymer/Clay Nanocomposites by Type II Photoinitiated Free Radical Polymerization**. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, v. 49, n. 9, p. 3658–3663, 2011.

ARANTES, Tatiane M. **Modificação das Propriedades dos Polímeros Comerciais de SBR e NBR a partir da Incorporação de Nanopartículas Sintéticas**. 2012, 119p. Tese de doutorado -Universidade Federal de São Carlos Centro de Ciências Exatas e Tecnologia Departamento de Química Programa de Pós-Graduação em Química, São Carlos, São Paulo, 2012.

ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; OLIVEIRA, A. D.; ARAÚJO, H. L. D.; ARAÚJO, K. D.; BARBOSA, R. **Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósito com matrizes de polietileno e nylon. Parte 1: comportamento mecânico**. Polímeros: ciência e tecnologia, v.16, n.1, p. 38-45, 2006.

AVILA, Luis F. **Estudo de Materiais Fotossensíveis Utilizando Exposições Holográficas**. 2010, 104p. Tese de Doutorado - Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2010.

BADOTTI, Alexandre V. B. **Avaliação do processo de metalização superficial aplicado às peças obtidas por estereolitografia**. 2003. 149p. Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. A.; ITO, E. N. **Preparação de Argilas Organofílicas e Desenvolvimento de Nanocompósitos de Polietileno. Parte 2: Comportamento de Inflamabilidade**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, p. 104-112, 2007.

BÁRTOLO, P. J.; GIBSON, I. **Stereolithography Materials, Processes and Applications**. New York, Springer, 2011.

BARTON, J. M. D.; FULTON, M. C. **Mechanical properties of a typical stereolithography resin**. *Journal of Strain*, v.36, n.2, p.81-87, 2000.

BEAUVALET, Mariana S. **Desenvolvimento de Processos para Produção de Nanocompósitos de Polietileno de Alta Densidade via Polimerização In Situ**. 2010, 77p. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

BENFARHI, S.; DECKER, C.; KELLER, L.; ZAHOUILY, K. **Synthesis of clay nanocomposite materials by light-induced crosslinking polymerization**. *European Polymer Journal*, v.40, p. 493–501, 2004.

CHUA, C. K.; JACOB, G. K.; MEI, T. **Interface between CAD and rapid prototyping systems. Part 1: A study of existing interfaces**, *The international journal of advanced manufacturing technology*, v.13, n.8, p.566-570, 1997

CHANG, S.; ATTINGER, D.; CHIANG, F. P.; ZHAO, Y.; PATEL, R. C. **SIEM measurements of ultimate tensile strength and tensile modulus of jetted, UV-cured epoxy resin microsamples**. *Rapid Prototyping Journal*.v.10,n. 3, p. 193-199, 2004.

CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering, an introduction**. Hoboken, New Jersey, JohnWiley & Sons, Inc, 2007.

CAMARGO, P. H. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. **Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities**. *Materials Research*, v. 12, n. 1, p.1-39, 2009.

CAVALCANTE, Manoella S. **Organifilização de uma Mg-Bentonita da Bacia do Parnaíba-Sul do Maranhão e sua utilização em Poli (metacrilato de Metila)**. 2014, 74p. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica da Universidade Federal do Pará Instituto de Geociências, Belém, 2014.

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

COSTA, Tharsia C. C. **Obtenção e Caracterização de Nanopartículas de Argilominerais**. 2009, 71p. Dissertação de Mestrado - Centro de Ciências Exatas e da Terra na Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

COUTINHO, D. L. A. **Desenvolvimento de nanocompósitos PP/bentonita através da técnica de intercalação por fusão**. 2003, Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2003.

CUNICO, Marlon W. M. **Desenvolvimento de nova tecnologia de manufatura aditiva baseado em formação seletiva de compósito**. 2013. 329p. Tese de Doutorado -Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, São Carlos, São Paulo, 2013.

CUNICO, Marlon W. M. **Estudo de Viabilidade de Tecnologia de Prototipagem Rápida Baseada em Materiais Fotopoliméricos Extrudados**. 2008. 204p. Dissertação de Mestrado -Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

CYTEC Industries Inc. site do fabricante, USA. Disponível em: <<https://www.cytec.com/>>. Acesso em: 11 de Janeiro de 2016.

CHOCKALINGAM, K.; JAWAHAR, N.; CHANDRASEKHAR, U. **Influence of layer thickness on mechanical properties in stereolithography**. Rapid Prototyping Journal. v. 2, n. 2, p. 106–113, 2006.

DHIBAR, A. K.; MALLICK, S.; RATH, T.; KHATUA, B. B. **Effect of Clay Platelet Dispersion as Affected by the Manufacturing Techniques on Thermal and Mechanical Properties of PMMA-Clay Nanocomposites**. Journal of Applied Polymer Science, v.113, p.3012–3018, 2009.

DROBNY, J. G. **Radiation Technology for Polymers**: Taylor and Francis. 2 ed, 2010.

ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. **Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos**. Química Nova, v. 27, n.5, p. 798-806, 2004.

FERNANDES, Gerson A. **Resina Fotopolimérica SOMOS® 7110 para Estereolitografia: Condições de Pós-Processamento e Caracterização Química e Térmica**. 2001. 86p. Dissertação de Mestrado – Curso de Pós-Graduação em Ciência e engenharia de Materiais, Florianópolis, 2001.

FERREIRA, Giovana C. **Fotopolimerização iniciada por tioxantona e outros iniciadores - Estudos fundamentais e aplicações**. 2006. 134p. Tese de doutorado - Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

FERRIOL, M.; GENTILHOMME, A.; COCHEZ, M.; OGET, N.; MIELOSZYNSKI, J. L. **Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA): modeling of DTG and TG curves.** Polymer Degradation, v. 79, p. 271 - 281, 2003.

FOUASSIER, J. P.; ALLONAS, X.;BURGET,D.**Photopolymerization reactions under visible lights: principle, mechanisms and examples of applications.** Progress in Organic Coatings, v.47, n.1, p.16-36. 2003.

GARCIA, E. E. C. **Nanocompósitos: Novas opções em materiais de embalagem.** Campinas, 2003. Disponível em: <<http://www.cetea.ital.sp.gov.br>>. Acesso em: 03 de abril de 2016.

GIANNELIS, E. P.**Polymer-layered silicate nanocomposites: Synthesis, properties and applications.** Applied Organometallic Chemistry , v.12, p.675-680, 1998.

GIBSON, I.;CHEUNG, L.; CHOW,S.P.;CHEUNG, W.L.; BEHN,S. L.; SAVALANI, M.; LEE, S.H. **The use of rapid prototyping to assist medical applications.** Rapid Prototyping Journal, v.12, n.1, p.53-58. 2006.

GIBSON, I.; ROSEN, D.W.; STUCKER, B. **Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing.**Springer, 2010.

GRIMM, T. **Users Guide to Rapid Prototyping.**Dearborn, USA: Society of Manufacture Engineers, 2004.

GRIMM, T. **Choosing the Right RP System. A study of seven RP systems,** 2005.

GUGGENHEIM, S.; MARTIN, R. T. **Definition of clay and clay mineral.Joint report ofthe AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees.**Clays and ClayMinerals, v. 43, p. 255-256, 1995.

HIGASHI, N.; SHIBA, H.; NIWA, M. **Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). Polymer with head-to-head linkages.**Macromolecules, v. 22, p. 4652 - 4654, 1989.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. **O processo sol-gel: uma visão físico-química.** Química Nova, v.18, p.171-180, 1995.

ISO/ASTM 52900 - Additive manufacturing - General principles - Terminology, 2015.

JEONA, H. S.; RAMESHWARAMA, J.K.; KIMB, G.; WEINKAUFA, D.H.; **Characterization of polyisoprene – clay nanocomposites prepared by solution blending,** Polymer, v. 44, p.5749, 2003.

KLAUSS, Priscila. **Processos de Cura e de Decomposição Térmica da Resina RENSHAPÉ™ SL 5260 utilizada em Fabricação Rápida por Estereolitografia**. 2006. 69p. Dissertação de Mestrado -Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais Laboratório e Projeto e Fabricação de Componentes de Plásticos Injetados. Florianópolis, 2006.

KĘSY, A.; KOTLIŃSKI, J. **Mechanical properties of parts produced by using polymer jetting technology**. Archives of Civil and Mechanical Engineering, v.10, n.3, p. 37-50, 2010.

KILIARIS, P.; PAPASPYRIDES, C. D. **Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: an overview of flame retardancy**. Progress in Polymer Science, v. 35, n.7, p. 902-958, 2010.

KIM, Y. H.; KIM, D. S. **Effects of organic modifications of clay on the ultraviolet-curing behavior and structure of a polyester-acrylate/clay nanocomposite system**. Polymers for Advanced Technologies, v.19, p. 1236–1241, 2008.

LI, Y.; ZHANG, B.; PAN, X. **Preparation and characterization of PMMA–kaolinite intercalation composites**. Composites Science and Technology, v.68 p.1954–1961, 2008.

LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. L. **Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofiliação para utilização como nanocargas**. Cerâmica, v. 54, p. 303-308, 2008.

LOPES, C. W.; PENHA, F. G.; BRAGA, R. M.; MELO, D. M. A.; PERGHER, S. B. C.; PETKOWICZ, D. I. **Síntese e caracterização de argilas organofílicas contendo diferentes teores do surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio**. Química Nova, v. 34, n. 7, p. 1152-1156, 2011.

MA, W.; BUT, W.C. B.; HE, P. **NURBS-based adaptive slicing for efficient rapid prototyping**. Computer-Aided Design. v.36, p.1309–1325, 2004.

MANRING, L. E. **Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) Random side-group scission**. Macromolecules, v. 24, p. 3304 - 3309, 1991.

MAZUR, L. P.; SOUZA, S. G.; NETO, R. P. C.; TAVARES, M. I. B.; SCHNEIDER, A. L. S.; PEZZIN, A. P. T. **Estudo de diferentes processos de preparação de nanocompósitos de PLLA com montmorilonita**. In XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Búzios , 2012.

MEDEIROS, Antonio M. de. **Desenvolvimento de Nanocompósitos de Poli(metacrilato de Metila)/Argila Processados por Mistura no Estado Fundido**. 2010, 95p. Dissertação Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte , Natal, 2010.

MENEZES, R. R.; MELO, L. R. L.; FONSECA, F. A. S.; FERREIRA, H. S.; MARTINS, A. B.; NEVES, G. A. **Caracterização de argilas bentoníticas do município de Sussego, Paraíba, Brasil**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 3, n. 2, p. 36-43, 2008.

MOHOMED, K.; GERASIMOV, T. G.; ABOURAHMA, H.; ZAWOROTKO, M. J.; HARMON, J. P. **Nanostructure matrix interactions in methacrylate composites**. Materials Science and Engineering, v.409, p. 227–233, 2005.

MONROE, B. M.; WEED, G. C. **Photoinitiators for free-radical-initiated photoimaging systems**. Chemical Review, v. 93, p. 435-448, 1993.

MORALES A. R.; CRUZ C. V. M.; PERES L. **Nanocompósitos de PEAD/PEBDL - avaliação da esfoliação da argila organofílica pela aplicação do modelo de Nielsen e das propriedades mecânicas, ópticas e permeabilidade**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 20, p. 39-45, 2010.

MORITA, Reinaldo Y. **Propriedades Térmicas, Mecânicas e de Barreira de Poli(Etileno-Co-Acetato de Vinila) com Bentonita modificada visando aplicação em filmes para Embalagens Alimentícias**. 2014, 204p. Tese de Doutorado - Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2014.

MORITA, R. Y.; BARBOSA, R. V.; KLOSS, J. R. **Caracterização de Bentonitas Sódicas: efeito do tratamento com surfactante orgânico livre de sal de amônio**. Revista virtual de Química, v. 7, n. 4, p. 1286-1298, 2015.

MENEZES, R. R.; MELO, L. R. L.; FONSECA, F. A. S.; FERREIRA, H. S.; MARTINS, A. B.; NEVES, G. A. **Caracterização de argilas bentoníticas do município de Sussego, Paraíba, Brasil**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 3, n.2, p. 36-43, 2008.

NESE, A.; SEN, S.; TASDELEN, M. A.; NUGAY, N.; YAGCI, Y. **Clay-PMMA nanocomposites by photoinitiated radical polymerization using intercalated phenacyl pyridinium salt initiators**. Macromolecular Chemistry and Physics, v. 207, p. 820-826, 2006.

NETO, José C. de M. N. **Produção e Caracterização de Nanocompósitos Poliméricos Obtidos por polimerização em Emulsão utilizando Caulinita Amazônica**. 2011, 301p. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2011.

NIKOLAIDIS, A. K.; ACHILIAS, D. S.; KARAYANNIDIS, G. P. **Synthesis and Characterization of PMMA/Organomodified Montmorillonite Nanocomposites Prepared by in Situ Bulk Polymerization**. Ind. Eng. Chem. Res. v.50, n.2, p.571–579, 2011.

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

ONUWULI, O. D.; MADIEBO E. M. **Kinetic Studies on Polyesterification Process of Cloisite 20® Organoclay Modified Dehydrated Castor Oil (DCO) Fire Retardant Alkyd Resin.** International Journal of Novel Research in Physics Chemistry & Mathematics, v.2, n.3, p 1-5, 2015.

OKAMOTO, M. **Polymer/ clay nanocomposites.** Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, v. 8, p. 741-843, 2004.

ORAL, A.; TADELEN, M. A.; DEMIREL, A. L.; YAGCI, Y. **Poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposites by photoinitiated free radical polymerization using intercalated monomer.** Polymer, v. 50, p. 3905-3910, 2009.

OLIVEIRA, Heitor F. N. de. **Copolímeros Anfífilicos Constituídos de Metacrilato de Sacarose e Monômeros Acrílicos.** 2011. 115p. Dissertação de Mestrado - Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2011.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T. R. **Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, v.1, p. 136 –140, 2006.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. **Organophilic clays: characteristics, preparation methods, intercalation compounds and characterization techniques.** Cerâmica, v. 54, p. 213-226, 2008.

PARK, J. Y.; DAVIS, T. B.; SULLIVAN, P. L. **Parametric study on the fabrication of clay-containing thermosetting nanocomposites.** Journal of Reinforced Plastics and Composites, v.29, n.5, p.755-779, 2009.

PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. **Polymer nanotechnology: nanocomposites.** Polymer, v.49, p. 3187 -3204, 2008.

PHILIPS. **Catálogo - Lâmpada UV-C.** 2015 Disponível em: <https://cdn.shopify.com/s/files/1/0345/0689/files/philips_135020_tuv_pl_s_13w_2p.pdf> Acesso em: 07 de janeiro de 2016.

POTTS, J. R.; DREYER, D. R.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. **Graphene-based polymer nanocomposites.** Polymer, v.52, p. 5 -25, 2011.

RIBEIRO, Lourdes A. **Efeito de Argilas Organofílicas na Estrutura e Propriedades de Nanocompósitos de Poli(Metacrilato de Metila).** 2013, 199p. Tese de Doutorado - programa de Pós-Graduação do centro de Tecnologia da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

RODRIGUES, M. R.; NEUMANN, M. G. **Fotopolimerização, princípios e métodos.** Polímeros, v.13, n. 4, p. 276-286, 2003.

RODRIGUES, S. C. G.; CABRAL, S. B.; RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. **Síntese e caracterização de argilas organofílicas visando sua utilização como adsorvente na remoção de cromo**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 4, n. 3, p. 21-28, 2009.

ROZENFELD, H.; FORCELLINI, F. A.; AMARAL, D. C.; TOLEDO, J. C.; SILVA, S. L.; ALLIPRANDINI, D. H.; SCALICE, R. K. **Gestão de desenvolvimento de produtos: uma referência para a melhoria do processo**. São Paulo: Saraiva, 2006.

ROY, R.; KOMARNENI, S.; ROY, D. M. **Multi-phasic ceramic composites made by sol-gel technique**. Materials Research Society Symposium Proceedings, v. 32, p. 347 - 359, 1984.

RYU, J. G.; LEE, J. W.; KIM, H. **Development of Poly(methyl methacrylate)-Clay Nanocomposites by Using Power Ultrasonic Wave**. Macromolecular Research, v. 10, n. 4, p. 187-193, 2002.

SPERLING, L. H. **Introduction to Physical Polymer Science**: John Wiley & Sons, Inc. 2006.

SALMORIA, G. V.; CARDENUTO, M. R.; AHRENS, C. H.; LAFRATTA, F. **Prototipagem Rápida por Impressão 3D com Resinas Fotocuráveis: Uma Análise sobre as Tecnologias Disponíveis no Mercado Nacional**. Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros 2007.

SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1989. v.1.

SILVA, Emilene R. P.da. **Formulação e Caracterização de um Nanocompósito Polimérico Eco-Amigável**. 2012, 76p. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós Graduação em Engenharia e ciência dos Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, 2012.

SILVA, Adriana dos A. **Nanocompósitos à base de poli(metacrilato de metila)**. 2007, 135p. Dissertação de Mestrado - Programa de ciência e tecnologia de polímeros da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

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

STRATASYS - Tecnologia PolyJet <<http://www.stratasys.com/br/impressoras-3d/technologies/polyjet-technology>> Acesso em, 21Set. 2015.

TAN, H.; YANG, D.; HAN, J.; XIAO, N.; NIE, J. **Photopolymerization of clay/polyurethane nanocomposites induced by an intercalated photoinitiator through sol-gel modification**. Applied Clay Science, v. 42, p.25-31, 2008.

VALANDRO, S. R.; LOMBARDO, P. C.; POLI, A. L.; HORN JR, M. A.; NEUMANN, M. G.; CAVALHEIRO, C. C. S. **Thermal Properties of Poly (Methyl Methacrylate)/Organomodified Montmorillonite Nanocomposites Obtained by in situ Photopolymerization**. *Materials Research*, v.17, n.1, p.265-270, 2014.

VALANDRO, Silvano R. **Polimerização Fotoiniciada e Degradação Foto-Oxidativa de Nanocompósitos de Poli(Metacrilato de Metila)/Argilas Organofílicas**. 2013, 114p. Dissertação de Mestrado - Instituto de Química de São Carlos na Universidade de São Paulo, 2013.

VELASCO, J. I.; ARDANUY, M.; MIRALLES, L.; ORTIZ, S.; MASPOCH, M. L.; SÁNCHEZ-SOTO, M.; SANTANA, O. **Poly(propylene)/PET/Undecyl ammonium montmorillonite nanocomposites. Synthesis and characterization**. *Macromolecular Symposia*, v. 221, n. 1, p. 63-74, 2005.

VOLPATO, N.; AHRENS, C. H.; FERREIRA, C. V.; PETRUSCH, G.; CARVALHO, J.; SANTOS, J. R. L.; SILVA, J. V. L. **Prototipagem Rápida – Tecnologias e Aplicações**. São Paulo, Blücher, 2007.

WANG, C.; YAN, J.; CUI, X.; CONG, D.; WANG, H. **Preparation and characterization of magnetic hollow PMMA nanospheres via in situ emulsion polymerization**. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, v.363, p.71–77, 2010.

WOHLERS, T. **Wohlers Report 2012**. Fort Collins, USA: Wohlers Associates, 2012.

WOHLERS, T. **Wohlers Report 2015**. Fort Collins, USA: Wohlers Associates, 2015.

YEH, Y. M.; LIOU, S. J.; LAI, M. C.; CHANG, Y. W.; HUANG, C. Y.; CHEN, C. P.; JAW, J. H.; TSAI, T. Y.; YU, Y. H. **Comparative studies of the properties of poly(methyl methacrylate)-clay nanocomposite materials prepared by in situ emulsion polymerization and solution dispersion**. *J Applied Polymer Science*, v. 96, n.5, p. 1936 - 1946, 2004.

XIE, R.; LI, D.; CHAO, S. **An inexpensive stereolithography technology with high power UV-LED light**. *Rapid Prototyping Journal*. v. 17, n. 6. p. 441-450, 2011.

3D Systems. **Ficha técnica SL 5530**. 2016a. Disponível em: <http://www.3dsystems.com/products/datafiles/sla7000/datasheets/hi_res/SL5530_7000.pdf>. Acesso em: 03 de junho de 2016.

3D System. **Ficha técnica SL 7520**. 2016b. Disponível em: <<http://www.3dsystems.com/products/datafiles/accura/msds/SL-7520/22613-S02-00-A-MSDS-US-English-Accura-SL-7520.pdf>>. Acesso em: 03 de junho de 2016.

3D Systems. **Ficha técnica SL 7545**. 2016c. Disponível em: <<http://www.3dsystems.com/products/datafiles/accura/msds/sl-7545/24512-S02-00-A-MSDS-US-English-Accura-SL-7545.pdf>>. Acesso em: 03 de junho de 2016.

3D Systems. **Ficha técnica SL 7800.** 2016d. Disponível em: <http://www.3dsystems.com/files/accura_castpro_free_sl7800_usa_10-02-13.pdf>. Acesso em: 03 de junho de 2016.

3D Systems. **Ficha técnica Accura Xtreme Plastic.** 2016e. Disponível em: <http://www.3dsystems.com/products/datafiles/datasheets/SLA/DS_Accura_Xtreme_US.pdf>. Acesso em: 03 de junho de 2016.

3D Systems. **Ficha técnica Accura ClearVue.** 2016f. Disponível em: <https://www.3dsystems.com/sites/www.3dsystems.com/files/DS_Accura_Clearvue_US.pdf>. Acesso em: 03 de junho de 2016.

3D Systems. **Ficha técnica Accura 55 Plastic.** 2016g. Disponível em: <https://www.3dsystems.com/sites/www.3dsystems.com/files/DS_Accura_55_US.pdf>. Acesso em: 03 de junho de 2016.

3D Systems. **ficha técnica Accura ABS.** 2016h. Disponível em: <http://ja.3dsystems.com/sites/www.3dsystems.com/files/accura_abs_white_sl7810_usen_0214.pdf>. Acesso em: 03 de junho de 2016.

APÊNDICE

Apêndice A: Tempo de exposição à fonte UV-C de cada camada da amostra do material utilizado nos ensaios mecânicos e caracterização da resina fotossensível:

Tabela A.1 - Tempo de exposição à fonte UV-C das amostras do material sem adição argila.

Camada	Amostra do Material Sem argila - Tempo exposição à fonte UV-C em segundos									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Base	6,38	6,33	6,31	6,32	6,34	6,30	6,39	6,35	6,29	6,33
1	6,35	6,28	6,32	6,36	6,27	6,32	6,32	6,39	6,28	6,32
2	6,32	6,29	6,38	6,33	6,25	6,32	6,31	6,39	6,30	6,31
3	6,29	6,27	6,33	6,31	6,28	6,30	6,39	6,42	6,30	6,34
4	6,32	6,27	6,31	6,40	6,28	6,36	6,31	6,39	6,32	6,33
5	6,36	6,30	6,29	6,29	6,29	6,33	6,36	6,37	6,29	6,33
6	6,31	6,32	6,33	6,30	6,30	6,33	6,25	6,34	6,34	6,36
7	6,31	6,33	6,37	6,32	6,32	6,36	6,39	6,32	6,27	6,34
8	6,32	6,31	6,29	6,29	6,32	6,31	6,37	6,33	6,30	6,36
9	36,35	36,32	36,29	36,29	36,34	36,38	36,37	36,35	36,32	36,38
Total de exposição	93,31	93,02	93,22	93,21	92,99	93,31	93,46	93,65	93,01	93,40
Média do tempo total de exposição	93,26									

Tabela A.2 - Tempo de exposição à fonte UV-C das amostras do material com argila Cloisite 20® 0,5% (m/m) obtida pela dispersão 1.

Camada	Amostra do Material com argila Cloisite 20® 0,5% (m/m) - Tempo exposição à fonte UV-C em segundos									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Base	6,32	6,33	6,36	6,33	6,31	6,40	6,29	6,30	6,34	6,35
1	6,35	6,32	6,32	6,32	6,36	6,36	6,31	6,30	6,38	6,30
2	6,40	6,35	6,30	6,33	6,31	6,32	6,37	6,30	6,34	6,29
3	6,40	6,31	6,31	6,30	6,30	6,29	6,35	6,30	6,33	6,31
4	6,41	6,32	6,29	6,35	6,32	6,27	6,33	6,30	6,33	6,32
5	6,32	6,32	6,31	6,32	6,30	6,33	6,35	6,35	6,32	6,35
6	6,34	6,29	6,36	6,37	6,39	6,33	6,31	6,31	6,32	6,33
7	6,33	6,33	6,37	6,29	6,35	6,34	6,32	6,33	6,35	6,38
8	6,31	6,37	6,35	6,31	6,36	6,34	6,35	6,33	6,36	6,39
9	36,34	36,33	36,38	36,39	36,38	36,38	36,32	36,36	36,32	36,36
Total de exposição	93,52	93,27	93,35	93,31	93,38	93,36	93,30	93,18	93,39	93,38
Média do tempo total de exposição	93,34									

Tabela A.3 - Tempo de exposição à fonte UV-C das amostras do material com argila Cloisite 20@ 1,0% (m/m) obtida pela dispersão 1.

Camada	Amostra do Material com argila Cloisite 20@ 1,0% (m/m) - Tempo exposição à fonte UV-C em segundos									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Base	6,40	6,31	6,34	6,38	6,34	6,35	6,25	6,25	6,34	6,38
1	6,30	6,38	6,31	6,34	6,32	6,33	6,30	6,32	6,36	6,29
2	6,27	6,33	6,25	6,35	6,40	6,35	6,35	6,26	6,36	6,30
3	6,25	6,40	6,29	6,32	6,25	6,39	6,37	6,30	6,37	6,25
4	6,25	6,36	6,36	6,32	6,36	6,32	6,30	6,30	6,40	6,30
5	6,25	6,22	6,36	6,31	6,34	6,33	6,40	6,41	6,40	6,41
6	6,26	6,30	6,27	6,27	6,34	6,26	6,25	6,36	6,32	6,40
7	6,30	6,33	6,33	6,25	6,29	6,40	6,29	6,40	6,38	6,30
8	6,34	6,25	6,30	6,40	6,32	6,32	6,28	6,33	6,32	6,38
9	36,35	36,39	36,34	36,32	36,24	36,33	36,32	36,35	36,30	36,33
Total de exposição	92,97	93,27	93,15	93,26	93,20	93,38	93,11	93,28	93,55	93,34
Média do tempo total de exposição	93,25									

Tabela A.4 - Tempo de exposição à fonte UV-C das amostras do material com argila Cloisite 20@ 1,5% (m/m) obtida pela dispersão 1.

Camada	Amostra do Material com argila Cloisite 20@ 1,5% (m/m) - Tempo exposição à fonte UV-C em segundos									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Base	6,40	6,31	6,34	6,38	6,34	6,35	6,25	6,25	6,34	6,38
1	6,30	6,38	6,31	6,34	6,32	6,33	6,30	6,32	6,36	6,29
2	6,27	6,33	6,25	6,35	6,40	6,35	6,35	6,26	6,36	6,30
3	6,25	6,40	6,29	6,32	6,25	6,39	6,37	6,30	6,37	6,25
4	6,25	6,36	6,36	6,32	6,36	6,32	6,30	6,30	6,40	6,30
5	6,25	6,22	6,36	6,31	6,34	6,33	6,40	6,41	6,40	6,41
6	6,26	6,30	6,27	6,27	6,34	6,26	6,25	6,36	6,32	6,40
7	6,30	6,33	6,33	6,25	6,29	6,40	6,29	6,40	6,38	6,30
8	6,34	6,25	6,30	6,40	6,32	6,32	6,28	6,33	6,32	6,38
9	36,35	36,39	36,34	36,32	36,24	36,33	36,32	36,35	36,30	36,33
Total de exposição	92,97	93,27	93,15	93,26	93,20	93,38	93,11	93,28	93,55	93,34
Média do tempo total de exposição	93,25									

Tabela A.5 - Tempo de exposição à fonte UV-C das amostras do material com argila Cloisite 20® 0,5% (m/m) obtida pela dispersão 2.

Camada	Amostra do Material com argila Cloisite 20® 0.5% (m/m) - Tempo exposição à fonte UV-C em segundos									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Base	6,33	6,35	6,36	6,35	6,35	6,38	6,30	6,34	6,35	6,30
1	6,35	6,39	6,32	6,37	6,33	6,34	6,34	6,35	6,36	6,33
2	6,34	6,38	6,30	6,32	6,36	6,36	6,32	6,30	6,34	6,31
3	6,33	6,35	6,31	6,31	6,33	6,32	6,37	6,32	6,35	6,39
4	6,35	6,35	6,29	6,31	6,34	6,30	6,36	6,36	6,32	6,38
5	6,32	6,34	6,31	6,33	6,31	6,30	6,34	6,37	6,38	6,33
6	6,35	6,34	6,36	6,33	6,31	6,37	6,38	6,31	6,36	6,34
7	6,31	6,31	6,37	6,39	6,33	6,34	6,40	6,32	6,34	6,35
8	6,38	6,36	6,35	6,37	6,37	6,35	6,33	6,36	6,30	6,31
9	36,40	36,32	36,38	36,33	36,39	36,38	36,36	36,33	36,39	36,30
Total de exposição	93,46	93,49	93,35	93,41	93,42	93,44	93,50	93,36	93,49	93,34
Média do tempo total de exposição	93,43									

Tabela A.6 - Tempo de exposição à fonte UV-C das amostras do material com argila BN-CT 0,5% (m/m) obtida pela dispersão 1.

Camada	Amostra do Material com argila BN-CT 0,5% (m/m) - Tempo exposição à fonte UV-C em segundos									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Base	6,23	6,33	6,31	6,32	6,34	6,30	6,39	6,35	6,29	6,33
1	6,28	6,28	6,32	6,36	6,27	6,32	6,32	6,39	6,28	6,32
2	6,33	6,29	6,38	6,33	6,25	6,32	6,31	6,39	6,30	6,31
3	6,31	6,27	6,33	6,31	6,28	6,30	6,39	6,42	6,30	6,34
4	6,31	6,27	6,31	6,40	6,28	6,36	6,31	6,39	6,32	6,33
5	6,35	6,30	6,29	6,29	6,29	6,33	6,36	6,37	6,29	6,33
6	6,30	6,32	6,33	6,30	6,30	6,33	6,25	6,34	6,34	6,36
7	6,32	6,33	6,37	6,32	6,32	6,36	6,39	6,32	6,27	6,34
8	6,25	6,31	6,29	6,29	6,32	6,31	6,37	6,33	6,30	6,36
9	36,36	36,32	36,29	36,29	36,34	36,38	36,37	36,35	36,32	36,38
Total de exposição	93,04	93,02	93,22	93,21	92,99	93,31	93,46	93,65	93,01	93,40
Média do tempo total de exposição	93,23									

Tabela A.7 - Tempo de exposição à fonte UV-C das amostras do material com argila BN-CT 1,0% (m/m) obtida pela dispersão 1.

Camada	Amostra do Material com argila BN-CT 1,0% (m/m) - Tempo exposição à fonte UV-C em segundos									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Base	6,41	6,30	6,30	6,30	6,37	6,25	6,30	6,32	6,27	6,28
1	6,40	6,31	6,30	6,36	6,30	6,30	6,30	6,34	6,36	6,35
2	6,40	6,42	6,40	6,38	6,42	6,42	6,30	6,29	6,37	6,33
3	6,35	6,40	6,35	6,32	6,30	6,30	6,25	6,40	6,25	6,36
4	6,36	6,36	6,39	6,41	6,35	6,35	6,35	6,26	6,33	6,32
5	6,35	6,41	6,40	6,30	6,40	6,40	6,31	6,33	6,20	6,32
6	6,38	6,41	6,40	6,36	6,38	6,38	6,27	6,31	6,31	6,38
7	6,34	6,40	6,40	6,40	6,35	6,35	6,30	6,25	6,29	6,26
8	6,34	6,36	6,40	6,30	6,36	6,36	6,35	6,26	6,32	6,40
9	36,35	36,34	36,25	36,35	36,34	36,34	36,29	36,32	36,30	36,33
Total de exposição	93,68	93,71	93,59	93,48	93,57	93,45	93,02	93,08	93,00	93,33
Média do tempo total de exposição	93,39									

Tabela A.8 - Tempo de exposição à fonte UV-C das amostras do material com argila BN-CT 1,5% (m/m) obtida pela dispersão 1.

Camada	Amostra do Material com argila BN-CT 1,5% (m/m) - Tempo exposição à fonte UV-C em segundos									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Base	6,34	6,34	6,31	6,35	6,36	6,36	6,33	6,20	6,37	6,33
1	6,35	6,33	6,32	6,37	6,32	6,38	6,32	6,31	6,29	6,32
2	6,34	6,27	6,33	6,30	6,37	6,40	6,32	6,37	6,29	6,36
3	6,36	6,28	6,32	6,34	6,33	6,34	6,35	6,29	6,30	6,38
4	6,32	6,34	6,35	6,33	6,36	6,39	6,32	6,28	6,31	6,34
5	6,32	6,29	6,33	6,35	6,32	6,31	6,34	6,36	6,30	6,36
6	6,34	6,28	6,29	6,31	6,33	6,32	6,37	6,37	6,33	6,30
7	6,31	6,28	6,35	6,36	6,33	6,38	6,60	6,31	6,32	6,30
8	6,37	6,36	6,36	6,33	6,38	6,32	6,38	6,36	6,35	6,31
9	36,33	36,39	36,37	36,33	36,31	36,38	36,30	36,35	36,33	36,30
Total de exposição	93,38	93,16	93,33	93,37	93,41	93,58	93,63	93,20	93,19	93,30
Média do tempo total de exposição	93,36									

Tabela A.9 - Tempo de exposição à fonte UV-C das amostras do material com argila BN-CT 0,5% (m/m) obtida pela dispersão 2.

Camada	Amostra do Material com argila BN-CT 0.5% (m/m) - Tempo exposição à fonte UV-C em segundos									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Base	6,30	6,32	6,34	6,33	6,32	6,30	6,35	6,34	6,30	6,34
1	6,32	6,36	6,31	6,33	6,31	6,34	6,32	6,31	6,32	6,35
2	6,31	6,34	6,34	6,34	6,32	6,33	6,37	6,32	6,35	6,32
3	6,31	6,32	6,32	6,36	6,35	6,31	6,38	6,39	6,31	6,37
4	6,35	6,36	6,36	6,37	6,35	6,32	6,34	6,32	6,33	6,35
5	6,32	6,31	6,35	6,36	6,32	6,39	6,31	6,34	6,30	6,36
6	6,34	6,33	6,35	6,32	6,31	6,34	6,33	6,32	6,37	6,38
7	6,31	6,32	6,36	6,34	6,33	6,34	6,31	6,34	6,32	6,32
8	6,36	6,34	6,31	6,32	6,35	6,31	6,30	6,35	6,32	6,34
9	36,37	36,38	36,30	36,36	36,32	36,33	36,33	36,34	36,33	36,37
Total de exposição	93,29	93,38	93,34	93,43	93,28	93,31	93,34	93,37	93,25	93,50
Média do tempo total de exposição	93,35									

Apêndice B: Mensuração de cada amostra do material para Comprimento, Largura e empenamento:

Tabela B.1 – Mensuração do comprimento e empenamento das amostras do material sem argila.

Amostra do Material Sem Argila			
	Comprimento	Empenamento	
Molde	67,4	--	
Amostras	1	66,85	0,96
	2	66,84	1,07
	3	66,85	0,95
	4	66,83	0,95
	5	66,83	0,98
	6	66,86	1,11
	7	66,85	1,12
	8	66,84	1,05
	9	66,83	1,1
	10	66,84	1,07
Média	66,84	1,04	
Desvio padrão	0,01	0,07	
Contração	0,828%	--	

Tabela B.2 – Mensuração do comprimento e empenamento das amostras do material com argila Cloisite 20@0,5% (m/m) obtida pela dispersão 1.

Amostra do Material com Argila Cloisite 20@ 0,5% (m/m)			
	Comprimento	Empenamento	
Molde	67,4	--	
Amostras	1	66,94	0,86
	2	66,95	0,87
	3	66,95	0,87
	4	66,95	0,86
	5	66,96	0,84
	6	66,94	0,85
	7	66,95	0,84
	8	66,96	0,85
	9	66,96	0,84
	10	66,95	0,84
Média	66,95	0,85	
Desvio padrão	0,01	0,01	
Contração	0,666%	--	

Tabela B.3 – Mensuração do comprimento e empenamento das amostras do material com argila Cloisite 20@ 1,0% (m/m) obtida pela dispersão 1.

Amostra do Material com Argila Cloisite 20@ 1,0% (m/m)			
	Comprimento	Empenamento	
Molde	67,4	--	
Amostras	1	66,96	0,88
	2	66,97	0,85
	3	66,97	0,87
	4	66,97	0,85
	5	66,96	0,88
	6	66,96	0,87
	7	66,96	0,85
	8	66,94	0,87
	9	66,97	0,84
	10	66,95	0,88
Média	66,96	0,86	
Desvio padrão	0,01	0,02	
Contração	0,651%	--	

Tabela B.4 – Mensuração do comprimento e empenamento das amostras do material com argila Cloisite 20@ 1,5% (m/m) obtida pela dispersão 1.

Amostra do Material com Argila Cloisite 20@ 1,5% (m/m)			
	Comprimento	Empenamento	
Molde	67,40	--	
Amostras	1	66,98	0,82
	2	66,99	0,85
	3	66,99	0,85
	4	66,98	0,84
	5	67,00	0,84
	6	67,00	0,85
	7	66,98	0,82
	8	66,98	0,82
	9	66,99	0,83
	10	66,99	0,83
Média	66,99	0,84	
Desvio padrão	0,01	0,01	
Contração	0,611%	--	

Tabela B.5 – Mensuração do comprimento e empenamento das amostras do material com argila Cloisite 20@ 0,5% (m/m) obtida pela dispersão 2.

Amostra do Material com Argila Cloisite 20@ 0,5% (m/m)			
	Comprimento	Empenamento	
Molde	67,4	--	
Amostras	1	66,95	0,86
	2	66,96	0,87
	3	66,95	0,86
	4	66,96	0,84
	5	66,95	0,85
	6	66,96	0,85
	7	66,95	0,86
	8	66,95	0,84
	9	66,95	0,84
	10	66,96	0,84
Média	66,95	0,85	
Desvio padrão	0,01	0,01	
Contração	0,662%	--	

Tabela B.6 – Mensuração do comprimento e empenamento das amostras do material com argila BN-CT 0,5% (m/m) obtida pela dispersão 1.

Amostra do Material com Argila BN-CT 0,5% (m/m)			
	Comprimento	Empenamento	
Molde	67,4	--	
Amostras	1	66,88	0,92
	2	66,89	0,91
	3	66,89	0,93
	4	66,88	0,91
	5	66,9	0,92
	6	66,9	0,91
	7	66,89	0,93
	8	66,9	0,92
	9	66,89	0,93
	10	66,9	0,92
Média	66,89	0,92	
Desvio padrão	0,01	0,01	
Contração	0,754%	--	

Tabela B.7 – Mensuração do comprimento e empenamento das amostras do material com argila BN-CT 1,0% (m/m) obtida pela dispersão 1.

Amostra do Material com Argila BN-CT 1,0% (m/m)			
	Comprimento	Empenamento	
Molde	67,4	--	
Amostras	1	66,88	0,93
	2	66,87	0,95
	3	66,87	0,94
	4	66,88	0,93
	5	66,89	0,92
	6	66,89	0,93
	7	66,89	0,92
	8	66,89	0,94
	9	66,88	0,95
	10	66,88	0,93
Média	66,88	0,93	
Desvio padrão	0,01	0,01	
Contração	0,769%	--	

Tabela B.8 – Mensuração do comprimento e empenamento das amostras do material com argila BN-CT 1,5% (m/m) obtida pela dispersão 1.

Amostra do Material com Argila BN-CT 1,5% (m/m)			
	Comprimento	Empenamento	
Molde	67,4	--	
Amostras	1	66,89	0,90
	2	66,89	0,92
	3	66,90	0,95
	4	66,88	0,93
	5	66,88	0,94
	6	66,89	0,94
	7	66,88	0,91
	8	66,88	0,92
	9	66,90	0,92
	10	66,89	0,90
Média	66,89	0,92	
Desvio padrão	0,01	0,02	
Contração	0,760%	--	

Tabela B.9 – Mensuração do comprimento e empenamento das amostras do material com argila BN-CT 0,5% (m/m) obtida pela dispersão 2.

Amostra do Material com Argila BN-CT 0,5% (m/m)			
	Comprimento	Empenamento	
Molde	67,4	--	
Amostras	1	66,89	0,93
	2	66,89	0,92
	3	66,88	0,93
	4	66,9	0,92
	5	66,9	0,91
	6	66,89	0,91
	7	66,89	0,91
	8	66,91	0,91
	9	66,9	0,91
	10	66,9	0,92
Média	66,90	0,92	
Desvio padrão	0,01	0,01	
Contração	0,749%	--	

Apêndice C: Mensuração da espessura de cada camada para o corpo de prova flexão utilizado no ensaio.

Tabela C.1 – Mensuração da espessura de cada camada das amostras do material sem argila.

Camada	Espessura do corpo de prova de flexão sem adição de argila - Medida em μm				
	6	7	8	9	10
1	498	523	427	432	384
2	496	423	485	506	378
3	462	495	396	398	436
4	508	545	404	505	417
5	424	475	570	386	501
6	395	498	455	362	423
Espessura de camada Média	464	493	456	432	423
Espessura Total	2783	2959	2737	2589	2539
Diferença	417	241	463	611	661

Tabela C.2 – Mensuração da espessura de cada camada das amostras do material com argila Cloisite 20® 0,5% (m/m) obtida pela dispersão 1.

Camada	Espessura do corpo de prova de flexão com argila Cloisite 20® 0,5% (m/m) - Medida em μm				
	6	7	8	9	10
1	273	540	488	664	566
2	521	443	469	482	404
3	599	469	560	469	534
4	299	430	358	391	404
5	768	417	384	397	345
6	397	450	475	427	365
Espessura de camada Média	476	458	456	472	436
Espessura Total	2857	2749	2734	2830	2618
Diferença	343	451	466	370	582

Tabela C.3 – Mensuração da espessura de cada camada das amostras do material com argila Cloisite 20® 1,0% (m/m) obtida pela dispersão 1.

Camada	Espessura do corpo de prova de flexão com argila Cloisite 20® 1,0% (m/m) - Medida em μm				
	6	7	8	9	10
1	378	553	417	527	482
2	436	378	475	501	391
3	462	430	436	430	449
4	506	482	404	417	462
5	404	462	592	488	443
6	358	488	475	466	489
Espessura de camada Média	424	466	467	472	453
Espessura Total	2544	2793	2799	2829	2716
Diferença	656	407	401	371	484

Tabela C.4 – Mensuração da espessura de cada camada das amostras do material com argila Cloisite 20® 1,5% (m/m) obtida pela dispersão 1.

Camada	Espessura do corpo de prova de flexão com argila Cloisite 20® 1,5% (m/m) - Medida em μm				
	6	7	8	9	10
1	423	365	488	365	417
2	358	410	378	378	371
3	495	378	486	436	423
4	417	638	456	443	468
5	612	313	371	462	462
6	384	465	469	456	436
Espessura de camada Média	448	428	441	423	430
Espessura Total	2689	2569	2648	2540	2577
Diferença	511	631	552	660	623

Tabela C.5 – Mensuração da espessura de cada camada das amostras do material com argila Cloisite 20® 0,5% (m/m) obtida pela dispersão 2.

Camada	Espessura do corpo de prova de flexão com argila Cloisite 20® 0,5% (m/m) - Medida em μm				
	6	7	8	9	10
1	417	540	488	664	566
2	371	443	469	482	404
3	423	469	560	469	534
4	488	430	358	391	404
5	462	417	384	397	345
6	436	450	475	427	365
Espessura de camada Média	433	458	456	472	436
Espessura Total	2597	2749	2734	2830	2618
Diferença	603	451	466	370	582

Tabela C.6 – Mensuração da espessura de cada camada das amostras do material com argila BN-CT0,5% (m/m) obtida pela dispersão 1.

Camada	Espessura do corpo de prova de flexão com argila BN-CT 0,5% (m/m) - Medida em μm				
	6	7	8	9	10
1	378	553	417	527	482
2	436	378	475	501	391
3	462	430	436	430	449
4	506	482	404	417	462
5	404	462	592	488	443
6	358	488	475	466	489
Espessura de camada Média	424	466	467	472	453
Espessura Total	2544	2793	2799	2829	2716
Diferença	656	407	401	371	484

Tabela C.7 – Mensuração da espessura de cada camada das amostras do material com argila BN-CT 1,0% (m/m) obtida pela dispersão 1.

Camada	Espessura do corpo de prova de flexão com argila BN-CT 1,0% (m/m) - Medida em μm				
	6	7	8	9	10
1	339	384	456	436	397
2	384	339	443	319	397
3	384	417	339	430	475
4	443	456	352	417	436
5	508	365	397	423	430
6	578	482	410	443	391
Espessura de camada Média	439	407	400	411	421
Espessura Total	2636	2443	2397	2468	2526
Diferença	564	757	803	732	674

Tabela C.8 – Mensuração da espessura de cada camada das amostras do material com argila BN-CT 1,5% (m/m) obtida pela dispersão 1.

Camada	Espessura do corpo de prova de flexão com argila BN-CT 1,5% (m/m) - Medida em μm				
	6	7	8	9	10
1	423	404	462	495	423
2	410	404	423	423	397
3	475	397	620	391	651
4	443	371	352	495	449
5	508	508	423	430	462
6	578	625	423	392	456
Espessura de camada Média	473	452	451	438	473
Espessura Total	2837	2709	2703	2626	2838
Diferença	363	491	497	574	362

Tabela C.9 – Mensuração da espessura de cada camada das amostras do material com argila BN-CT 0,5% (m/m) obtida pela dispersão 2.

Camada	Espessura do corpo de prova de flexão com argila BN-CT 0,5% (m/m) - Medida em μm				
	6	7	8	9	10
1	417	553	417	566	482
2	371	378	475	273	391
3	423	430	436	599	449
4	488	482	404	521	462
5	462	462	592	319	443
6	436	488	475	273	489
Espessura de camada Média	433	466	467	425	453
Espessura Total	2597	2793	2799	2551	2716
Diferença	603	407	401	649	484