UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CAMPUS DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

MARLON WESLEY MACHADO CUNICO

**Desenvolvimento de nova tecnologia de manufatura
aditiva baseado em formação seletiva de compósito**

SÃO CARLOS

ABRIL - 2013

MARLON WESLEY MACHADO CUNICO

Desenvolvimento de nova tecnologia de manufatura aditiva baseado em formação seletiva de compósito

Tese apresentada como requisito parcial à
obtenção do título de Doutor em Engenharia,
do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Mecânica do Campus de São
Carlos, da Universidade de São Paulo.

Área de Concentração em Projetos Mecânicos

Orientador: Prof. Jonas de Carvalho, Ph.D.

ESTE EXEMPLAR TRATA-SE DA
VERSÃO CORRIGIDA.
A VERSÃO ORIGINAL ENCONTRA-SE
DISPONÍVEL JUNTO AO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA
MECÂNICA DA EESC-USP.

SÃO CARLOS

ABRIL – 2013

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

C972d Cunico, Marlon Wesley Machado
Desenvolvimento de nova tecnologia de manufatura
aditiva baseado em formação seletiva de compósito /
Marlon Wesley Machado Cunico; orientador Jonas de
Carvalho Carvalho. São Carlos, 2013.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Mecânica e Área de Concentração em Projeto
Mecânico -- Escola de Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo, 2013.

1. Manufatura Aditiva. 2. Fotopolimerização. 3.
Desenvolvimento de Produto. 4. Materiais compósitos. I.
Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Tecnólogo **MARLON WESLEY MACHADO CÚNICO**.

Título da tese: "Desenvolvimento de nova tecnologia de manufatura aditiva baseado em formação seletiva de compósito".

Data da defesa: 17/06/2013

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Associado **Jonas de Carvalho (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado!

Prof. Associado **Glauco Augusto de Paula Caurin**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado

Prof. Associado **Antonio José Felix de Carvalho**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado

Prof^a. Dr^a. **Cecília Amélia Carvalho Zavaglia**
(Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)

Aprovado

Prof. Dr. **Rodrigo Alvarenga Resende**
(Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer/CTI-Campinas)

Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica:

Prof. Associado **Marcelo Areias Trindade**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Denis Vinicius Coury**

EESCUSP
Serviço de Pós-Graduação
Protocolado em
17/06/2013
Assinatura

Dedicatória

À minha querida e amada esposa Jennifer,
pelo amor, carinho, paciência e dedicação,
apoiando e incentivando ao longo deste trabalho

Aos meus pais, Edimar e Miriam sempre
presentes com muito amor.

AGRADECIMENTOS

O autor deste trabalho agradece à Universidade de São Paulo pelo fornecimento de recursos necessários para realização deste trabalho. Adicionalmente, estende agradecimento à CAPES por auxílio financeiro e apoio à pesquisa e desenvolvimento.

Aos professores e orientador, também são oferecidos agradecimentos pelos conselhos e questionamentos. Enquanto para família, agradecimento por apoio e compreensão.

À minha esposa, agradecimento especial por suporte, apoio e compreensão.

Deus abençoe a todos.

"A falsa ciência gera ateus; a verdadeira ciência leva os homens a se curvarem diante da divindade."

Voltaire

CUNICO, Marlon Wesley Machado CUNICO, Marlon Wesley Machado, **Desenvolvimento de nova tecnologia de manufatura aditiva baseado em formação seletiva de compósito**, 2011, Tese de Doutorado, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Campus de São Carlos, da Universidade de São Paulo, 329p.

RESUMO

Nos últimos anos, a aplicação de tecnologias de manufatura aditiva tem crescido, estendendo seus benefícios para áreas diversas, como saúde, e encurtando o tempo de desenvolvimento de produto. Contudo, são encontrados apenas fabricantes nacionais de versões “open -source” de baixo custo de tecnologias de modelagem por fusão deposição (FDM), não existindo desenvolvedor de uma tecnologia nacional. Em função disto, o objetivo principal deste trabalho é apresentar e validar uma nova concepção de processo de fabricação aditiva. Esta proposta consiste na geração seletiva de compósito de celulose e acrílico através de fonte coerente de luz UV. Para isto, foram realizados estudos referentes a duas áreas principais, desenvolvimento de material e validação da concepção de processo proposto. Para o desenvolvimento de material, foram estudados materiais fotopoliméricos a base de acrilatos de forma a ser obtida uma formulação de material adequada para ser validado o processo. Da mesma forma, a seleção do material celulósico empregado foi realizado a partir da caracterização de materiais celulósicos laminados (papéis) comumente encontrados no mercado. Adicionalmente, foi identificado potencial de viabilidade preliminar da proposta ao longo da caracterização do compósito, visto que foi avaliada a aderência entre camadas, resistência mecânica à tração, resistência à água e microestrutura do compósito. Após o desenvolvimento do material, foi desenvolvido o projeto preliminar do equipamento de validação da proposta, assim como a fabricação de um protótipo e sua calibração. Foram realizados estudos de otimização para implementação do projeto do sistema de posicionamento, assim como dimensionamento de “error Budget” e custo relativo de equipamento. Foi também desenvolvido sistema de deposição de material polimérico, sistema de polimerização e alimentação de material, sendo realizados estudos de caracterização e validação do processo

proposto. Foram identificados os efeitos principais dos principais parâmetros de processo para a largura da linha de polimerização, interferência da formação de compósito para camadas anteriores e, por fim a construção de corpo de prova. Através destes estudos, foi possível identificar a viabilidade funcional da proposta, sendo observadas as vantagens e desvantagens desta nova concepção em relação aos principais processos de fabricação aditiva no mercado.

Palavras-chave: Manufatura Aditiva, Fotopolimerização, Desenvolvimento de Produto, Materiais compósitos

CUNICO, Marlon Wesley Machado, **Development of novel technology of additive manufacturing based on selective composite formation**, 2011, Ph.D. Thesis, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Campus de São Carlos, da Universidade de São Paulo., 329p.

ABSTRACT

In recent years, the application of additive manufacturing technologies has grown, extending its benefits to diverse areas such as health, and shortening the time product development. However, national manufacturers are only found to provide versions of open-source and low cost FDM technologies, highlighting the absence of a national technology developer. Due to that, the main goal of this work is to present and evaluate a novel concept of additive manufacturing process. This proposal consists in selectively generate composite of cellulose and acrylic through a coherent UV light source. For this, studies have been conducted concerning two main areas, material development and validation of proposed process. For the development of material, we have studied photopolymeric materials based on acrylates so as to obtain a composition of material suitable for validating the process. Likewise, the selection of cellulosic substrate was made from the characterization of laminated cellulosic materials (sheet of paper) which are commonly found at market. Additionally, we identified the potential feasibility of the proposal along the preliminary characterization the composite, whereas it was evaluated the adhesion between layers, tensile strength, water resistance and microstructure of the composite. After development the material, it was developed a preliminary design of equipment for validation of proposal, in addition to fabricating and calibrating a prototype. Studies were performed to optimize and implement the mechanical design of the positioning system as well as sizing error Budget and relative cost of equipment. It was also developed the systems of polymerization, photopolymeric material deposition, and feed of substrate, being conducted studies for the characterization and validation of proposed process. We identified the main effects of the main process parameters on the polymerization line width, interference of the formation of composite layers for and previous layers, and the construction of the test

body. Through these studies, it was possible to identify the functional feasibility of the proposal, being observed the advantages and disadvantages of this novel design in comparison with the main additive manufacturing process in the market.

Keywords: Additive manufacturing, Photopolymerization, Product Development, composite materials

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iv
RESUMO.....	vi
ABSTRACT	viii
SUMÁRIO.....	x
LISTA DE FIGURAS	xiv
LISTA DE TABELAS	xxviii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xxxii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xxxiv
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Apresentação do problema	1
1.2 Relevância do tema.....	4
1.3 Oportunidade de desenvolvimento.....	7
1.4 Objetivo	10
1.5 Objetivos específicos.....	10
1.6 Estrutura da Pesquisa e do Trabalho.....	10
2 ANÁLISE DO PROBLEMA	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1 Tecnologias de Fabricação por Adição (<i>Additive Manufacturing</i> – AM)	22
3.1.1 Tecnologias a base de Polímeros Líquidos	22
3.1.2 Modelagem por Fusão e Deposição (<i>Fused Deposition Modelling</i> – FDM)	30
3.1.3 Tecnologias a base de sólido laminado	35
3.1.4 Tecnologias a base de Partículas Discretas	38
3.1.5 Comparativo entre tecnologias.....	41
3.2 Substrato a base de celulose	43
3.3 Material Fotopolimérico	50
3.3.1 Componentes e formulação	50
3.3.2 Processo de fotopolimerização	55
3.3.3 Taxa de polimerização	61
3.3.4 Fornecimento.....	66
3.4 Adesividade	68
3.5 Sistema de Deposição	70
3.5.1 Sistema com bico único.....	71
3.5.2 Sistema com múltiplos bicos	72
3.5.3 Sistema de deposição por área.....	76
3.6 Máquinas de precisão	81
3.6.1 Precisão, resolução e repetibilidade	81
3.6.2 Layout de equipamentos	83
3.6.3 Estimativa de erros – “ <i>Error Budgeting</i> ”	84

3.6.4	Sistema de Controle	87
PARTE I – DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL		94
4	MATERIAL E MÉTODOS	94
4.1	Materiais e equipamentos	94
4.1.1	Monômero - Metil Metacrilato (MMA)	94
4.1.2	Oligômero – TMPTA(<i>Trimethylolpropane triacrylate</i>).....	95
4.1.3	Não Solvente – Alcool Isopropílico.....	96
4.1.4	Fotoiniciador Omirad Cureall 2500.....	97
4.1.5	Substrato Celulósico.....	98
4.1.6	Balança digital	99
4.1.7	Lâmpada UV – Philips 9W 10/2P UNP	99
4.1.8	Fotodiodo Emissor Ultravioleta (<i>Ultraviolet Light Emissior Diode</i> – UV LED).....	101
4.1.9	Fotoreceptor amplificador operacional	102
4.1.10	Viscosímetro de orifício	103
4.1.11	Fonte de alimentação regulável	105
4.1.12	Osciloscópio Digital	105
4.1.13	Módulo de aquisição de dados.....	106
4.1.14	Microscópio Óptico Digital	106
4.1.15	Sistema de medição fotométrico	107
4.1.16	Sistema de medição de deflexão e temperatura de trabalho.....	107
4.1.17	Equipamentos de ensaio de Tração.....	108
4.1.18	Equipamentos de ensaio de Tração para Papel	109
4.2	Confecção de Corpos de Prova	109
4.2.1	Moldes de Vidro.....	109
4.2.2	Moldes de silicone	110
4.2.3	Corpo de prova de ensaio de tração de material Compósito.....	112
4.2.4	Corpo de prova de ensaio de adesividade de material Compósito	113
4.3	Caracterização de material	114
4.3.1	Determinação de opacidade de substrato.....	114
4.3.2	Determinação de taxa de polimerização	115
4.3.3	Determinação de Viscosidade.....	118
4.3.4	Determinação de taxa de absorção do substrato	119
4.3.5	Determinação de temperatura de trabalho	120
4.3.6	Determinação de Módulo de elasticidade	123
4.3.7	Determinação de resistência mecânica a tração de material polimérico.....	124
4.3.8	Determinação de resistência mecânica a tração de material celulósico	125
4.3.9	Determinação de resistência mecânica a tração de material compósito.....	126
4.3.10	Determinação de resistência mecânica a tração de material compósito molhado	127
4.3.11	Análise Microscópica.....	128

4.3.12	Determinação de adesividade entre camadas	129
4.3.13	Compatibilidade de resina com cabeçote jato de tinta.....	130
5	PARTE EXPERIMENTAL	132
5.1	Desenvolvimento de material polimérico	132
5.1.1	Determinação de faixa de estudo.....	132
5.1.2	Determinação de formulação de material	135
5.1.3	Compatibilidade com cabeçote jato de tinta	137
5.2	Desenvolvimento do material celulósico laminado (substrato)	137
5.3	Desenvolvimento de material compósito	139
5.3.1	Influência de polímero sobre resistência mecânica	139
5.3.2	Determinação de Formulação do compósito	140
5.3.3	Caracterização de comportamento de polímero impregnado em substrato	142
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	143
6.1	Desenvolvimento de material polimérico	143
6.1.1	Determinação de faixa de estudo.....	144
6.1.2	Determinação de formulação de material	148
6.1.3	Compatibilidade entre material com tecnologia jato de tinta.....	168
6.2	Desenvolvimento de material celulósico laminado (Substrato)	169
6.2.1	Opacidade	170
6.2.2	Taxa de absorção.....	171
6.2.3	Resistência mecânica a tração de material celulósico.....	172
6.2.4	Análise microscópica de materiais	177
6.2.5	Seleção de material celulósico	178
6.3	Desenvolvimento de material compósito	179
6.3.1	Resistência mecânica a tração em função de percentual de polímero	179
6.3.2	Determinação de formulação de material compósito	180
6.3.3	Comportamento de microestrutura de compósito	191
	PARTE II – VALIDAÇÃO DE PROPOSTA DE PROCESSO	194
7	PROJETO CONCEITUAL DO EQUIPAMENTO	194
7.1	Desenvolvimento Sistema de deposição	194
7.2	Desenvolvimento de Sistema de alimentação de substrato	198
7.3	Desenvolvimento de Sistema de posicionamento	201
7.3.1	Identificação de concepção de projeto.....	202
7.3.2	Levantamento de função de custo-tolerância	203
7.3.3	Determinação de modelo matemático.....	207
7.3.4	Validação de modelo numérico	209
7.3.5	Otimização de sistema de posicionamento -“Cost and Error Budget”	211
7.4	Desenvolvimento de Sistema de Controle	213
7.5	Projeto Preliminar de Equipamento.....	217
7.5.1	Sistema de Posicionamento	219

7.5.2	Plataforma de Construção.....	221
7.5.3	Suporte do laser de polimerização.....	223
7.5.4	Sistema de Alimentação de Substrato	224
7.5.5	Sistema de Deposição de Material Fotopolimérico.....	226
7.5.6	Calibração de Sistema de Posicionamento.....	227
7.6	Sistema de pós-processamento.....	231
8	CARACTERIZAÇÃO DA PROPOSTA.....	232
8.1	Materiais e Métodos de Caracterização.....	232
8.2	Planejamento de Experimentos de Caracterização	234
8.2.1	Caracterização de sistema de deposição	234
8.2.2	Caracterização de Formação de Compósito em uma Camada	235
8.2.3	Caracterização de Formação de Compósito em para Múltiplas Camadas.....	239
8.2.4	Caracterização de Funcionalidade de Conceito	241
8.3	Resultados e Discussões	244
8.3.1	Caracterização de sistema de deposição	245
8.3.2	Caracterização de Formação de Compósito em uma Camada	246
8.3.3	Caracterização de Formação de Compósito em Múltiplas Camadas.....	253
8.3.4	Caracterização de Funcionalidade de Conceito	254
9	ANÁLISE DE VIABILIDADE E FUNCIONALIDADE	261
9.1	Análise de Viabilidade Funcional	261
9.2	Análise de Posicionamento Tecnológico	263
10	CONCLUSÕES.....	265
10.1	Desenvolvimento de Material	265
10.1.1	Material Celulósico	265
10.1.2	Material Polimérico	266
10.1.3	Material compósito	269
10.2	Análise de Viabilidade e Funcionalidade	270
10.3	Pesquisas Futuras.....	272
	PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO (fev 2010 – fev 2014)	274
	REFERÊNCIAS.....	277

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Representação esquemática de princípio básico de funcionamento de processos AM (VANDRESEN, 2004)	2
Figura 1.2 - Comparação entre tempo de comunicação na fase de projeto utilizando desenhos 2D, modelos CAD 3D e protótipos físicos (VOLPATO, 2007)	3
Figura 1.3 – Exemplo de reconstrução de espinha lombar fabricada por meio de tecnologia RP, sendo: a) modelo construído a partir de imagens obtidas de tomografia computadorizada; b) reconstrução física de modelo através de estereolitografia (“ <i>Stereolithography</i> ” – SLA) (GIBSON, 2005)	4
Figura 1.4 – Crescimento no numero de patentes relacionadas à manufatura aditiva (AM) – Classificação internacional de patentes (IPT) B29C, e das 5 principais empresas de AM (WIPO, 2011)	5
Figura 1.5 – Acompanhamento de preço de ações de empresa Stratasys (EDGAR, 2011).....	6
Figura 1.6 – Relacionamento entre volume de pesquisa desenvolvida e crescimento econômico adaptado de (IMF, 2011; SCIMAGO, 2011).....	7
Figura 1.7 – Esquemático simplificado de proposta de processo de fabricação por adição de material.....	9
Figura 1.8 – Posicionamento de pesquisa de engenharia ou ciencia de aplicada em relação ao centro de atividades de engenharia de desenvolvimento (PAHL <i>et al.</i> , 2007).....	11
Figura 1.9 – Fluxo de processo básico de pesquisa de base (a) e desenvolvimento (b) (EEKELS e ROOZENBURG, 1991)	12
Figura 1.10 – Metodologia e Estrutura de Projeto	13
Figura 2.1 – Representação de determinação função global de produto	16
Figura 2.2 – Representação do primeiro nível de estratificação de funções específicas do projeto.....	17

Figura 2.3 – Representação de fluxo de processamento de segundo nível de estratificação da análise funcional de proposta de projeto.....	19
Figura 3.1 – Representação genérica de processo de Estereolitografia (SLA) (GIBSON et al., 2010)	24
Figura 3.2 – Representação genérica de perfil de cura gerados por deslocamento de laser (SLA) e interação entre filamentos, adaptado de (JACOBS et al., 1992; GIBSON et al., 2010)	24
Figura 3.3 – Representação genérica estratégias de geração de trajetórias de construção, sendo: a) malha (weave); b)malha 3D (star weave); c)contorno;d)varredura , adaptado de (JACOBS et al., 1992; GIBSON et al., 2010).....	26
Figura 3.4 – Representação genérica da tecnologia máscara de projeção (GIBSON et al., 2010)	28
Figura 3.5 – Representação genérica da tecnologia IJP de fotopolimerizáveis (GIBSON et al., 2010)	30
Figura 3.6 – Representação esquemática de processo FDM (GIBSON, 2005)	32
Figura 3.7 – Representação esquemática estratégias básicas de geração construção de perfil de camada de processo FDM	33
Figura 3.8 – Foto of a)Fab@home and b)BitFromBytes FDM variations (MALONE e LIPSON, 2007; BITSFROMBYTES, 2011).....	35
Figura 3.9 – Representação de princípio de funcionamento de processo LOM (GIBSON et al., 2010)	36
Figura 3.10 – Ilustração de posprocessamento de tecnologias LOM adaptado de (MORITA e SUGIYAMA, 2000)	37
Figura 3.11 – Ilustração esquemática do processos de stratoconception e CAM-LEM (GIBSON et al., 2010)	37
Figura 3.12 – Ilustração esquemática do processos de consolidação ultrassônica (GIBSON et al., 2010)	38

Figura 3.13 – Ilustração esquemática do processos de Si-nterização Seletiva a Laser (PRINZ <i>et al.</i> , 1997)	39
Figura 3.14 – Ilustração esquemática do processos de impressão 3D (GIBSON <i>et al.</i> , 2010)	41
Figura 3.15 –Empenamento de peça fabricada por processo FDM (MAHESH <i>et al.</i> , 2004).....	42
Figura 3.16 – Representação esquemática de geração de polpa de papel por processo mecânico (polpa mecânica) (KIRWAN, 2005)	44
Figura 3.17 – Representação esquemática de geração de polpa de papel por processo Químico (polpa Química) (KIRWAN, 2005)	45
Figura 3.18 –Imagem micrografica (400x) de ruptura de papel sulfite (a), fabricado por processo químico e papel higiênico popular (b), fabricado por processo mecânico.....	46
Figura 3.19 – Ilustração esquemática dos processos de ramificação (<i>Branching</i>) e interligação das cadeias polimericas (<i>crosslinking</i>) (ODIAN, 2004)	52
Figura 3.20 – Representação de geração de fotofragmentação (MATYJASZEWSKI e DAVIS, 2002)	53
Figura 3.21 – Representação de processo de geração de radicais livres a partir de fotoiniciador radicalar do tipo II (MATYJASZEWSKI e DAVIS, 2002)	54
Figura 3.22 – Exemplo de amina terciária, Benzophenone/ N,N-dimethyl aniline (MATYJASZEWSKI e DAVIS, 2002).....	55
Figura 3.23 – Representação esquemática do processo de fotopolimerização radicalar	57
Figura 3.24 - Representação de tipos de quebra de ligação, onde a)heterolítica; b) dupla ligação; c)homolítica (ODIAN, 2004)	58
Figura 3.25 - Representação de fases de polimerização iônica, propagação, transferência e terminação, respectivamente.....	59
Figura 3.26 - Exemplos de grupos funcionais de polimerização por abertura de anéis (ODIAN, 2004)	60

Figura 3.27 - Representação da propagação proveniente da abertura do anél epóxi (ODIAN, 2004)	61
Figura 3.28 - Espectro de absorção de IRGACURE 651, 99,9%(JASTY, 1999)	64
Figura 3.29 – Representação de modos de falha de justas adesivas (ASTM, 2002)	70
Figura 3.30 – Representação de sistema de deposição de bico único com (a) ar comprimido (STRONG <i>et al.</i> , 2007) e (b) atuador linear (PRINZ <i>et al.</i> , 1997) ...	71
Figura 3.31 – Representação de sistema de deposição jato de tinta (a) contínuo (CIJ) e (b) deposição por demanda (DOD) (GIBSON <i>et al.</i> , 2010)	73
Figura 3.32 – Esquema de tipos de cabeçotes jato de tinta e seus principais fornecedores (MAGDASSI, 2009)	74
Figura 3.33 – Classificação de principais tipos de impressão por matriz, elaborado a partir de (KIPPHAN, 2001; BLAYO, 2007)	76
Figura 3.34 –Esquemático de funcionamento de processo de litografia, baseado em (KIPPHAN, 2001; BLAYO, 2007)	77
Figura 3.35 –Esquemático de funcionamento de processo de rotogravura direta, baseado em (KIPPHAN, 2001; BLAYO, 2007)	78
Figura 3.36 –Esquemático de funcionamento de processo de tampografia, baseado em (KIPPHAN, 2001; BLAYO, 2007)	79
Figura 3.37 –Esquemático de funcionamento de processos de serigrafia:a) plano-plano(<i>flat-to-flat</i>); b) plano-redondo (<i>flat-to-round</i>); c) redondo-redondo (<i>round-to-round</i>); d) impressão de corpo (<i>body printing</i>) baseado em (KIPPHAN, 2001; BLAYO, 2007)	80
Figura 3.38 –Esquemático de funcionamento de processo de flexografia, baseado em (KIPPHAN, 2001; BLAYO, 2007)	81
Figura 3.39 – Representação de conceitos de precisão, repetibilidade e resolução (SLOCUM, 1992)	83
Figura 3.40 – Representação de sistema de controle de equipamentos de posicionamento com malha fechada (SUH <i>et al.</i> , 2008)	88
Figura 3.41 – Ilustração de processo de interpolação linear (a) e circular (b)	89

Figura 3.42 – Representação esquemática de acionamento de motores de passo unipolares, adaptado de (CONDIT e JONES, 2004).....	91
Figura 3.43 – Representação esquemática de funcionamento de encoder linear absoluto (WEBSTER, 1999).....	92
Figura 4.1 – Ilustração de estrutura molecular do Monômero MMA (<i>Methyl Methacrylate</i>) (SIGMA-ALDRICH, 2008a).....	95
Figura 4.2 – Ilustração de estrutura molecular do oligômero CN501 ou TMPTA (Trimethylopropane triacrylate) (SIGMA-ALDRICH, 2008b).....	96
Figura 4.3 – Ilustração de estrutura molecular de álcool Isopropílico (SIGMA-ALDRICH, 2011)	97
Figura 4.4 – Curva espectroscópica de fotoiniciador Omirad Cureall 2500 (IGM, 2005).....	98
Figura 4.5 – Foto e esquemático dimensional de lâmpada UV PL-S 9W 10/2P UNP, sendo A – 129mm; B – 144.5mm; C167.5mm, D-21mm; e D1 – 13mm (PHILIPS, 2008).....	100
Figura 4.6 – Espectro de emissividade de lâmpada UV PL-S 9W 10/2P UNP (PHILIPS, 2008)	100
Figura 4.7 – Demonstração de variação de irradiação UV em função da distância a partir da lâmpada UV PL-S 9W 10/2P UNP (PHILIPS, 2006).	101
Figura 4.8 – Esquemático de dimensões gerais de UV LED (VCC, 2009).....	102
Figura 4.9 – Espectro de emissividade de UV LED (VCC, 2009).....	102
Figura 4.10 – Esquemático do circuito integrado e curva de resposta em função do comprimento do optoreceptor OPT101 (TEXAS, 1994)	103
Figura 4.11 – Foto(a) e esquemático de dimensões(b) de Copo Ford conforme ASTM D1200 (VISWANATH, 2007)	104
Figura 4.12 – Determinação numero de orifício de viscosímetro do tipo Copo Ford em função de viscosidade e tempo de escoamento conforme ASTM D1200 (VISWANATH, 2007).....	105
Figura 4.13 - Esquemático de sistema de medição fotométrico	107

Figura 4.14 - Esquemático de sistema de medição para determinação de Módulo de elasticidade por deflexão e temperatura de trabalho	108
Figura 4.15 – Representação de moldes de vidro, sendo a dimensão de espessura igual a 0.12mm e 2mm.....	110
Figura 4.16 – Ilustração de variação do processo de RTV utilizado para a confecção dos corpos de prova fotopoliméricos adaptado de (PRINZ et al., 1997)	111
Figura 4.17 – Fotos de peças básicas utilizadas no processo de fabricação dos corpos de prova, sendo “a”, “c” e “e “ referentes ao ensaio de tração e “b”, “d” e “f” ao ensaio de temperatura de trabalho e módulo de elasticidade.....	112
Figura 4.18 – Fotos de amostra de corpo de prova de ensaio de resistência à tração de material compósito	113
Figura 4.19 – Fotos de amostra de corpo de prova de ensaio de adesividade	114
Figura 4.20 - Fluxograma dos procedimentos experimentais utilizadas para a determinação de opacidade de substrato celulósico.....	115
Figura 4.21 - Fluxograma dos procedimentos experimentais utilizadas para a determinação de grau de conversão por análise gravimétrica	116
Figura 4.22 - Fluxograma dos procedimentos experimentais utilizadas para a determinação de taxa de conversão baseado em fotometria.....	118
Figura 4.23 - Fluxograma dos procedimentos experimentais utilizadas para a determinação de taxa de absorção	119
Figura 4.24 - Fluxograma dos procedimentos experimentais utilizadas para a determinação de temperatura de trabalho	120
Figura 4.25 – Análise comparativa de deflexão proporcionada por de perda de módulo de elasticidade conforme carregamento indicado por método A (1.82MPa) e método B (0.445MPa) da norma ASTM D648 e valores de espessura de corpo de prova de 3 e 13 mm	122
Figura 4.26 - Esquemático de funcionamento de determinação de módulo de elasticidade por deflexão, adaptado de (HUDGIN, 2006)	123

Figura 4.27 – Desenho dimensional de corpo de prova tipo IV para ensaio de resistência mecânica à tração conforme norma ASTM D638	124
Figura 4.28 - Fluxograma dos procedimentos experimentais utilizadas para a determinação resistência a tração em função de absorção de água	126
Figura 4.29 - Fluxograma dos procedimentos experimentais utilizadas para a determinação resistência a tração de compósito em função de quantidade media de polímero	127
Figura 4.30 - Fluxograma dos procedimentos experimentais utilizadas para a determinação resistência média a tração de compósito em função de absorção de água	128
Figura 4.31 – Esquema de funcionamento de ensaio de arrancamento (adesividade) e dimensional de corpo de prova	129
Figura 4.32 – Fluxograma dos procedimentos experimentais utilizados para a determinação força de arrancamento (adesividade) entre camadas	130
Figura 4.33 – Fluxograma dos procedimentos experimentais utilizados para a determinação compatibilidade entre material e cabeçote jato de tinta	131
Figura 5.1 – Ilustração de grau de conversão em função de espessura de camada e concentração de iniciador	133
Figura 6.1 – Ilustração de grau de conversão em função de condições de otimização e espessura de camada	146
Figura 6.2 – Curvas de polimerização analíticas e experimentais de experimentos 2 e 4	147
Figura 6.3 – Diagrama de contorno de taxa de conversão em função de concentração de iniciador e espessura de camada	147
Figura 6.4 – Curva de polimerização de materiais A, B, C e D	149
Figura 6.5 – Curva de polimerização de materiais E, F, G e H	150
Figura 6.6 – Efeitos principais de componentes de material para conversão em 30 e 60 segundos	152

Figura 6.7 – Efeitos secundarios de componentes de material para conversão em 30 e 60 segundos.....	153
Figura 6.8 – Diagramas de contorno de conversão em 30 e 60 segundos em função de componentes de material polimérico.....	154
Figura 6.9 – Diagrama de contorno de conversão em 30 e 60 segundos em função de proporção monômero por oligômero (M/O) e concentração de iniciador	155
Figura 6.10 – Diagramas de Efeito principal e Efeito secundário de viscosidade de material não polimerizado em função componentes do polímero	156
Figura 6.11 – Diagrama de contorno de viscosidade de material não polimerizado em função componentes do polímero	157
Figura 6.12 – Curva tensão de tração em função de deformação de materiais poliméricos	158
Figura 6.13 – Diagramas de Efeito principal e Efeito secundário de tensão de Ruptura e alongamento na ruptura em função de composição do material	159
Figura 6.14 – Diagramas de contorno de tensão de Ruptura e alongamento na ruptura em função de composição do material	160
Figura 6.15 – Diagrama de efeitos principais e secundários de módulo de elasticidade por flexão em função de compostos de material	161
Figura 6.16 – Diagramas de contorno de módulo de elasticidade por flexão em função de composição do material.....	162
Figura 6.17 – Relação de perda de módulo de elasticidade em função de temperatura de materiais	163
Figura 6.18 – Efeitos principais e secundários de componentes de material para a temperatura de trabalho (HDT)	164
Figura 6.19 – Diagrama de contorno de temperatura de trabalho (HDT) em função de componentes de material	165
Figura 6.20 – Diagrama de contorno de temperatura de trabalho (HDT) em função de relação M/O e concentração de iniciador	165

Figura 6.21 – Indicação de faixa de viabilidade às restrições do problema de otimização	167
Figura 6.22 – Levantamento de opacidade de materiais celulósicos em estado seco e em estado úmido (1 minuto de imersão em água)	170
Figura 6.23 – Levantamento de taxa de absorção de materiais celulósicos em função do tempo de imersão em água.....	171
Figura 6.24 – Levantamento de Diagrama de Whisker de tensão de ruptura de materiais celulósicos	172
Figura 6.25 – Determinação de resistência mecânica à tração de Papel Vegetal (75g/m ²) em função de taxa de absorção de água (água por papel -W/P).....	174
Figura 6.26 – Determinação de resistência mecânica à tração de Papel Sulfurizé (35g/m ²) em função de taxa de absorção de água (água por papel -W/P).....	174
Figura 6.27 – Determinação de resistência mecânica à tração de Papel Sulfite (75g/m ²) em função de taxa de absorção de água (água por papel -W/P).....	175
Figura 6.28 – Determinação de resistência mecânica à tração de Papel Seda (18g/m ²) em função de taxa de absorção de água (água por papel -W/P).....	176
Figura 6.29 – Apresentação comparativa entre resistência mecânica de materiais celulósicos, e perda de resistência dos materiais em função de 60 segundos de imersão em água	176
Figura 6.30 – Micrografia de materiais celulósicos, sendo a) papel vegetal (75g/m ²); b)papel seda (18g/m ²); c)papel sulfite (75g/m ²); e d) papel sulfurizé (35g/m ²).177	
Figura 6.31 – Curva de tensão de ruptura de material Compósito em função do percentual de polímero impregnado em substrato celulósico, sendo composto por papel seda e material polimérico B	180
Figura 6.32 – Diagramas de efeito principal e secundário de composição de material compósito para a tensão de ruptura.....	181
Figura 6.33 – Diagramas de contorno de tensão de ruptura de material compósito em função de teor de componentes de sua formulação	182

Figura 6.34 – Diagramas de contorno de tensão de ruptura de material compósito em função de relação monômero/oligômero e concentração de iniciador	183
Figura 6.35 – Diagramas de efeito principal e secundário de composição de material compósito para a tensão de ruptura em meio a água	184
Figura 6.36 – Diagramas de contorno de tensão de ruptura de material compósito em meio à água em função de teor de componentes de sua formulação	184
Figura 6.37 – Diagramas de contorno de tensão de ruptura de material compósito em presença de água em função de relação monômero/oligômero e concentração de iniciador	185
Figura 6.38 – Foto de propagação de ruptura por a) borda de contorno de luz e b) homogênea	186
Figura 6.39 – Diagramas de Efeito principal e Efeito secundário de resistência de adesividade entre camadas em função de componentes de material	187
Figura 6.40 – Diagramas de contorno de resistência de adesividade entre camadas em função de componentes de material	188
Figura 6.41 – Diagramas de contorno de resistência de adesividade entre camadas em função de proporção entre monômero por oligômero e concentração de fotoiniciador	189
Figura 6.42 – Indicação de faixa de viabilidade às restrições do problema de otimização	190
Figura 6.43 – Imagens microscópicas de vista de topo de a) ruptura de substrato celulósico (papel seda); b) ruptura de material compósito com relação polímero/papel igual a 6,5; c) região central de material celulósico (papel seda); e d) região central de compósito com relação polímero/papel igual a 6,5	191
Figura 6.44 – Imagens microscópicas de seção transversal de a) material compósito e b) substrato celulósico (papel seda)	192
Figura 6.45 – Imagens microscópicas de seção transversal de material compósito com múltiplas camadas	193

Figura 7.1 – Indicação de funções de sistema de deposição apresentado em análise funcional.....	195
Figura 7.2 – Ilustrações de concepções encontradas em matriz morfológica de sistema de deposição de material fotopolimérico, sendo: a) Concepção 1; b) Concepção 2; c) Concepção 3; d) Concepção 4.....	197
Figura 7.3 – Indicação de funções de sistema de alimentação de substrato celulósico apresentado em análise funcional.....	199
Figura 7.4 – Ilustrações de concepções encontradas em matriz morfológica de sistema de alimentação de substrato, sendo: a) Concepção 1; b) Concepção 2; c) Concepção 3; d) Concepção 4.....	200
Figura 7.5 – Ilustração de concepção de sistema de posicionamento de primeiras gerações de processos FDM (CRUMP <i>et al.</i> , 2009)	202
Figura 7.6 – Determinação de regressão exponencial de erro geral de guias de movimentação em função de custo de componente	205
Figura 7.7 – Determinação de regressão potência de erro geral de elementos de transmissão de movimento em função de custo de componente.....	205
Figura 7.8 – Determinação de curva de tolerância em função do custo proporcional do processo de fabricação	206
Figura 7.9 – Determinação de sistemas de coordenada para cada eixo de movimentação do equipamento de posicionamento, baseado em primeiras gerações de FDM.....	208
Figura 7.10 – Curva apresentando função de compromisso apresentando pontos de otimização balanceada e de concepção de Fortus 250mc.....	212
Figura 7.11 – Layout de interface de controle de sistema de posicionamento	216
Figura 7.12 – Vista isométrica de projeto preliminar de equipamento protótipo	218
Figura 7.13 – Fluxograma de funcionamento de proposta de processo.....	219
Figura 7.14 – Vista isométrica do sistema de posicionamento do projeto preliminar de equipamento protótipo.....	220

Figura 7.15 – Vista frontal de sistema de regulagem de nível e calibração de plataforma de construção do projeto preliminar de equipamento protótipo.....	222
Figura 7.16 – Desenho esquemático de suporte de laser de polimerização do projeto preliminar de equipamento protótipo	223
Figura 7.17 – Desenho esquemático de réguas de posicionamento e fixação de substrato do projeto preliminar de equipamento protótipo	224
Figura 7.18 – Desenho esquemático de sistema de alimentação de substrato do projeto preliminar de equipamento protótipo	225
Figura 7.19 – Desenho esquemático de sistema de deposição de material fotopolimérico do projeto preliminar de equipamento protótipo.....	226
Figura 7.20 – Esquematismo de calibração de ortogonalidade entre eixos X e Y de sistema de posicionamento.....	228
Figura 7.21 – Esquematismo de calibração de ortogonalidade entre eixo Z e plano XY de sistema de posicionamento e planicidade de plataforma de construção	229
Figura 7.22 – Esquematismo de calibração de planicidade de plataforma de construção em relação a suporte de laser (ferramenta).....	230
Figura 7.23 – Sobreposição de foto e Padrão 45x25mm utilizado para a análise de precisão e repetibilidade planar de sistema de posicionamento	231
Figura 8.1 – Desenho esquemático de dispositivo de tampografia utilizado para deposição de material fotopolimérico em substrato	233
Figura 8.2 – Procedimento de fabricação de corpo de prova para estudo de formação seletiva de compósito em uma camada	237
Figura 8.3 – Ilustração e dimensionamento geral de trajetórias de deslocamento percorridas por laser de diâmetro de feixe 4mm (a) e 2mm (b), tipo de polimerização esperada (largura “w”) e indicação de regiões de análise microscópica (marcações “A”, “B” e “C”).....	238
Figura 8.4 – Procedimento de fabricação de corpo de prova para estudo de formação seletiva de compósito múltiplas camadas	241

- Figura 8.5 – Procedimento de fabricação de corpo de prova para estudo caracterização funcional de conceito244
- Figura 8.6 – Imagem microscópica de linha de deposição de experimento 3 (Laser - 20mW - $1,591549\text{mW/mm}^2$, feixe Ø 2 mm, Vd -150 mm/min), onde a) é a imagem microscópica sem contraste e b) é a imagem microscópica com contraste247
- Figura 8.7 – Imagens microscópica de linhas de deposição de: a) experimento 16 (Laser - 100mW - $7,957745\text{mW/mm}^2$, feixe Ø 2 mm, Vd -200 mm/min), e b) experimento 3 (Laser - 20mW - $1,591549\text{mW/mm}^2$, feixe Ø 2 mm, Vd -150 mm/min), sendo que ambos apresentam mesmo grau de contraste249
- Figura 8.8 – Relação de largura de linha de polimerização em função de velocidade de deslocamento, intensidade de laser e diâmetro de feixe de laser252
- Figura 8.9 – Fotos de secção transversão de corpo de prova confeccionado com Intensidade 100mW, diâmetro de feixe de laser 2mm, velocidade de deslocamento 700mm/min e ângulo de orientação de varredura 90° antes de remoção de material residual, onde a) parte interior do corpo de prova e b) parte superior do corpo de prova255
- Figura 8.10 – Representação genérica de perfil de cura gerados por deslocamento de laser em a) processo de formação seletiva de compósito (proposta do trabalho) e b) estereolitografia (SLA)256
- Figura 8.11 – Imagens de corpos de provas confeccionados com Intensidade 20mW, diâmetro de feixe de laser 2mm, velocidade de deslocamento 250mm/min e a) ângulo de orientação de varredura 90°; b) ângulo de orientação de varredura 0°; antes de remoção de material residual257
- Figura 8.12 – Imagens de foco de polimerização periférica em início de polimerização de corpos de provas confeccionados com Intensidade 20mW, diâmetro de feixe de laser 2mm, velocidade de deslocamento 250mm/min e ângulo de orientação de varredura 90°; antes de remoção de material residual258

Figura 8.13 – Curva de tensão-deformação de corpos de provas fabricados nos experimentos 3 e 5, sendo a variável de processo avaliada igual ao ângulo de varredura da trajetória do laser.	259
Figura 8.14 – Imagens de micro-bolhas observadas em corpos de prova	260

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Adaptação de matriz de relacionamento entre princípio de funcionamento e tecnologias de AM (GIBSON, 2005)	8
Tabela 2.1 - Especificação de Projeto	21
Tabela 3.1 – Relação de resolução, espessura de camada e faixa de custo de principais tecnologias de fabricação aditiva adaptado de (PHAM e GAULT, 1998; LIOU, 2007; KRUNIĆ <i>et al.</i> , 2010)	42
Tabela 3.2 – Levantamento estatístico de divergências dimensionais de peças fabricadas pelos 4 principais processos aditivos, baseado em (MAHESH <i>et al.</i> , 2004)	43
Tabela 3.3 – Relação dos principais tipos de papel e suas principais características e aplicações	47
Tabela 3.4 – Relação dos principais tipos de papel e suas principais características e aplicações (cont. I)	48
Tabela 3.5 – Relação dos principais tipos de papel e suas principais características e aplicações (cont. II)	49
Tabela 3.6 - Relação de fabricantes de monômeros e oligômeros (RADTECH, 2008)	67
Tabela 3.7 - Relação de fabricantes de aditivos (RADTECH, 2008)	67
Tabela 3.8 - Relação de fabricantes de fotoiniciadores para polimerização (RADTECH, 2008)	67
Tabela 3.9 – Relação de principais requisitos para tinta e cabeçotes jato de tinta (LINDQVIST <i>et al.</i> , 2003)	75
Tabela 3.10 – Levantamento de principais concepções de equipamentos de posicionamento cartesianos com 3 eixos	84
Tabela 3.11 – Levantamento dos principais programas para implementação de arquitetura PC-NC	90

Tabela 4.1 - Relação de plásticos de engenharia e seus valores de Tg, HDT 1.82 e HDT 0.445 (KELLY e ZWEBEN, 2000)	121
Tabela 5.1 - Matriz de planejamento de experimentos relacionados à determinação de formulação de material.....	136
Tabela 5.2 – Relação de ensaios realizados para obtenção dos fatores de resposta e indicativo de seção do trabalho onde esta localizada a descrição da confecção dos corpos de prova e procedimentos experimentais empregados	136
Tabela 5.3 - Relação de materiais celulósicos ensaiados e tempos de imersão.....	138
Tabela 5.4 – Planejamento de experimento de estudo de influência de percentual de polímero para a resistência mecânica do material Compósito	140
Tabela 5.5 – Levantamento de ensaios e procedimentos para identificação dos fatores de resposta	141
Tabela 5.6 - Matriz de planejamento de experimentos relacionados à determinação de formulação de material Compósito.....	142
Tabela 6.1 – Relação de valores de otimização conforme espessura de camada, assim como valores de taxa de polimerização, absorbância potência de lâmpada e concentração de iniciador Omnirad cureall 2500	144
Tabela 6.2 – Relação de condições de otimização e tempo para 80% de polimerização em função da espessura de camada	145
Tabela 6.3 – Matriz de experimento de determinação de faixa de estudo e conversão de material após 30 segundos de exposição	146
Tabela 6.4 – Relação entre composição de materiais e conversão de material em 30 e 60 segundos, Inibidor (TMQA), Constante $\frac{k_p}{\sqrt{k_t}}$ e mínimo quadrado (r^2).....	151
Tabela 6.5 – Relação entre composição de materiais e viscosidade	156
Tabela 6.6 – Relação entre composição de materiais módulo de elasticidade por flexão.....	161
Tabela 6.7 – Relação entre composição de materiais temperatura de trabalho (HDT)	164

Tabela 6.8 – Relação de materiais celulósicos e descrição de gramatura e espessura média	169
Tabela 6.9 – Relação de materiais celulósicos e descrição de gramatura e espessura média e estatística descritiva de tensão de ruptura	173
Tabela 6.10 – Matriz de análise relativa de materiais celulósicos	179
Tabela 6.11 – Relação de formulação de material, força de arrancamento, modo de falha e propagação de ruptura	187
Tabela 7.1 – Matriz morfológica de sistema de deposição, indicando concepções e suas principais aplicações.....	196
Tabela 7.2 – Matriz de análise e seleção de concepções de sistema de deposição	198
Tabela 7.3 – Matriz morfológica de sistema de alimentação de substrato celulósico, indicando concepções e suas principais aplicações	199
Tabela 7.4 – Matriz de análise e seleção de concepções de sistema de alimentação de substrato celulósico, sendo apresentados os requisitos de projeto utilizados para seleção, assim como as ilustrações descritivas de concepções.....	201
Tabela 7.5 – Relação de principais elementos de transmissão e guia, sendo apresentado a grade de precisão, erro geral e custo relativo proporcionado por componente	204
Tabela 7.6 – Comparativo entre erro final estimado por modelo matemático e precisão anunciado por fabricante de equipamento Fortus 250mc (STRATASYS, 2011).	210
Tabela 7.7 – Relação de faixas de função de compromisso de estudo de otimização e elementos de máquina equivalentes	213
Tabela 7.8 – Matriz morfológica de sistema de controle, indicando concepções conforme combinações de funções exercidas pelo sistema	214
Tabela 7.9 – Matriz de análise e seleção de concepções de sistema de controle, sendo apresentados os requisitos de projeto utilizados para seleção, assim como as ilustrações descritivas de concepções.....	215

Tabela 7.10 – Relação de comandos de acionamento de equipamento e suas funcionalidades	217
Tabela 8.1 – Matriz de experimento de estudo de formação seletiva de compósito em uma camada	236
Tabela 8.2 – Matriz de experimento de estudo de formação seletiva de compósito em múltiplas camadas	239
Tabela 8.3 – Relação de valores de parâmetros utilizados no estudo de caracterização de funcionalidade de processo	242
Tabela 8.4 – Matriz de experimentos utilizados no estudo de caracterização de funcionalidade de processo (2^{3-1}).....	243
Tabela 8.5 – Relação de dados de estatística descritiva de estudo de caracterização de sistema de deposição manual (tampografia).....	245
Tabela 8.6 – Relação de variáveis e resultados de estudos de formação de compósito em uma camada	248
Tabela 8.7 – Matriz de variáveis e resultado de número de camadas aderidas em passe único (profundidade de penetração)	253
Tabela 8.8 – Relação de valores de respostas do estudo de caracterização de funcionalidade de conceito.....	258

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2D	- Bidimensional
3D	- Tridimensional
3DP	- Impressão 3D (<i>3D Print</i>)
AM	-Manufatura aditiva (<i>Additive Manufacturing</i>)
AH	-Co-iniciador
ABS	- Acrilonitrila Butadieno Estireno
CAD	- Projeto Auxiliado por Computador (<i>Computer Aided Design</i>)
CIJ	-Deposição jato de tinta contínua (<i>Continuous Inkjet</i>)
CNC	- Controle Numérico Computadorizado (<i>Computer Numerical Control</i>)
CC	-Corrente contínua
DoE	- Planejamento de experimentos (<i>Design of Experiments</i>)
DOD	-Deposição por demanda (<i>Drop-On-Demand</i>)
DTUL	-Temperatura de deflexão sob carregamento (<i>Deflection Temperature Under Load</i>)
EB	- Feixe de Elétrons (<i>Electron Beam</i>)
FDM	- Modelagem por fusão e deposição
HTM	- Matriz de transformação homogênea (<i>Homogeneous Transformation Matrix</i>)
HDT	-Temperatura de deflexão por calor (<i>Heat Deflection Temperature</i>)
IJP	- Impressão Jato de Tinta (<i>Ink Jet Print</i>)
IR	- Infravermelho
IPC	-Classificação internacional de patentes (<i>International Patents Classification</i>)
LED	- Diodo emissor de luz (<i>Light Emitter Diode</i>)
LOM	-Modelagem de objeto por laminação (<i>Laminated Object Modelling</i>)
MEMS	-Sistemas microeletro-mecânicos (<i>Microelectromechanical Systems</i>)
MMA	- Metacrilato de Metila
M/O	Taxa percentual de monômero por oligômero
MPSL	-Estereolitografia por máscara de projeção (<i>Mask Photopolymerization Stereolithography</i>)
MEHQ	- monometil eter hidroquinona (<i>monomethyl ether hydroquinone</i>)
NC	- Controle Numérico (<i>Numerical Control</i>)
PC-NC	-Arquitetura de controle CNC baseada em computador pessoal
PLS	- Quadrados Mínimos Parciais (<i>Partial Least Square</i>)
PI	-Fotoiniciador (<i>Photoinitiator</i>)
PMMA	- Poli(metacrilato de metila)
PP	-Polipropileno
RTV	-Ferramental rápido por vulcanização (<i>Rapid tooling Vulcanization</i>)
RMN	- Ressonância Magnética Nuclear
RP	- Prototipagem rápida (<i>Rapid Prototyping</i>)
SLA	- Estereolitografia (<i>Stereolithography</i>)
SLS	-Sinterização seletiva por laser (<i>Selective Laser Sintering</i>)
STL	- STereoLithography format
TMPTA	- Trimethylolpropane Triacrylate
TIJ	-Deposição jato de tinta com atuador térmico (<i>Thermal Bubble inkjet</i>)
Tg	-Temperatura de transição vítrea

UFPR - Universidade Federal do Paraná
UV - Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

W	- Largura de filamento depositado
t	- Espessura de camada
Lw	- Largura da seção de trajetória única
Cd	- profundidade de penetração
Ri	- Taxa de iniciação
Hs	-Distância entre trajetórias de SLA
I_a	- Intensidade de absorção de luz
PI	- Concentração de fotoiniciador
ϕ	- Número de moléculas excitadas por fóton absorvido
$[A]$	- Concentração de fotoiniciador
l	- Espessura de camada
I_a'	- Intensidade de absorção de luz
I_0	- Intensidade de absorção de luz baseado em área
ε	- Coeficiente de extinção
α	- Coeficiente de absorção
Rp	- Taxa de propagação
k_p	- Coeficiente de propagação
$[M]$	- Concentração de monômero
k_t	- Coeficiente de terminação
T	- Tempo de polimerização
$[P]$	- Concentração de polímero
I	- Intensidade luminosa
λ	- Comprimento de onda
G91	- Define deslocamento relativo
G90	- Define deslocamento absoluto
G71	- Define sistema métrico
M03	- Liga Laser
M05	- Desliga Laser
M09	- Desliga lâmpada
M70	-Desativa rotina do CLP
M71	- Ativa rotina do CLP
G00	- Deslocamento em velocidade máxima
G01	- Deslocamento em velocidade de deposição
F	- Determina velocidade de deslocamento do cabeçote extrusor em mm/min
O_{ix}	-Decomposições de deslocamento x conforme cosenos entre os vetores unitários i
O_{iy}	-Decomposições de deslocamento y conforme cosenos entre os vetores unitários i
O_{iz}	-Decomposições de deslocamento z conforme cosenos entre os vetores unitários i
O_{jx}	-Decomposições de deslocamento x conforme cosenos entre os vetores unitários j

O_{iy}	-Decomposições de deslocamento y conforme cosenos entre os vetores unitários j
O_{jz}	-Decomposições de deslocamento z conforme cosenos entre os vetores unitários j
O_{kx}	-Decomposições de deslocamento x conforme cosenos entre os vetores unitários k
O_{ky}	-Decomposições de deslocamento y conforme cosenos entre os vetores unitários k
O_{kz}	-Decomposições de deslocamento z conforme cosenos entre os vetores - unitários k
Θ_x	-ângulo de rolagem (<i>roll</i>)
Θ_y	-ângulo de arfagem (<i>pitch</i>)
Θ_z	-ângulo de guinada (<i>yaw</i>)
aHTM_b	-Matriz de Transformação homogênea
dx	-Deslocamento em x
dy	-deslocamento em y
dz	-deslocamento em z
aE_b	-Matriz de Erro
aT_b	-Matriz de transformação homogênea de a para b
${}^aT_{b_{error}}$	-Matriz de transformação homogênea de a para b considerando erro
ϵ_x	-Erro angular ao redor de x
ϵ_y	-Erro angular ao redor de y
ϵ_z	-Erro angular ao redor de z
δx	-Erro linear em x
δy	-Erro linear em y
δz	-Erro linear em z
V_d	-Velocidade de deslocamento do laser
I	-Intensidade do laser
ν	-Viscosidade dinâmica
η	-Viscosidade estática
ρ	-Densidade
P	-Potência de fonte luminosa
$Absorb$	-Absorbância
M/O	-Taxa percentual de monômero por oligômero
M	-Monômero
O	-Oligômero
PI	-Foto-iniciador
D	-Espessura de material fotopolimérico
$R_{normaliza\phi}$	-Resposta normalizada
R_{min}	-Resposta minima
R_{max}	-Resposta maxima
R	-Resposta corrente
F_{adesiv}	-Força de adesividade entre camadas
σ_{rup}	-Tensão de ruptura
$\sigma_{rup_{agua}}$	-Tensão de ruptura sob efeito da água

C_{total}	-Custo total
C_{g_x}	-custo das guias de movimentação x
N_{a_x}	-Quantidade de guias de movimentação x
C_{g_y}	-custo das guias de movimentação y
N_{a_y}	-Quantidade de guias de movimentação y
C_{g_z}	-custo das guias de movimentação z
N_{a_z}	-Quantidade de guias de movimentação z
C_{t_x}	-custo dos componentes de transmissão de movimento x
N_{b_x}	-Quantidade de componentes de transmissão x
C_{t_y}	-custo dos componentes de transmissão de movimento y
N_{b_y}	-Quantidade de componentes de transmissão y
C_{t_z}	-custo dos componentes de transmissão de movimento z
N_{b_z}	-Quantidade de componentes de transmissão z
C_m	-Custo de tolerância de manufatura
w_1	-Peso de importância de guia de movimentação
w_2	-Peso de importância de transmissão de movimento
w_3	-Peso de importância de tolerância de manufatura

1 INTRODUÇÃO

O Capítulo 1 deste trabalho tem o objetivo principal de apresentar o cenário atual do mercado onde tecnologias de manufatura por adição de camadas (“*Additive Manufacturing*” - AM), também conhecidas como de tecnologias de Prototipagem Rápida (“*Rapid Prototyping*” – RP) estão inseridas. Neste capítulo, também são apresentados os benefícios e desvantagens proporcionados pela utilização de tais recursos.

Adicionalmente, são apresentados os objetivos principais e específicos deste trabalho, expondo um detalhamento das atividades necessárias e áreas envolvidas para o desenvolvimento deste projeto.

1.1 Apresentação do problema

Ao longo dos anos, em função da exigência de consumidores, as empresas foram impulsionadas a aumentar da complexidade de produtos. Em contra partida, para se manter competitividade, os prazos para desenvolvimento tiveram de ser reduzidos.

Com o objetivo de atender a essas novas necessidades impostas pelo mercado, tecnologias de prototipagem rápida tiveram seu desenvolvimento iniciado a partir dos anos 80. Inicialmente, estas tecnologias tinham como objetivo principal, a construção de protótipos de maneira rápida, contudo, à medida da maturidade destas, seu número de aplicações se expandiu, chegando às áreas da saúde e de produção. Em função disto, estas são atualmente relatadas como processos de fabricação por adição (*Additive Manufacturing* – AM), devido às propriedades mecânicas e de acabamento das peças se aproximarem aos valores de processos convencionais (GIBSON, 2005; LIOU, 2007; VOLPATO, 2007; CUNICO, 2011).

Em geral, as tecnologias AM tem como princípio básico de funcionamento, a geração de objetos tridimensionais (3D) através de processo de adição de material camada por camada. Na Figura 1.1, é apresentado um esquemático simplificado

deste processo, indicando as principais fases desde a criação do modelo computacional 3D até a finalização da fabricação da peça.

Figura 1.1 - Representação esquemática de princípio básico de funcionamento de processos AM (VANDRESEN, 2004)

Um exemplo que ilustra os benefícios gerados pela utilização de tecnologias AM pode ser encontrado num ambiente de pesquisa e desenvolvimento. Neste ambiente, as tecnologias AM proporcionam o aumento da agilidade de tomada de decisões, assim como auxilia na redução do tempo de desenvolvimento. Isto acontece em função da grande facilidade de obtenção de peças em fases iniciais do desenvolvimento de produto, onde as características mecânicas, em diversos casos, assemelham-se às de processos tradicionais (COOPER, 2001; FOGGIATTO *et al.*, 2004; GIBSON, 2005; GIBSON *et al.*, 2006; VOLPATO, 2007).

Na Figura 1.2 é apresentada uma relação do tempo despendido na tomada de decisão em projetos em função do tipo de recurso utilizado ao longo do processo de desenvolvimento de produto. Nesta figura, é comparada a aplicação de modelos bidimensionais (2D), Tridimensionais (3D) e prototipados fisicamente como ferramenta de desenvolvimento. Logo, pode-se observar que o baixo tempo de

resposta destaca a vantagem de utilização de protótipos físicos sobre outros recursos.

Figura 1.2 - Comparação entre tempo de comunicação na fase de projeto utilizando desenhos 2D, modelos CAD 3D e protótipos físicos (VOLPATO, 2007)

Por outro lado, em função das tecnologias AM permitirem a construção de formas muito mais livres que processos tradicionais e, em alguns casos, com resistência mecânica próximas das convencionais, o aumento na procura por estes processos em áreas da saúde se mostra eminente (COOPER, 2001; BIBB *et al.*, 2006; GIBSON *et al.*, 2006; LIOU, 2007).

Na Figura 1.3, é apresentado um exemplo de reconstrução de espinha lombar fabricada por meio de tecnologias AM, com o objetivo de auxiliar o planejamento cirúrgico. Nesta figura, é apresentada a imagem de um modelo eletrônico construído a partir de imagens obtidas por tomografia computadorizada, assim como do mesmo modelo, reconstruído fisicamente através de estereolitografia (“*Stereolithography*” – SLA).

Figura 1.3 – Exemplo de reconstrução de espinha lombar fabricada por meio de tecnologia RP, sendo: a) modelo construído a partir de imagens obtidas de tomografia computadorizada; b) reconstrução física de modelo através de estereolitografia (“*Stereolithography*” – SLA) (GIBSON, 2005)

Em contrapartida, apesar do grande numero de benefícios proporcionados por estes novos processos de fabricação, a sua utilização ainda mantém seu valor muito elevado devido, em grande parte, à falta de fabricantes de equipamentos e materiais em âmbito nacional (VOLPATO, 2007; CUNICO, 2011).

1.2 Relevância do tema

Além do atendimento da demanda nacional, outro aspecto que também deve ser ressaltado é o crescimento global na geração de patentes relacionadas à manufatura aditiva (AM). Neste caso, estas patentes podem ser identificadas conforme a classificação internacional de patentes (*International Patents Classification* – IPC) B29C (WIPO, 2011). Através do monitoramento desta secção, apresentado na Figura 1.4, torna-se possível identificar a progressão da quantidade de patentes relacionadas à tecnologias AM ao longo dos últimos dez anos.

Adicionalmente, esta figura também apresenta a progressão do numero de patentes geradas pelas 5 principais empresas fornecedoras de equipamentos de AM.

Figura 1.4 – Crescimento no numero de patentes relacionadas à manufatura aditiva (AM) – Classificação internacional de patentes (IPT) B29C, e das 5 principais empresas de AM (WIPO, 2011)

Este crescimento pode ser atribuído ao aumento da demanda na área, assim como à tendência de mercado para a utilização deste processo de fabricação, visto que a utilização do mesmo possibilita a redução do tempo de lançamento de produtos. Esta tendência também pode ser ilustrada através do acompanhamento das ações da empresa Stratasys, como pode ser observado na Figura 1.5. Nesta figura pode ser observado o aumento de aproximadamente 2000% das ações ao longo dos últimos 10 anos (EDGAR, 2011).

Figura 1.5 – Acompanhamento de preço de ações de empresa Stratasys (EDGAR, 2011)

Cabe também salientar que a contribuição de pesquisas ultrapassa somente o suprimento de uma necessidade local, este desenvolvimento contribui indiretamente para o crescimento de outras áreas. Desta forma, pode-se também associar o nível de crescimento da economia de um país ao volume de pesquisas desenvolvidas pelo mesmo, conforme apresentado na Figura 1.6.

Adicionalmente, esta figura apresenta um comparativo entre volume de pesquisa de países como China, Estados Unidos e Brasil, indicando o grande caminho a ser percorrido pelo Brasil a fim de alcançar margens semelhantes aos outros países analisados. Logo, pode-se ver claramente a relação entre os esforços empregados em pesquisa e desenvolvimento e o crescimento econômico do país.

Figura 1.6 – Relacionamento entre volume de pesquisa desenvolvida e crescimento econômico adaptado de (IMF, 2011; SCIMAGO, 2011)

Em outras palavras, além de suprir uma demanda do mercado nacional, o desenvolvimento de uma tecnologia AM inteiramente nacional contribui para desenvolvimento de outras áreas, e conseqüentemente para crescimento do país.

1.3 Oportunidade de desenvolvimento

Em face à relevância da problemática apresentada ao longo deste capítulo, pode-se ressaltar a importância da realização de projetos de pesquisa e desenvolvimento na área de fabricação por adição de material.

Logo, se considerar que estas tecnologias tiveram seu início nos anos 80, ainda há muitos desafios a serem superados. Da mesma forma, podem ser identificadas diversas oportunidades para desenvolvimento e geração de novos negócios.

Uma das formas de se observar os nichos de oportunidades em tecnologias AM é a classificação dos tipos de tecnologias conforme suas similaridades. Uma das formas de classificação destas tecnologias pode ser observada na Tabela 1.1, onde são relacionadas as principais tecnologias de AM e seus princípios de funcionamento. Nesta tabela, também são ressaltadas concepções ainda não exploradas, possibilitando identificar e posicionar a proposta de tecnologia apresentada neste trabalho.

Apesar da Tabela 1.1 classificar as tecnologias através de materiais poliméricos líquidos e sólidos laminados, a proposta apresentada neste trabalho procura validar concepção híbrida. Onde é utilizado um material compósito baseado em substrato celulósico laminado e material polimérico no estado líquido.

Tabela 1.1 – Adaptação de matriz de relacionamento entre princípio de funcionamento e tecnologias de AM (GIBSON, 2005)

	1D Channel	2x1D Channels	Array of 1D Channels	2D Channel
Polímero líquido	SLA (3D Sys)	Dual beam SLA (3D Sys)	Objet	Envisiontech MicroTEC
Partículas discretas	SLS (3D Sys), LST (EOS), LENS Phenix, SDM	LST (EOS)	3D Printing	DPS
Material fundido	FDM, Solidscape		ThermoJet	
Sólidos Laminados	Sólido PLT (KIRA)			

Na Figura 1.7, é apresentado um esquemático simplificado do processo de fabricação por adição de material proposto neste trabalho. Este processo consiste na fabricação de objetos tridimensionais através da adição de material compósito baseado em celulose e polímero líquido fotocurável. O princípio de funcionamento deste processo consiste na impregnação de polímero líquido em substrato celulósico laminado seguido da polimerização seletiva do polímero de forma a construir a secção transversal de objeto 3D. Adicionalmente, é realizado o empilhamento das camadas de forma a construir um bloco de celulose cujo núcleo acomoda o objeto

3D constituído de compósito de polímero e celulose. Por fim, é removida a celulose excedente por solvente ou água e finalizada a fabricação do objeto 3D.

Para a realização deste projeto, faz-se necessário o envolvimento de diversas áreas distintas, como o desenvolvimento de materiais, sistemas de controle, equipamento e processamento, sendo que o fluxo de desenvolvimento baseia-se principalmente na determinação e processamento do material.

Figura 1.7 – Esquemático simplificado de proposta de processo de fabricação por adição de material

Sobretudo, além desta proposta de tecnologia se diferenciar de outras já existentes, esta apresenta uma combinação de características vantajosas de outros processos AM. Por exemplo, pretende-se utilizar materiais poliméricos líquidos, como em SLA, Objet IJP e *Mask projection*, em adição à aplicação de substrato celulósico, como no caso de Modelagem de objeto por laminação (LOM).

Desta forma, o processo proposto contemplaria a flexibilidade de material, como em processos baseados em polímeros líquidos, assim como a falta de necessidade de geração de material de suporte, como em processos baseados em substrato e pó, e por fim o incremento de resistência mecânica inerente às fibras de celulose.

1.4 Objetivo

O Objetivo principal deste trabalho é o desenvolvimento de tecnologia de prototipagem rápida baseada em construção de camadas através de material compósito a base de celulose e polímero.

1.5 Objetivos específicos

Desenvolvimento de material compósito a base de celulose e polímero.

Projeto conceitual de equipamento e processo.

Projeto detalhado de equipamento protótipo.

Análise de viabilidade funcional de processo proposto.

Análise de viabilidade econômica de projeto.

1.6 Estrutura da Pesquisa e do Trabalho

Com finalidade de guiar o desenvolvimento deste trabalho, foi utilizada uma metodologia de pesquisa baseada no processo de desenvolvimento de produtos associado a metodologias de pesquisa aplicada (EEKELS e ROOZENBURG, 1991; HEVNER *et al.*, 2004; ATTOH-OKINE e AYYUB, 2005; PAHL *et al.*, 2007).

Isto se deve ao fato deste trabalho estar dividido entre pesquisa de base e engenharia de projetos, como pode ser observado na Figura 1.8. Assim, é necessário a utilização de metodologias híbridas para alcançar maior desempenho na realização dos estudos (KELLY, 2003).

Adicionalmente, pode-se salientar que apesar das metodologias de pesquisa de base e de desenvolvimento de produtos terem grandes semelhanças, sendo fundamentadas na solução de problemas, estas se diferenciam essencialmente pelos seus objetivos finais. No caso de pesquisa de base, os resultados obtidos implicam na geração conhecimento, enquanto em desenvolvimento de produto, em produtos comerciais. Entretanto, ambos os casos são mutuamente dependentes,

visto que a utilização de conhecimento já existente é parte essencial para realização de desenvolvimento de produtos (EEKELS e ROOZENBURG, 1991; KELLY, 2003; HEVNER *et al.*, 2004; ATTOH-OKINE e AYYUB, 2005; PAHL *et al.*, 2007).

Figura 1.8 – Posicionamento de pesquisa de engenharia ou ciencia de aplicada em relação ao centro de atividades de engenharia de desenvolvimento (PAHL *et al.*, 2007)

Como pode ser observado na Figura 1.9, entre os processos básicos de metodologias de pesquisa de base estão: definição da problema, gerado através de observação; geração de fatos, através de indução; criação de hipóteses, por meio de dedução; predição categórica gerada por testes e validação de modelos gerados por deduções e predições.

Nesta figura também é possível observar um processo simplificado de desenvolvimento, onde a definição de problema é gerada a partir da análise de mercado e de necessidades de clientes. Desta forma são definidos requisitos de projeto e, conseqüentemente a síntese funcional do produto, cujas propostas conceituais são simuladas e validadas através de predições condicionais, baseadas nos requisitos de projeto (EEKELS e ROOZENBURG, 1991; KELLY, 2003; PAHL *et al.*, 2007).

A partir da análise do fluxo de atividades destas metodologias, assim como de suas similaridades e inter-relacionamentos, foi possível definir uma metodologia

orientada ao desenvolvimento, contemplando atividades intrínsecas à pesquisa de base.

Figura 1.9 – Fluxo de processo básico de pesquisa de base (a) e desenvolvimento (b) (EEKELS e ROOZENBURG, 1991)

Desta forma, foram determinadas quatro fases gerais de pesquisa, sendo: Definição de escopo de projeto; Pesquisas de apoio; Pesquisa de desenvolvimento; Conclusões, conforme é apresentado na Figura 1.10. Com referência à definição do escopo do projeto, foram determinadas as atividades de definição do problema, análise funcional, especificação de projeto e determinação de pesquisas de apoio. Enquanto para pesquisas de apoio, pesquisa literária; planejamento de estudos e desenvolvimento teórico; aquisição de dados; e análise de dados.

Figura 1.10 – Metodologia e Estrutura de Projeto

Por outro lado, a pesquisa de desenvolvimento é composta por: levantamento de estado da arte; desenvolvimento de modelo físico; caracterização de projeto; aquisição de dados; validação de resultados; e análise de viabilidade funcional. Adicionalmente, a interface entre estas fases inclui a atualização da especificação de projeto a partir dos resultados das pesquisas de apoio. Em conclusão, além da validade do projeto, pode-se identificar a contribuição das pesquisas de apoio.

Desta forma, este trabalho foi dividido em dez capítulos, conforme as fases da metodologia de pesquisa apresentada anteriormente. Adicionalmente este trabalho foi dividido em duas partes, sendo a primeira relacionada com o desenvolvimento de material (capítulos 4, 5 e 6) e a segunda, com a validação da proposta de processo (capítulos 7, 8 e 9).

No capítulo 1, a problemática e relevância do tema são apresentados, assim como a definição do escopo de projeto e o objetivo deste trabalho.

No capítulo 2 é apresentada a análise funcional do projeto, assim como a especificação do projeto e definição de pesquisas de apoio.

Em relação à revisão bibliográfica, capítulo 3, são apresentadas pesquisas literárias, relacionadas às pesquisas de fundamentação, e o levantamento do estado da arte, para o desenvolvimento de produto.

Com relação ao capítulo 4, são apresentados os materiais e métodos utilizados para a realização de desenvolvimento de material (estudos de fundamentação). Este capítulo é marcado como o início da primeira parte desta pesquisa, onde é desenvolvido o material a ser utilizado na proposta de processo apresentada.

Por sua vez, o capítulo 5 apresenta o planejamento de experimentos realizados, assim como a aquisição destes dados empregados para o desenvolvimento de material.

No capítulo 6 são apresentadas as análises dos dados coletados para o desenvolvimento de material, assim como a validação destes resultados e seus respectivos modelos teóricos. Ao final deste capítulo, termina a parte do trabalho que se refere ao desenvolvimento de material.

A partir do capítulo 7, é apresentada uma atualização da especificação de projeto conforme os resultados da pesquisa de fundamentação. Este capítulo também apresenta o projeto conceitual do equipamento, assim como o dimensionamento de componentes e estudos de otimização de projeto preliminar de equipamento protótipo.

Em relação à caracterização do processo proposto, o Capítulo 8 mostra os estudos de caracterização do processo proposto. Desta forma, são apresentados os materiais, métodos e planejamento de experimentos utilizados nos estudos de caracterização, além dos resultados e discussões sobre os estudos realizados

A partir dos resultados obtidos da caracterização do projeto, o Capítulo 9 apresenta uma análise da funcionabilidade e viabilidade do projeto, assim como um comparativo entre a proposta deste trabalho e produtos comercializados atualmente.

Por fim, o Capítulo 10 apresenta as considerações finais relacionadas ao equipamento desenvolvido, assim como de trabalhos futuros. Também são apresentados apontamentos referentes aos resultados da pesquisa de fundamentação (desenvolvimento de material), em adição à sua relevância para outras linhas de pesquisa.

2 ANÁLISE DO PROBLEMA

Inicialmente, foi identificada a função global do projeto com objetivo de determinar as principais entradas de material, energia e sinal, assim como as respectivas saídas proporcionadas pelo sistema, como pode ser observado na Figura 2.1.

Figura 2.1 – Representação de determinação função global de produto

Pode-se observar que a função global indica as especificações primárias deste projeto, como a utilização de material a base de celulose e polímero, sendo que o equipamento é alimentado por energia elétrica. Adicionalmente, foi determinada como entrada para o sistema a utilização de modelos tridimensionais (3D) no formato STL (*Stereolithography*), que é um formato neutro amplamente utilizado em equipamentos de AM.

Num segundo momento, foi realizado o detalhamento desta função global em dois níveis de abstração. Em relação ao primeiro nível de abstração, são apresentadas as funções estratificadas a partir da função global do projeto. Adicionalmente, a Figura 2.2 apresenta funções principais utilizadas na caracterização da funcionalidade do sistema.

Nesta figura, é apresentada a relação entre funções ao longo do fluxo principal de processamento do sistema. Inicialmente, foi determinada a geração de camadas, assim como a geração de instruções para o sistema. Constituindo uma função de laço, foram determinadas as funções: transformação de material, cuja entrada é o material composto por polímero e substrato celulósico; construção de

perfil de camada, sendo o sistema de posicionamento nos eixos x e y realizado por comando numérico. Em relação a função aderência de camadas, o objetivo dela é proporcionar o mecanismo de adesividade entre camadas energia térmica e ou luminosa. Adicionalmente, a função de laço também recebe como entrada, a função de posicionamento no eixo z através de comando numérico proporciona a repetição do processo até a finalização do objeto 3D. Por último, ao final da construção do objeto 3D, foi identificada uma função de acabamento, onde é realizada a remoção de material não utilizado na construção do objeto, além do acabamento superficial da peça.

Figura 2.2 – Representação do primeiro nível de estratificação de funções específicas do projeto

No segundo nível de abstração, foram determinadas as funções específicas do projeto, assim como delineamento dos sistemas que compõem o equipamento, como pode ser observado na Figura 2.3.

Com isto, puderam ser determinadas as principais funções a serem descritas na especificação de projeto. E conseqüentemente, torna-se possível especificar as principais pesquisas de fundamentação a serem utilizadas no projeto.

Os principais sistemas delineados nesta análise funcional são: sistema de alimentação de substrato; sistema de deposição de material polimérico; software de

processamento; sistema de controle e posicionamento; sistema de remoção de resíduo e acabamento; processo de formação de compósito; e mecanismo promotor de adesividade.

Em relação ao sistema computacional, foi identificada a necessidade de geração de camadas e estratégia de processamento através de arquivos STL, assim como o tratamento destas informações para a geração do código para o comando numérico.

Compondo o sistema de posicionamento e controle, foram identificadas as funções de posicionamento nos eixos x, y e z, além da repetição do processo. Estas funções estão relacionadas com a comunicação entre comando numérico e sistema de controle do processo de deposição de polímero e fixação e posicionamento do substrato.

Com referência ao sistema de deposição, foram determinados os processos de alimentação de polímero assim como de deposição de material. Em paralelo a estes processos, foram também identificadas alimentação de substrato celulósico, e fixação e posicionamento de substrato como as funções que compõem o sistema de alimentação de substrato.

Na sequência de processamento, foram identificadas processos de transformação de material e mecanismo de adesividade. Estes processos são representados pelas funções de formação de compósito e aderência entre camadas, tendo energia térmica, mecânica (compressão) e ou luminosa como entradas.

Após a finalização da função de repetição de processo, foi identificada a função de pós-processamento e acabamento do objeto, sendo realizado por sistema independente do sistema de posicionamento e controle. Esta determinação foi realizada com o objetivo de permitir o equipamento a iniciar a construção de novos objetos enquanto o sistema de acabamento finaliza os objetos construídos anteriormente.

Com referência à especificação de projeto, a Tabela 2.1 apresenta uma relação das funções identificadas no primeiro e segundo nível da análise funcional do projeto. Adicionalmente, são também apresentadas descrições das funções, assim como os requisitos de projeto e as formas de implementação destas.

Figura 2.3 – Representação de fluxo de processamento de segundo nível de estratificação da análise funcional de proposta de projeto

Em relação aos requisitos de projeto, foram determinados os principais delineamentos que o projeto deve atender. Entre estes, pode-se destacar a utilização de material compósito baseado em polímero e substrato celulósico, além do sistema de posicionamento e controle contemplar como entrada, a forma de comunicação via porta USB ou LPT. Isto permite a utilização de computador pessoal baseado na plataforma IBM para controle do equipamento.

Entre os outros requisitos de projeto, puderam ser também apresentados: utilização de substrato celulósico em forma laminada (folha ou rolo); utilização de código ISO (*G code*) como comando numérico padrão; Polímero líquido composto por monômero, oligômero e iniciador; resolução mínima de 0.01mm (xy) e 0.1 (z); resistência entre camadas mínima de 0.01 kgf; e área de construção mínima de 100x100x20mm.

Similarmente, esta tabela também indica as formas de implementação do projeto, determinando, desta forma, as pesquisas de fundamentação deste trabalho. Entre estas, podem ser destacadas: o desenvolvimento de dispositivo de controle, desenvolvimento de material, desenvolvimento de sistema de deposição, desenvolvimento de sistema de alimentação e posicionamento de substrato, desenvolvimento de sistema de posicionamento, desenvolvimento de mecanismo de adesividade e desenvolvimento de processo e pos processo (acabamento).

Após a finalização da especificação de projeto, foi possível observar requisitos essenciais de cada função em relação às formas de implementação destas funções, permitindo prosseguir para as próximas etapas de desenvolvimento, conforme descrito anteriormente.

Como o conhecimento necessário para este desenvolvimento é diversificado e interdisciplinar, foram estipulados como assuntos principais de pesquisa: estado da arte de Tecnologias AM, Substrato a base de celulose, Sistemas de alimentação de substrato, processos de Polimerização, Adesividade, Sistema de deposição, Tinta para cabeçote jato de tinta e máquinas de precisão.

Tabela 2.1 - Especificação de Projeto

nível	Processo/Funções	Descrição	Requisitos	Implementação
1	Geração de camadas	processo que proporciona a identificação de geometrias 3d computacionalmente e gerar camadas e código de máquina	interpretação de arquivo STL , geração de perfil de camadas e código NC	Utilização de software RPCAM da empresa MARCAM ou geração de código NC manualmente para geometrias simples
2	Fatiamento de objeto	processo que gera secções transversais de objeto conforme espessura determinada	interpretação de arquivos STL, determinação de espessura de fatiamento	utilização de software RPCAM ou determinação manual de secção
2	Geração de código NC	processo de especificação de instruções para equipamento através de código numérico	geração de código máquina G	utilização de software RPCAM ou determinação manual de código G
1	Repetição e controle	Proporciona o controle eletromecânico do sistema a partir de código NC enviado por computador	Interpretação de código NC, comunicação com PC através de USB ou LPT	Utilização de software TurboCNC ou Mach3, desenvolvimento de dispositivo controle
2	processo de repetição	proporciona o sequencial de instruções para realização de operações e posicionamento	interpretação de código G e comunicação através de porta USB ou LPT	Utilização de software TurboCNC ou Mach3
2	Controle	proporciona o controle do processo e equipamento obtido de instruções	Comunicação com PC através de porta USB ou LPT, controle de elementos eletromecânicos	Desenvolvimento de dispositivo de controle
1	Transformação do material	processo de transformação de materia-prima em compósito	Elementos de compósito a base de fibra de celulose e polímero	Desenvolvimento de material
2	alimentação de substrato	processo de alimentação de substrato	Utilização de fibra de celulose laminada (folhas ou bobinas)	Desenvolvimento de Substrato e sistema de alimentação
2	alimentação de polímero	processo de alimentação de polímero	utilização de monômero e oligômero em estado líquido	Desenvolvimento de Polímero
2	formação de compósito	processo de formação de compósito	utilização de fibra de celulose como substrato e polímero como blinder	Desenvolvimento de compósito, e mecanismo de transformação
1	Construção do perfil	determinação seletiva de secção transversal de objeto em espessura de camada equivalente	-	Desenvolvimento de processo de deposição
2	fix/pos. de substrato	processo de posicionamento e fixação de substrato em função de espessura e deposição de material polimérico	fixação de fibra de celulosa laminada, sobre camada anterior	desenvolvimento de sistema de fixação
2	deposição de polímero	processo de aplicação de polímero em substrato	-	desenvolvimento de sistema de deposição
2	posicionamento perfil (xy)	processo de posicionamento seletivo entre substrato e polímero	resolução min de 0.01mm, curso min de 100x100mm	Desenvolvimento de sistema de posicionamento
2	posicionamento camada (z)	processo de posicionamento de nova camada para inicio de processo de repetição	resolução min de 0.01mm, curso min de 20mm	desenvolvimento de sistema de posicionamento
1	aderência entre camadas	proporciona a adesividade entre camadas de forma a empilhar secções da peça, obtendo, assim, objeto final	Desenvolvimento de material, resistência mecânica p/ uma camada superior a 0.01kgf	Desenvolvimento de mecanismo promotor de adesividade
1	Pós-processamento e acabamento	Processo de remoção de resíduos de fabricação, incremento de resistência mecânica e ajuste dimensional	-	Desenvolvimento de pós-processo

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Conforme a diversidade de pesquisas de fundamentação levantadas anteriormente, os tópicos abordados ao longo deste capítulo relacionam os principais conteúdos levantados ao longo da pesquisa bibliográfica e do estado da arte. Entre estes, pode-se listar: o levantamento das principais tecnologias de fabricação aditiva (AM) atuais; materiais (substrato celulósico, polímero e Compósito), adesividade, sistemas de deposição e máquinas de precisão.

3.1 Tecnologias de Fabricação por Adição (*Additive Manufacturing* – AM)

Com referência às tecnologias de fabricação por adição (AM), também conhecidas como de prototipagem rápida (RP), estas tem seu funcionamento fundamentado na criação de objetos 3D camada por camada através de adição de material (COOPER, 2001; GIBSON, 2005; VOLPATO, 2007; CUNICO, 2011).

Contudo, apesar da peculiaridade de cada tecnologia, é possível classificar estes processos em função do tipo de material utilizado na fabricação das peças, do tipo de energia utilizada para a transformação de material, ou até mesmo da forma de construção do perfil da camada, entre outros (GIBSON, 2005; WILLIAMS, 2008; MORTARA *et al.*, 2009).

Por exemplo, ao considerar a classificação conforme tipo de material, pode-se identificar tecnologias baseadas em polímeros líquidos; material fundido, partículas discretas, e sólidos laminados (GIBSON, 2005; WILLIAMS, 2008; MORTARA *et al.*, 2009).

3.1.1 Tecnologias a base de Polímeros Líquidos

Em relação às tecnologias baseadas em polímeros líquidos, estas tem como fator comum, a utilização de materiais fotopolimerizáveis, normalmente a base de

acrilatos e epoxes. Adicionalmente, a cura destes materiais, ainda no estado líquido, ocorre normalmente através de ação de luz ou laser UV (PRINZ *et al.*, 1997; COOPER, 2001; GIBSON, 2005; LIOU, 2007; GIBSON *et al.*, 2010; CUNICO, 2011).

Entre estas, encontram-se a Estereolitografia (SLA), Fotopolimerização por máscara de projeção e a impressão jato de tinta (IJP), sendo as tecnologias mais conhecidas e expressivas desta classe (PRINZ *et al.*, 1997; COOPER, 2001; GIBSON, 2005; LIOU, 2007; GIBSON *et al.*, 2010; CUNICO, 2011).

Estereolitografia (Stereolithography – SLA)

A estereolitografia (*stereolithography - SLA*) é uma das mais difundidas tecnologia de prototipagem rápida, tendo sua comercialização feita inicialmente pela empresa 3D Systems. Apesar da validação de seu princípio funcional ter sido publicada por Kodama (1981) e por Herbert (1982), a tecnologia SLA teve como marco inicial a patente do fundador da 3D Systems somente em 1984 (HULL, 1986; PRINZ *et al.*, 1997; GIBSON, 2005; GIBSON *et al.*, 2010)

O princípio funcional deste processo consiste na cura localizada de resina fotosensível através de feixe de laser UV que se desloca ao longo dos eixos X e Y. Este feixe incide sobre um recipiente imerso em resina a fim de construir a silueta da camada previamente calculada computacionalmente. Após a finalização de cada camada, uma plataforma de sustentação do material se desloca no eixo Z com o objetivo de iniciar a construção da nova camada, como pode ser observado na ilustração da Figura 3.1. Este processo se repete até a finalização da peça, quando é levantada a plataforma permitindo escorrer a resina não polimerizada (PRINZ *et al.*, 1997; COOPER, 2001; GIBSON, 2005; GIBSON *et al.*, 2006; LIOU, 2007; VOLPATO, 2007; GIBSON *et al.*, 2010).

Figura 3.1 – Representação genérica de processo de Estereolitografia (SLA) (GIBSON et al., 2010)

Cabe ressaltar que, embora a concepção atual de SLA utilize laser UV, é possível o emprego de outras fontes promotoras da polimerização, como: feixe de elétrons (*electron beam* – EB), radiação, feixe de partículas de alta energia, raio-x, feixe de luz UV e luz UV convencional (HULL, 1986; WU et al., 2001).

Em relação ao comportamento da cura gerada ao longo do deslocamento do laser (*Scan Pattern*), a Figura 3.2 apresenta uma ilustração da secção transversal do filamento gerado por um deslocamento do laser ao longo de uma linha reta (JACOBS et al., 1992; COOPER, 2001; GIBSON et al., 2010).

Nesta figura, também é apresentada a interação entre filamentos gerados por varredura, indicando a existência de regiões não polimerizadas ao longo da construção da peça.

Figura 3.2 – Representação genérica de perfil de cura gerados por deslocamento de laser (SLA) e interação entre filamentos, adaptado de (JACOBS et al., 1992; GIBSON et al., 2010)

Aliado à existência destas regiões não polimerizadas, o grau de polimerização da peça recém fabricada é de 80 a 90 %, implicando na realização de um pós-processamento para finalização da polimerização e acréscimo de resistência mecânica. Nesta etapa, é mantida a peça finalizada mantida em forno com emissão de luz UV, assim como a remoção de material suporte (JACOBS *et al.*, 1992; COOPER, 2001; LIOU, 2007; GIBSON *et al.*, 2010).

Adicionalmente, a partir desta característica do processo, foi possível o desenvolvimento de estratégias de geração de trajetórias como: varredura, contorno, malha (*weave*) e malha tridimensional (*star-weave*). Na Figura 3.3 é apresentada uma ilustração destas estratégias de geração de trajetórias (JACOBS *et al.*, 1992; COOPER, 2001; LIOU, 2007; GIBSON *et al.*, 2010).

Os materiais tipicamente utilizados por este processo são baseados em acrilatos e epoxies, proporcionando para peças finais, uma resistência mecânica adequada para fabricação de peças funcionais. Em adição, representando quantitativamente o nível de resistência mecânica, os valores de tensão de escoamento variam entre 28 a 78 MPa (JACOBS *et al.*, 1992; COOPER, 2001; LIOU, 2007; 3DSYSTEMS, 2008e; d; b; c; a; f; 2009; 2010b; a; GIBSON *et al.*, 2010).

.

Em relação à precisão desta tecnologia, atualmente são encontrados valores de resolução de camada de até 50 μ m, enquanto para precisão de varredura, podendo alcançar 25 μ m. Neste caso, a velocidade de construção dos objetos pode alcançar até 35m/s. Contudo, existem casos específicos, como microestereolitografia, cujos valores de resolução de camada (z) e de precisão de varredura (x-y) podem alcançar respectivamente a 0,1 e 0,25 μ m (3DSYSTEMS, 2010b; GIBSON *et al.*, 2010; 3DSYSTEMS, 2011b; a).

Figura 3.3 – Representação genérica estratégias de geração de trajetórias de construção, sendo: a) malha (weave); b) malha 3D (star weave); c) contorno; d) varredura, adaptado de (JACOBS *et al.*, 1992; GIBSON *et al.*, 2010)

Estereolitografia por máscara de projeção (Mask photopolymerization Stereolithography-MPSL)

Outra tecnologia de prototipagem rápida que utiliza materiais fotopolimerizáveis é o processo de estereolitografia por máscara de projeção (*Mask photopolymerization Stereolithography – MPSL*). Este processo, que também é conhecido como fotossolidificação (*photosolidification*), teve seu desenvolvimento iniciado em paralelo ao desenvolvimento de SLA, contudo, tendo início de

comercialização de equipamentos em 1991 (PRINZ *et al.*, 1997; GIBSON, 2005; GIBSON *et al.*, 2010).

O funcionamento deste processo se destaca dos demais em função do modo de criação, visto que a camada é gerada em passo único (*layer-wise*), permitindo, assim, a redução do tempo de construção da peça e o aumento da homogeneidade das peças (PRINZ *et al.*, 1997; GIBSON, 2005; GIBSON *et al.*, 2010).

Um exemplo disto pode ser observado ao analisar a velocidade de fabricação do equipamento Perfactory® Standard UV, da EnvisionTec. Como este proporciona uma velocidade de fabricação de 200 camadas de 100 µm de espessura por hora, a construção de uma peça de volume igual a 2484 cc ocorreria em 11 horas. Em contraste, a construção de uma peça de mesmas proporções através de um processo SLA seria realizada no mesmo tempo, porém obtendo maior resolução de construção (PRINZ *et al.*, 1997; GIBSON, 2005; ENVISIONTEC, 2009a; b; GIBSON *et al.*, 2010; ENVISIONTEC, 2011f).

Para a construção de cada camada, é incidida luz UV através de uma máscara sob um recipiente preenchido de resina foto curável. Esta máscara permite somente a passagem de luminosidade no formato da camada, e por consequência, 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. Este processo se repete até a finalização da peça, quando é realizada pós-processamento da peça. Sendo possível observar na Figura 3.4 um desenho esquemático deste processo (PRINZ *et al.*, 1997; GIBSON, 2005; GIBSON *et al.*, 2010).

Embora diversos grupos venham continuamente estudando este processo, apenas duas empresas tem destaque na comercializam atualmente. A EnvisionTEC teve o lançamento de seus produtos a partir de 2003, enquanto a 3D System somente em 2008, com o equipamento V-Flash (PRINZ *et al.*, 1997; GIBSON, 2005; GIBSON *et al.*, 2010).

Em relação às propriedades mecânicas das peças fabricadas por este processo, os valores de tensão de escoamento podem chegar à 57MPa, mantendo-

se abaixo dos valores máximos de SLA (PRINZ *et al.*, 1997; GIBSON, 2005; GIBSON *et al.*, 2010; 3DSYSTEMS, 2011c; ENVISIONTEC, 2011e; a; b; d; c)

Figura 3.4 – Representação genérica da tecnologia máscara de projeção (GIBSON *et al.*, 2010)

Impressão Jato de Tinta (Inkjet Print – IJP)

Com referência às tecnologias de prototipagem rápida baseadas em impressão jato de tinta (Inkjet Print - IJP), o princípio de funcionamento consiste na criação de camadas por deposição de gotas de material através de cabeçote jato de tinta. Esta tecnologia foi desenvolvida inicialmente pela empresa Sanders prototyping (Solid Scape) em 1994. Contudo, a utilização de jato de tinta em equipamentos AM tenha sido mais expressivamente somente a partir de 1999, quando foi patenteada a concepção empregada pela empresa israelense Objet Geometries (PRINZ *et al.*, 1997; SANDERS *et al.*, 1998; GOTHAIT, 2000; GIBSON *et al.*, 2010).

No conceito inicial, apresentado pela Sanders Prototyping, é utilizado cabeçote jato de tinta térmico a fim de depositar seletivamente gotas de materiais a base de cera para construção de secção transversal de objetos 3D ao longo dos eixos x e y. Após a finalização de cada camada, a plataforma de construção se desloca em z

proporcionando a construção da próxima camada, sendo que este processo se repete até a conclusão da peça (PRINZ *et al.*, 1997; SANDERS *et al.*, 1998; GIBSON *et al.*, 2010).

Já na concepção adotada pela Objet, é utilizado cabeçote jato de tinta piezoelétrico para deposição de gotas de material fotocurável no estado líquido sobre plataforma ou substrato ao longo dos eixos x-y. Simultaneamente, estas gotas são solidificadas devido à exposição a uma fonte de luz UV extensa. Após a finalização de cada camada, a plataforma de construção se desloca em z proporcionando o início de uma nova camada, como pode ser observado na Figura 3.5 (PRINZ *et al.*, 1997; GOTHAIT, 2000; GIBSON *et al.*, 2010).

Fazendo frenet à linha PolyJet da Objet, a empresa 3D Systems, através da linha Multi-jet, adotou uma variação da concepção desenvolvida pela Objet. No caso desta concepção, em vez das gotas de material serem solidificadas simultaneamente, estas são curadas parcialmente por meio de flashes de luz UV ao final de cada camada (SCHMIDT, 2004; MARGOLIN, 2006).

Os tipos de materiais tipicamente utilizados são baseados em acrilatos, epoxes, termoplásticos e cera, sendo que estes se diferenciam pelo processo de solidificação do material. Isto permite dividir estas tecnologias em dois grupos: IJP de fotopolimerizáveis e IJP de termopolimerizáveis (VOLPATO, 2007; GIBSON *et al.*, 2010).

Por exemplo, o equipamento EDEN, desenvolvida pela Objet, é um tipo de IJP de materiais fotopolimerizáveis, sendo que seu cabeçote jato de tinta deposita material através de 1536 bicos individuais dispostos em linha de forma simultânea em camadas de 15 µm. Neste caso, visto que a cura UV acontece de forma simultânea à deposição, não é identificada a necessidade de pós-processamento, como em outros processos baseados em líquidos (SLA e MPSL) (VOLPATO, 2007; GIBSON *et al.*, 2010; OBJET, 2011).

Figura 3.5 – Representação genérica da tecnologia IJP de fotopolimerizáveis (GIBSON et al., 2010)

Com relação às propriedades mecânicas proporcionadas por estes processos, são encontradas em tecnologias IJP de fotopolimerizáveis valores de a resistência a tração (tensão de escoamento) entre 30 a 76 Mpa, assim como precisão no sentido horizontal (x-y) de 600 dpi, que é equivalente a 42 μm (VOLPATO, 2007; GIBSON et al., 2010).

3.1.2 Modelagem por Fusão e Deposição (Fused Deposition Modelling – FDM)

Outra classificação para tecnologias AM é referente à utilização de material fundido. Neste tipo de processo, o princípio de funcionamento consiste na deposição de material, normalmente termoplástico, através de um cabeçote extrusor. A fim de construir o perfil da camada, este cabeçote se desloca ao longo dos eixos x e y adicionando filamentos de material. Após a finalização de uma camada a plataforma de deposição se desloca no sentido z com a finalidade de construção da próxima

camada, de forma a repetir este procedimento até a finalização da peça (PRINZ *et al.*, 1997; COOPER, 2001; GIBSON, 2005; LIOU, 2007; VOLPATO, 2007).

Entre as principais tecnologias comerciais que utilizam este princípio de funcionamento está a modelagem por fusão e deposição (*Fused Deposition Modelling* – FDM). Esta tecnologia, que é uma das mais difundidas no mercado, tem seu desenvolvimento realizado pela empresa Stratasys.

Visto que o desenvolvimento desta tecnologia teve como marco inicial, o depósito de patente de (CRUMP, 1989), esta tecnologia encontra-se como uma das pioneiras na área de fabricação aditiva (PRINZ *et al.*, 1997; COOPER, 2001; GIBSON, 2005; LIOU, 2007; VOLPATO, 2007).

Contudo, a sua concepção se baseia na deposição de filamento individual, enquanto outras tecnologias, como a Thermojet da 3D Systems, proporcionam a deposição simultânea através de diversos bicos de deposição. Em contrapartida, o material utilizado nestes processos é baseado em cera (COOPER, 2001; GIBSON, 2005; LIOU, 2007).

Em relação aos processos básicos envolvidos na tecnologia FDM, podem ser descritos: carregamento de material; liquidificação do material, aplicação de pressão para impulsionar o material através do bico; extrusão; plotagem de acordo com trajetória predefinida pelos comandos numéricos; adesão entre material de construção; inclusão de estrutura de suporte para permitir a construção de geometrias negativas e complexas.

Na Figura 3.6, pode-se observar uma representação esquemática do processo FDM, onde um filamento de material termoplástico é movimentado para dentro da câmara de liquidificação por ação de rolos de alimentação (normalmente acionados por motores de passo). Ao redor desta câmara, são posicionadas resistências térmicas com a finalidade de elevar a temperatura do material até valores superiores ao do ponto de transição vítrea, no caso de plásticos.

Em contrapartida, podem se destacar variações baseadas em outros tipos materiais e outros princípios de solidificação de material. como Contour Craft, baseado em cerâmicos, Bioplotter, baseado em formação de gel, e FAB@HOME, baseado em silicone.

Figura 3.6 – Representação esquemática de processo FDM (GIBSON, 2005)

Em relação às estratégias básicas de geração de trajetórias, destacam-se varredura e contorno, como podem ser observadas na a Figura 3.7. Entre os principais parâmetros de varredura estão: distância entre filamentos, ângulo de varredura e angulação de rotação de varredura entre camadas. Contudo, cabe ressaltar que a varredura pode ser ter formatos diferenciados a fim de promover mesoestruturas (COOPER, 2001; GIBSON, 2005; GIBSON *et al.*, 2006; WILLIAMS, 2008).

Figura 3.7 – Representação esquemática estratégias básicas de geração construção de perfil de camada de processo FDM

Além das trajetórias de deposição geradas por comando numérico, as principais variáveis que interferem neste processo são: temperatura de câmara de liquidificação, temperatura de ambiente de deposição, velocidade de rolos de alimentação, altura de deposição, velocidade de deposição e propriedades termomecânicas do material (GIBSON, 2005).

Aliado à quantidade de variáveis envolvidas, o comportamento de muitas destas não é linear. Desta forma, pode-se observar a dificuldade na identificação dos pontos de viabilidade do processo, assim como do controle do mesmo.

Apesar disto, ao longo dos últimos anos, puderam ser observar progressos significativos relacionados à obtenção final das peças. Por exemplo, podem ser encontrados atualmente alguns materiais utilizados para fabricação de peças em FDM cujos valores de resistência são até mesmo superiores aos de peças fabricadas por processos clássicos. Isto pode ser facilmente identificado ao comparar os valores de tensão de escoamento do material termoplásticos para FDM da Stratasys com os de materiais moldados. Enquanto os valores de materiais para

FDM se mantém entre 22 e 71 MPa, os equivalentes para moldes de injeção se encontram entre 20 e 60 MPa (REDEYE, 2011).

Outra característica que também deve ser ressaltada deste processo é a precisão na construção de peças. Para equipamentos atuais, a espessura mínima de fabricação pode chegar até 0.127 mm, Adicionalmente, a precisão ao longo da camada (xy) é descrita como $\pm 0.127\text{mm}$ (GIBSON *et al.*, 2010; REDEYE, 2011; STRATASYS, 2011) .

Apesar deste processo estar entre os mais baratos difundidos na indústria, o baixo nível de acabamento, a baixa densidade e os longos tempos de fabricação estão entre as principais limitações da utilização de tecnologias FDM (GIBSON *et al.*, 2010).

Atualmente é possível encontrar diversas variações de baixo custo de equipamentos que utilizam processo de FDM, como, por exemplo, Fab@Home, que tem a base de seu desenvolvimento na universidade de Cornell e a recém aquisição da 3D System, Bitsfrombytes desenvolvida inicialmente na universidade de Bath (GIBSON, 2005; MALONE e LIPSON, 2007; GIBSON *et al.*, 2010; BITSFROMBYTES, 2011).

Na Figura 3.8 são apresentadas imagens de duas variações de FDM, FAB@HOME e RapMan (BitsFromBytes). No primeiro exemplo, o material utilizado é silicone, sendo o sistema de deposição composto por seringa e atuador linear, sendo uma cópia de concepção patenteada pela Stratasys em 2008 (BATCHELDER, 2008).

Figura 3.8 – Foto of a)Fab@home and b)BitFromBytes FDM variations (MALONE e LIPSON, 2007; BITSFROMBYTES, 2011)

Já na segunda concepção, é utilizado o princípio de funcionamento atual de tecnologias FDM, utilizando ABS como material principal. Apesar do baixo custo de aquisição destes equipamentos, cujos valores são inferiores a 20 mil dólares americanos, estes proporcionam acabamento extremamente baixo, além de resistência mecânica utilizada somente em nível de protótipo (GIBSON *et al.*, 2010).

3.1.3 Tecnologias a base de solido laminado

Outra categoria de processos por adição de material é baseada em sólidos laminados. Esta tecnologia AM foi uma das primeiras a serem comercializadas, tendo seu início em 1991. Inicialmente, o fornecedor desta tecnologia (Kira) a denominou de *Laminated Object Modelling* (LOM) (PRINZ *et al.*, 1997; GIBSON, 2005; GIBSON *et al.*, 2010).

O princípio de funcionamento deste processo baseia-se no corte e colagem de folhas de papel. Sendo a geração do perfil de camada realizado por meio de laser de CO₂ que se desloca ao longo dos eixos xy. Adicionalmente, estas camadas são empilhadas através de cola termicamente ativada. Como pode ser observado na Figura 3.9, após a finalização de cada camada, uma plataforma é movimentada no eixo z, criando possibilidade para construção de novas camadas, sofrendo pressão e

calor por ação de um rolo (PRINZ *et al.*, 1997; COOPER, 2001; GIBSON, 2005; GIBSON *et al.*, 2010).

Figura 3.9 – Representação de princípio de funcionamento de processo LOM (GIBSON *et al.*, 2010)

Por outro lado, o princípio básico de funcionamento sofreu ao longo do tempo algumas variações, como a utilização de lâmina para realização de corte. Outra subclassificação destas tecnologias pode ser identificada conforme a ordem de processamento, como corte-cola (*Form-Then-Bond*) e cola-corte (*Bond-Then-Form*). No caso de LOM da Helisys, KIRA e Solido, estes se baseiam na classificação cola-corta, utilizando, respectivamente, papel em bobina, papel em folhas, e bobina de Polipropileno (PRINZ *et al.*, 1997; MORITA e SUGIYAMA, 2000; GIBSON, 2005).

Ao final da construção do objeto, é fornecido um bloco de celulose que necessita um processo de pós processamento para remoção das áreas que não fazem parte da peça como pode ser observado na Figura 3.10.

Figura 3.10 – Ilustração de posprocessamento de tecnologias LOM adaptado de (MORITA e SUGIYAMA, 2000)

Por outro lado, entre os principais processos baseados em corte-cola estão: Stratoconception; CAM-LEM e Offset Fabbing system, tendo respectivamente como materiais de base: chapas metálicas e cerâmicos (WEI *et al.*, 2001; HOUTMANN *et al.*, 2009; GIBSON *et al.*, 2010; THABOUREY *et al.*, 2010).

Na Figura 3.11 pode ser observada a ilustração esquemática dos processos stratoconception e CAM-LEM, sendo que é inicialmente cortadas as camadas do objeto 3D através de laser ou CNC, sendo empilhadas e fixadas através de pinos de fixação. Então, após sofrer processo de brasagem é retirada a pinagem e finalizado o objeto 3D (GIBSON, 2005).

Figura 3.11 – Ilustração esquemática do processos de stratoconception e CAM-LEM (GIBSON *et al.*, 2010)

Por fim, outra variação da categoria corte-cola esta a consolidação ultrassônica, da Solidica Inc. Esta tecnologia se diferencia dos descritos anteriormente em função do processo de laminação, que é realizado por meio de solda ultrassônica, como pode ser observado na Figura 3.12 (GIBSON *et al.*, 2010).

Figura 3.12 – Ilustração esquemática do processos de consolidação ultrassônica (GIBSON *et al.*, 2010)

3.1.4 Tecnologias a base de Partículas Discretas

Outra classificação de tecnologias AM tem seu princípio de funcionamento fundamentado em materiais a base de partículas discretas. Entre estes processos estão a Sinterização Seletiva a Laser, e Impressão 3D.

Sinterização Seletiva a Laser (*Selective Laser Sintering – SLS*)

Em relação ao processo de SLS, este teve seu desenvolvimento inicialmente na Universidade do Texas em Austin, Estados Unidos, iniciando sua comercialização em 1990 através da empresa DTM (PRINZ *et al.*, 1997; GIBSON, 2005; GIBSON *et al.*, 2010).

Esta tecnologia consiste na construção de objetos 3D através da sinterização de pó de material. O processo construção das camadas ocorre por meio de fusão do particulado metálico, cerâmico ou polimérico através de laser, que se desloca ao longo dos eixos xy. Após o termino de cada camada, a plataforma de construção se desloca no eixo z permitindo a alimentação de material na nova camada, como pode ser observado na Figura 3.13 (PRINZ *et al.*, 1997; COOPER, 2001; GIBSON, 2005; LIOU, 2007; VOLPATO, 2007; GIBSON *et al.*, 2010).

Figura 3.13 – Ilustração esquemática dos processos de Sinterização Seletiva a Laser (PRINZ *et al.*, 1997)

Estes processos se repetem até o término da peça, que em diversos casos, necessita de um processo de pós-processamento para obtenção de resistência mecânica. Nestes casos, a peça que também é chamada de peça verde (*Green Part*) é infiltrada por material ligante, em adição à queima de material residual

(PRINZ *et al.*, 1997; COOPER, 2001; GIBSON, 2005; LIOU, 2007; VOLPATO, 2007; GIBSON *et al.*, 2010).

Além de ser uma das primeiras tecnologias a serem comercializadas, esta tecnologia proporciona a maior variedade de material entre os processos de AM. Contudo, em função da grande quantidade de parâmetros envolvidos, ainda há muita variação nas características finais das peças (PRINZ *et al.*, 1997; COOPER, 2001; MAHESH *et al.*, 2004; GIBSON, 2005; GIBSON *et al.*, 2010).

Adicionalmente, cabe ressaltar que esta tecnologia implica em fabricação de peças porosas, cujo nível de porosidade pode variar entre 50 e 90% da densidade do objeto final, de acordo com parâmetros de processo e propriedades do material particulado (PRINZ *et al.*, 1997; COOPER, 2001; MAHESH *et al.*, 2004; GIBSON, 2005; GIBSON *et al.*, 2010).

Similarmente, as propriedades mecânicas proporcionadas por esta tecnologia se apresentam bem variadas. Por exemplo, ao analisar a variação da tensão de escoamento pode-se encontrar valores entre 5.5 e 90 MPa (EOS, 2011).

Impressão 3D – (3D Printing – 3DP)

Outra tecnologia baseada em materiais particulados é a impressão 3D, que é um processo inicialmente desenvolvido pela Universidade Tecnológica de Massachussets (MIT), sendo comercializada pela ZCorporation nos anos 90 (SACHS *et al.*, 1989; GIBSON *et al.*, 2010).

Esta tecnologia se baseia na deposição de uma material colante (*blinder*) sob camada de pó cerâmico, gerando um aglomerado. Neste processo, apresentado na Figura 3.14, um reservatório contendo pó eleva uma plataforma enquanto um rolo distribui sobre a plataforma de construção da peça. Para a geração de camada, um cabeçote jato de tinta se desloca em x-y imprimindo o material colante sobre a camada de pó. Este processo se repete até a finalização da peça, quando é utilizado um jato de ar para retirar o pó excedente da peça (SACHS *et al.*, 1989; COOPER, 2001; GIBSON, 2005; LIOU, 2007; VOLPATO, 2007; GIBSON *et al.*, 2010).

Figura 3.14 – Ilustração esquemática do processos de impressão 3D (GIBSON *et al.*, 2010)

Em relação à espessura de deposição, esta tecnologia proporciona entre de 0,089 a 0,2 mm, enquanto a resolução se encontra entre 600x540 DPI. Adicionalmente, pode-se dizer que esta precisão geral de aproximadamente 0,125mm (GIBSON *et al.*, 2010).

Além da velocidade de fabricação desta tecnologia chegar a 4 camadas por minuto, este processo proporciona a característica peculiar de gerar peças coloridas em até 24 bits de cores (GIBSON *et al.*, 2010).

Adicionalmente, a fim de adquirir resistência mecânica, é realizado um processo de infiltração e, em alguns casos, através de sinterização indireta, podendo implicar em tensões de escoamento na ordem de 400 MPa (EXONE, 2011).

3.1.5 Comparativo entre tecnologias

De forma geral, cada processo de fabricação aditiva proporciona características interessantes e singulares. Assim, através da análise comparativa entre estas tecnologias, torna-se possível identificar os principais benefícios e desvantagens entre cada um destes processos. A Tabela 3.1 apresenta um levantamento das

principais tecnologias comercializadas na Europa, sendo expostas faixas de custo e resolução.

Tabela 3.1 – Relação de resolução, espessura de camada e faixa de custo de principais tecnologias de fabricação aditiva adaptado de (PHAM e GAULT, 1998; LIOU, 2007; KRUNIĆ *et al.*, 2010)

Tecnologia	Resolução (x-y)	Espessura de camada (z)	*Custo aproximado	
SLA	$\pm 100 \mu\text{m}$	$50 \mu\text{m}$	R\$ 420.000,00	R\$ 1.092.000,00
FDM	$\pm 127 \mu\text{m}$	$50\text{-}762 \mu\text{m}$	R\$ 33.600,00	R\$ 224.000,00
LOM	$\pm 127 \mu\text{m}$	$76\text{-}150 \mu\text{m}$	R\$ 16.800,00	R\$ 280.000,00
SLS	$\pm 51 \mu\text{m}$	$100\text{-}150 \mu\text{m}$	R\$ 420.000,00	R\$ 2.240.000,00
3DP	$\pm 127 \mu\text{m}$	$250 \mu\text{m}$	R\$ 33.600,00	R\$ 182.000,00
Polyjet	600-1600 dpi (15- 42 μm)	$16\text{-}32 \mu\text{m}$	R\$ 70.000,00	R\$ 700.000,00
Envisiontec DLP	1280 x 1024 dpi (19 x 25 μm)	$15\text{-}100 \mu\text{m}$	R\$ 70.000,00	R\$ 700.000,00

*Taxa de conversão cambial - 1 € = R\$ 2,80

Adicionalmente, pode-se observar que apesar da alta resolução, estas tecnologias estão sujeitas a variações de processo, acarretando em distorções dimensionais no produto final. Esta análise pode ser claramente observada na Figura 3.15, onde é apresentado o empenamento de uma peça fabricada por FDM ao final do processo de fabricação (MAHESH, 2004).

Figura 3.15 –Empenamento de peça fabricada por processo FDM (MAHESH *et al.*, 2004)

No estudo realizado por (MAHESH, 2004), é possível identificar divergências dimensionais proporcionadas pelos 4 processos AM mais difundidos atualmente. Com objetivo de condensar as principais informações contidas neste estudo, foi elaborado um apanhado dos principais resultados encontrados, sendo adicionalmente realizado um processamento estatístico destes. Na Tabela 3.2, é apresentada esta análise, onde é indicada a estereolitografia como o processo com maior precisão entre os estudados.

Tabela 3.2 – Levantamento estatístico de divergências dimensionais de peças fabricadas pelos 4 principais processos aditivos, baseado em (MAHESH *et al.*, 2004)

Percentual de Divergência dimensional	Processos Aditivos			
	SLA	SLS	LOM	FDM
Média	1,33%	4,39%	5,10%	8,88%
Mediana	5,00%	15,00%	10,00%	12,50%
Máximo	15,00%	25,00%	25,00%	50,00%
Mínimo	5,00%	5,00%	5,00%	5,00%
Desvio Padrão	0,93%	3,93%	5,59%	19,93%

3.2 Substrato a base de celulose

O material substrato a base de celulose é um produto derivado da polpa de madeira, sendo também chamado de papel, no caso de produtos laminados. Sua aplicação tem uma ampla diversidade, variando desde produtos de higiene pessoal a produtos industriais (D'ALMEIDA e PAPEL, 1981; SMOOK, 2002; HOCKING, 2005; KIRWAN, 2005; BRACELPA, 2010).

Entre os produtos derivados da polpa de madeira, destacam-se os laminados, podendo ser divididos conforme seu processo de fabricação e sua aplicação. Com relação à classificação relacionada à fabricação da polpa, destacam-se os processos mecânicos e os químicos. Adicionalmente os processos Kraft (processo a base de sulfato) e os sulfites são os principais processos químicos utilizados atualmente

(D'ALMEIDA e PAPEL, 1981; SMOOK, 2002; HOCKING, 2005; KIRWAN, 2005; BRACELPA, 2010).

Com relação a estes processos, a Figura 3.16 e Figura 3.17 apresentam um esquemático apresentando as principais etapas de cada um destes tipos de processo.

Figura 3.16 – Representação esquemática de geração de polpa de papel por processo mecânico (polpa mecânica) (KIRWAN, 2005)

branqueamento (*bleaching*) da polpa, visto que resíduos de madeira e lignina proporcionam à polpa um aspecto amarelado. Normalmente, em conjunto com este processo, são introduzidos elementos que proporcionam características especiais, como redução da absorção do papel e proteção contra luz UV (D'ALMEIDA e PAPEL, 1981; SMOOK, 2002; HOCKING, 2005; KIRWAN, 2005; BRACELPA, 2010).

Esta diferença proporcionada por processos mecânicos e químicos pode ser facilmente evidenciada na Figura 3.18. Nesta figura são apresentadas imagens micrograficas (magnitude de 400x) de ruptura de papel sulfite, fabricado por processo químico, e papel higiênico popular, fabricado por processo mecânico. Através dessas imagens, são evidenciados os comprimentos das fibras, assim como o espaçamento entre estas. Adicionalmente, pode-se observar a maior densidade e opacidade do papel sulfite em comparação ao higiênico popular.

Figura 3.18 –Imagem micrografica (400x) de ruptura de papel sulfite (a), fabricado por processo químico e papel higiênico popular (b), fabricado por processo mecânico

Entre as principais propriedades encontradas em papéis, podem ser listadas: gramatura, espessura, acabamento superficial, coloração, reflexibilidade, opacidade, printabilidade, absorção, resistência mecânica à tração, alongamento, resistência à rasgo, resistência a estouro, rigidez, resistência a compressão e resistência à queima (D'ALMEIDA e PAPEL, 1981; SMOOK, 2002; HOCKING, 2005; KIRWAN, 2005; BRACELPA, 2010).

Pode ser observado na Tabela 3.3, Tabela 3.4 e Tabela 3.5, os principais tipos de papel, assim como suas classificações, principais características e aplicações. Entre estes podem ser destacados os papéis para impressão, papéis para escrever e os papéis de embrulho leves, visto que estes são os mais comuns e de fácil aquisição (BRACELPA, 2010).

Tabela 3.3 – Relação dos principais tipos de papel e suas principais características e aplicações

Classe	Tipo	Características
Fins sanitários	Higiênico popular	Papel fabricado com pasta mecânica e/ou aparas, em folha única, natural ou em cores com gramatura ao redor de 35 g/m ² .
	Higiênico folha simples de boa qualidade	Papel fabricado com celulose química e/ou PAR não branqueada e/ou pasta mecânica e/ou aparas de boa qualidade - tratadas quimicamente, em folha única, semibranco ou em cores, nas gramaturas de 25 a 30 g/m ² .
	Higiênico folha simples de alta qualidade	Papel fabricado com celulose química branqueada e/ou PAR branqueada aparas de boa qualidade - tratadas quimicamente, macio, em folha única, branco ou em cores, nas gramaturas de 25 a 28 g/m ² .
	Higiênico folha dupla de alta qualidade	Papel fabricado com celulose química branqueada e/ou PAR branqueada, incluindo ou não aparas de boa qualidade tratadas quimicamente, macio, nas gramaturas de 16 a 18 g/m ² , para uso em folha dupla, branco ou em cores.
	Toalha de cosinha e de mão	Papel fabricado para fim específico, natural ou em cores, nas gramaturas entre 25 e 50 g/m ² . Usado em folha única ou dupla.
	Guardanapo	Papel crepado ou não, fabricado com pasta química branqueada, incluindo ou não aparas de boa qualidade tratadas quimicamente, para fim específico, nas gramaturas de 18 a 25 g/m ² , para uso em folha única ou dupla, branco ou em cores.
	Lenço	Papel fabricado com pasta química branqueada, incluindo ou não aparas de boa qualidade tratadas quimicamente, nas gramaturas de 15 a 18 g/m ² , para uso em folhas múltiplas na confecção de lenços faciais e de bolso, branco ou em cores.
	Lençol hospitalar	Papel fabricado com pasta química branqueada, incluindo ou não aparas de boa qualidade tratadas quimicamente, nas gramaturas de 15 a 30 g/m ² , para uso específico.
Papeis especiais	Base para carbono	Papel para fim específico, fabricado com pasta química, geralmente com gramaturas até 24 g/m ² , branco ou em cores. Usado como base para fabricação de papel carbono.
	cigarros e afins	Papel para fim específico, fabricado com pasta química branqueada, de fibras têxteis e/ou madeira, geralmente contendo carga mineral até 26%, nas gramaturas de 13 a 25 g/m ² , não colado, de alta opacidade, com marca d'água, "velin" ou marca filigrana, com combustibilidade controlada, com ou sem impregnantes. Usado em bobinas para confecção mecânica de cigarros ou em resmas e mortilhas, quando para confecção manual.
	crepado	Papel para fins específicos, com crepagem obtida durante a fabricação para aumentar sua elasticidade e maciez, fabricado essencialmente com pasta química. Usado para reforço de costura em sacos multifolhados, base para fitas adesivas, germinação de sementes, base para lençóis plásticos, etc.
	desenho	Papel para fim específico, fabricado com pasta química, geralmente nas gramaturas de 100 a 280 g/m ² , com acabamento de máquina e tratado na massa ou na superfície, de modo a resistir à ação da borracha.
	heliografico	Papel para fim específico, fabricado com pasta química branqueada, com baixo teor de ferro, com absorção uniforme, nas gramaturas de 40 a 120 g/m ² , bem colado, alisado, branco ou levemente colorido.
	absorvente e filtrante	Papel fabricado geralmente com pasta química, nas gramaturas de 80 a 400 g/m ² , com características definidas quanto ao uso.

Tabela 3.4 – Relação dos principais tipos de papel e suas principais características e aplicações (cont. I)

Classe	Tipo	Características
Papeis para impressão	Bíblia	Papel fabricado com pasta química branqueada, gramatura máxima de 50 g/m ² , com alto teor de carga mineral e elevada opacidade. Usado para impressão de bíblias e similares, podendo conter ou não linhas d'água.
	Bouffant	Papel fabricado essencialmente com pasta química branqueada, não colado, com alta carga mineral (mais de 10%), bem encorpado e absorvente. Usado para impressão de livros, serviços tipográficos e cópias mimeográficas, podendo ter ou não linhas d'água.
	Couché	Papel de impressão, que possui o máximo das qualidades necessárias para a reprodução perfeita de "clichés", resultante do seu revestimento com cargas minerais em uma ou duas faces.
	Imprensa	Papel de impressão de jornais e periódicos, fabricado principalmente com pasta mecânica ou mecanoquímica, com 45 a 56 g/m ² , com ou sem linhas d'água no padrão fiscal, com ou sem colagem superficial.
	Jornal	Papel de impressão, similar ao "Imprensa", porém, sem limitação de gramatura, alisado ou monolúcido. Usado para impressos comerciais, blocos de rascunho etc.
	Monolúcido	Papel fabricado essencialmente com pasta química branqueada ou mecânica, com brilho em uma das faces. Usado para rótulos, cartazes, sacolas, embalagens e papéis fantasia.
	Offset	Papel de impressão, fabricado essencialmente com pasta química branqueada com elevada resistência da superfície. Usado geralmente para impressão em "Offset".
Papeis para escrever	Apergaminhado com marca (bond com marca)	Papel fabricado essencialmente com pasta química branqueada, com marca d'água, alisado, colado e com boa opacidade. Usado geralmente para correspondência.
	apergaminhado(bond)	Papel fabricado essencialmente com pasta química branqueada, alisado, colado e com boa opacidade. Usado para correspondência em geral, formulários, impressos, cadernos escolares e envelopes.
	2as vias ("flor post")	Papel fabricado essencialmente com pasta química branqueada, geralmente com gramatura até 32 g/m ² , branco ou em cores. Usado geralmente para segundas-vias em correspondência ou formulários impressos.
Papeis para embalagens leves	Estiva e maculatura	Papel fabricado essencialmente com aparas, em cor natural, acinzentada, geralmente nas gramaturas de 70 a 120 g/m ² . Usado para embrulhos que não requerem apresentação, podendo atingir até 400 g/m ² para tubetes e conicais.
	Manilhinha (padaria)	Papel fabricado com aparas, pasta mecânica ou semiquímica, em geral nas gramaturas de 40 a 45 g/m ² , monolúcido ou não, geralmente na cor natural e em folhas dobradas. Usado essencialmente nas padarias.
	Manilhinha -HD	Papéis fabricados com aparas, pasta mecânica e/ou semiquímica, em geral nas gramaturas de 40 a 100 g/m ² , monolúcidos em cores características ou cor natural. Usado para embrulhos nas lojas, indústrias e congêneres.
	Tecido	Papel de embalagem, fabricado com pasta química e pasta mecânica ou aparas limpas, nas gramaturas de 70 a 120 g/m ² , com boa resistência mecânica e geralmente nas cores creme, bege e azul. Usado essencialmente para embrulho de tecidos e na fabricação de envelopes.
	Fósforo	Papel de embalagem, essencialmente fabricado com pasta química, com 40 g/m ² , monolúcido ou não, na cor azul característica. Usado essencialmente para forrar caixas de fósforos.
	Strong	Papel de embalagem, fabricado com pasta química ou mecânica geralmente sulfito e/ou aparas de cartões perfurados, com 40 a 80 g/m ² , geralmente monolúcido, branco ou em cores claras. Usado essencialmente para a fabricação de sacos de pequeno porte, forro de sacos e para embrulhos.
	Seda	Papel de embalagem, fabricado com pasta química branqueada ou não, com 20 a 27 g/m ² , branco ou em cores. Usado para embalagens leves, embrulhos de objetos artísticos, intercalação, enfeites, proteção de frutas, etc.
	Glassine, pergaminho, cristal	Papel fabricado com pasta química branqueada, trabalhada com elevado grau de refinação, para que em conjunto com a supercalandragem obtenha sua característica típica, que é a transparência. Quando tornado opaco com cargas minerais, adquire aspecto leitoso translúcido. Fabricado geralmente a partir de 30 g/m ² e com impermeabilidade elevada. Usado essencialmente para embalagens de alimentos, base de papel auto-adesivo, proteção de frutas nas árvores, etc.
	Granado	Papel similar ao "Glassine, Cristal ou Pergaminho", porém com menor transparência e impermeabilidade que estes, devido à presença de outras pastas. Fabricado também em cores.
	Greaseproof	Papel de elevadíssima impermeabilidade às gorduras, fabricado com pasta química branqueada, geralmente nas gramaturas de 30 a 80 g/m ² . Translúcido, sem supercalandragem e de coloração branca ou ligeiramente amarelada. Usado essencialmente para embalagens de substâncias gordurosas.
	Fosco	Papel de baixa impermeabilidade, fabricado com pasta química, geralmente a partir de 40 g/m ² , translúcido, sem supercalandragem, de coloração natural. Usado para desenho, embalagem descartável para alimentos, etc.

Tabela 3.5 – Relação dos principais tipos de papel e suas principais características e aplicações (cont. II)

Classe	Tipo	Características
Papeis para embalagens pesadas	Kraft Natural para sacos multifolhados	Papel fabricado com pasta química sulfato não-branqueada, essencialmente de fibra longa, geralmente nas gramaturas de 80 a 90 g/m ² . Altamente resistente ao rasgo e com boa resistência ao estouro. Usado essencialmente para sacos e embalagens industriais de grande porte.
	Kraft Extensível	Fabricado com pasta química sulfato ou soda não branqueada, essencialmente de fibra longa, geralmente nas gramaturas de 80 a 100 g/m ² . Altamente resistente ao rasgo e a energia absorvida na tração. Possui alongamento no sentido longitudinal maior ou igual a 8%. Usado para embalagem de sacos de papel.
	Kraft natural ou em cores para outros fins	Fabricado com pasta química sulfato, não-branqueada, essencialmente de fibra longa, geralmente com 30 a 150 g/m ² , monolúcido ou alisado, com características de resistência mecânica similar ao "Kraft Natural para Sacos Multifolhados". Usado para a fabricação de sacos de pequeno porte, sacolas e para embalagens em geral.
	Kraft branco ou em cores	Fabricado com pasta química sulfato branqueada, essencialmente de fibra longa, geralmente com 30 a 150 g/m ² , monolúcido ou alisado. Usado como folha externa em sacos multifolhados, sacos de açúcar e farinha, sacolas e, nas gramaturas mais baixas, para embalagens individuais de balas etc.
	Tipo Kraft de 1a	Papel de embalagem, semelhante ao "Kraft Natural ou em Cores", porém com menor resistência mecânica que este, fabricado com pelo menos 50% de pasta química, geralmente com mais de 40 g/m ² , monolúcido ou não. Usado geralmente para saquinhos etc.
	Tipo Kraft de 2a	Papel semelhante ao "Tipo Kraft de 1a.", porém com resistência mecânica inferior, geralmente com mais de 40 g/m ² , monolúcido ou não. Usado para embrulhos e embalagens em geral.
	Miolo (fluting)	Papel fabricado com pasta semiquímica e/ou mecânica e/ou aparas, geralmente com 120 a 150 g/m ² . Usado para ser ondulado na fabricação de papelão ondulado.
	Capa de 1a (kraftliner)	Papel fabricado com grande participação de fibras virgens, geralmente com 120 g/m ² ou mais, atendendo as especificações de resistência mecânica requeridas para constituir a capa ou forro das caixas de papelão ondulado.
	Capa de 2a	Papel semelhante ao "Capa de 1a.", porém com propriedades mecânicas inferiores, consequentes da utilização de matérias-primas recicladas em alta proporção.
	White Top Liner	Papel fabricado com grande participação de fibras virgens, geralmente com 150 a 385 g/m ² , atendendo as especificações de resistência mecânica requeridas para constituir parte das caixas de papelão ondulado.
Papel cartão	Papel Cartão	O papelcartão é um produto resultante da união de várias camadas de papel e sobrepostas, iguais ou distintas, que se adere por compressão. Nessas camadas pode ser utilizada celulose virgem (recursos renováveis) e materiais celulósicos recicláveis. Independente do tipo, o papelcartão é fabricado na faixa de gramatura de 200 a 500 g/m ² , com ou sem revestimento superficial.
	Cartolina para copos	Produtizada por massa única (mono camada) com ou sem revestimento superficial, pode apresentar-se em várias cores. Rigidez controlada, resistente a recravagem, com alta colagem, fabricado com pasta química branqueada, nas gramaturas de 150 a 270 g/m ² , para confecção de copos (fundo e corpo).
	Cartolina branca para impressos	Cartolina fabricada essencialmente com pasta química branqueada, em uma só massa e uma só camada, com ou sem tratamento superficial, alisado ou super calandrado, com gramaturas de 120 a 290 g/m ² , usado para impressos, pastas para arquivos, cartões de visita e comerciais, confecção de fichas e similares.
	Papelão laminado	Papelão fabricado essencialmente de aparas, obtido por colagem de folhas sobrepostas, não revestidos na superfície, gramaturas de 349 a 1749 g/m ² , em folhas.
	Polpa moldada	Produto obtido a partir da desagregação ou separação das fibras de aparas de jornal e outras em geral, que misturadas a água e produtos químicos, formam uma massa natural ou em cores, que dará origem a produtos como: bandejas para acondicionamento, transporte e proteção de hortifrutigranjeiros, calços para lâmpadas, celulares, geladeiras e fogões.

Adicionalmente, cabe ressaltar que entre estes, o tipo de papel que apresenta menor faixa de gramatura é o tipo seda, que consequentemente apresenta menor espessura. Como este papel é fabricado por processo químico, sendo ou não

realizado branqueamento, é pertinente salientar que para aplicações onde são necessários valores de opacidade e absorção de UV baixos, não se deve optar por processos de branqueamento. Além disto, o processo de branqueamento reduz a taxa de absorção do papel, em função da carga de aditivos inseridos à pasta ao longo deste processo (D'ALMEIDA e PAPEL, 1981; SMOOK, 2002; HOCKING, 2005; KIRWAN, 2005; BRACELPA, 2010).

3.3 Material Fotopolimérico

Com referência ao desenvolvimento de materiais, foi optado por utilizar material fotopolimérico no estado líquido. Desta forma, foram levantadas informações sobre o estado da arte esta tecnologia, como compostos químicos, propriedades físico-químicas, fornecimento, e processos constitutivos.

Assim como outros polímeros do tipo aditivo, os materiais fotopoliméricos são macromoléculas formadas pela adição de moléculas menores através de ligações intermoleculares. Adicionalmente, os processos relacionados a estas ligações são iniciadas ou induzidas pela ação de luz visível ou radiação (JONSSON *et al.*, 1996; CALLISTER, 2003; ODIAN, 2004; DROBNY, 2010).

Entre os principais tipos de sistemas fotopoliméricos ou fotoinduzidos, destacam-se: polimerização radicalar; polimerização iônica e polimerização por abertura de anéis. Contudo, cada um destes sistemas é constituído normalmente por monômeros; oligômeros; iniciadores e aditivos, sendo em alguns casos utilizados sensibilizadores ou co-iniciadores (RODRIGUES e NEUMANN, 2003; SARTOMER, 2004; DROBNY, 2010).

3.3.1 Componentes e formulação

Com relação à formulação dos materiais fotopoliméricos, a variação do teor de seus compostos afeta diretamente a propriedades físicas, químicas e mecânicas do material. Contudo, para aplicações relacionadas a tintas, são utilizados

normalmente: 15 a 60% no peso de monômero; 25 a 90% no peso de oligômero; 1 a 15% no peso de fotoiniciador; 1 a 3% no peso de co-iniciador e 1 a 50 % no peso de aditivos (RODRIGUES e NEUMANN, 2003; SARTOMER, 2004).

Monômeros

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 (BRANDRUP et al., 1999; CALLISTER, 2003; ODIAN, 2004; SPERLING, 2006).

No que se refere à forma que estas 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, sendo ambas detalhadas ao longo desta seção (ANDREAJEWSKA, 2001; FOUASSIER, J. P. *et al.*, 2003; ODIAN, 2004; KRICHELDORF *et al.*, 2005).

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 epóxi. Entre estes grupos, ressaltam-se os acrilatos e epoxes, sendo os mais empregados em tecnologias AM a base de materiais líquidos (JACOBS *et al.*, 1992; BARTON e FULTON, 2000; ODIAN, 2004; DROBNY, 2010; GIBSON *et al.*, 2010).

Oligômeros

Em contrapartida, 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 (SARTOMER, 1998; JASTY, 1999; CALLISTER, 2003; SARTOMER, 2004).

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. Isto 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 (ANDRZEJEWSKA, 2001; DECKER, C *et al.*, 2001; ODIAN, 2004; DROBNY, 2010).

Um exemplo deste processo é ilustrado na Figura 3.19,

Figura 3.19 – Ilustração esquemática dos processos de ramificação (*Branching*) e interligação das cadeias poliméricas (*crosslinking*) (ODIAN, 2004)

Iniciadores e co-iniciadores

Outro componente encontrado em sistemas de fotopolimerização são os fotoiniciadores, cuja função principal é de iniciar o processo de polimerização. Estes componentes podem ser classificados conforme o mecanismo de polimerização que é induzido pelo mesmo. Contudo, destacam-se os fotopolimerizadores radiculares do tipo I, do tipo II; e os fotopolimerizadores iônicos. (JASTY, 1999; MATYJASZEWSKI

e DAVIS, 2002; YURTERI, SEDA et al., 2002; CIBA, 2003; RODRIGUES e NEUMANN, 2003; ODIAN, 2004; KRICHELDORF et al., 2005).

Enquanto o fotopolimerizador radicalar do tipo I gera radicais livres através de fotofragmentação direta de moléculas (Figura 3.20), o fotoiniciador do tipo II realiza reações bimoleculares. Neste caso, faz-se necessário a inclusão de outro componente no sistema, o co-iniciador ou também chamado fotosensibilizador (JASTY, 1999; MATYJASZEWSKI e DAVIS, 2002; YURTERI, SEDA et al., 2002; CIBA, 2003; RODRIGUES e NEUMANN, 2003; ODIAN, 2004; KRICHELDORF et al., 2005).

Figura 3.20 – Representação de geração de fotofragmentação (MATYJASZEWSKI e DAVIS, 2002)

Adicionalmente, é apresentada, na Figura 3.21, uma representação do processo de geração de radicais livres a partir de fotoiniciadores radicalares do tipo II. No exemplo apresentado, o fotoiniciador (Benzofenona) em conjunto com um sensibilizador a base de amina é exposto à radiação UV, onde o co-iniciador abstrai um átomo de hidrogênio do iniciador. Por meio desta abstração, é formado um radical livre a partir do fotoiniciador (ANDRZEJEWSKA, 2001; MATYJASZEWSKI e DAVIS, 2002; ODIAN, 2004; DROBNY, 2010).

Figura 3.21 – Representação de processo de geração de radicais livres a partir de fotoiniciador radicalar do tipo II (MATYJASZEWSKI e DAVIS, 2002)

Além dos fotoiniciadores radicalares, outro tipo de iniciador que se destaca é fotopolimerizador iônico. Assemelhando-se ao fotopolimerizador radicalar do tipo II, este iniciador também realiza reações bimoleculares. Contudo, a exposição à radiação UV induz a geração de íons, em vez de radicais livres. Neste caso, este tipo de iniciador ainda pode ser dividido conforme o tipo de íon gerado na reação, podendo, assim, ser classificado como fotoiniciador catiônico ou aniônico. (ANDRZEJEWSKA, 2001; MATYJASZEWSKI e DAVIS, 2002; ODIAN, 2004; DROBNY, 2010).

Por outro lado, estes tipos de iniciadores promovem o aumento da cadeia polimérica através da transferência de um elétron doador, implicando em velocidades altas de polimerização. Em contrapartida, o controle deste processo se torna muito difícil e de baixa repetibilidade (ANDRZEJEWSKA, 2001; MATYJASZEWSKI e DAVIS, 2002; ODIAN, 2004; DROBNY, 2010)..

Em relação aos co-iniciadores, estes são compostos utilizados em conjunto com o iniciador a fim de proporcionar a geração de radicais livres ou íons. Entre os diversos tipos de co-iniciador, o utilizado mais regularmente com fotoiniciadores do tipo II são as aminas. Em adição, pode-se também atrelar a eficiência do sistema de polimerização de acordo com a ordem da amina, ou seja, de acordo com o número de Carbonos ligados a átomos de Nitrogênio (JASTY, 1999; ANDREAJEWSKA, 2001; MATYJASZEWSKI e DAVIS, 2002; ODIAN, 2004; KRICHELDORF et al., 2005).

Por exemplo, a Figura 3.22 apresenta a representação estrutural de uma amina terciária, Benzophenone/ N,N-dimethyl aniline.

Figura 3.22 – Exemplo de amina terciária, Benzophenone/ N,N-dimethyl aniline (MATYJASZEWSKI e DAVIS, 2002)

Contudo, os outros tipos co-iniciadores que também são utilizados em conjunto com iniciadores do Tipo II são: álcool, amidas, aminoácidos e eters (ODIAN, 2004). Enquanto para fotocura iônica, os co-iniciadores mais comuns são sais de ônio (MALMSTRIJM et al., 1995; JASTY, 1999; YURTERI, S. et al., 2002; CIBA, 2003; ODIAN, 2004; KABATC e PACZKOWSKI, 2006).

Aditivos

Aditivos são componentes químicos que auxiliam a melhorar as propriedades mecânicas e químicas dos materiais (RODRIGUES e NEUMANN, 2003; SARTOMER, 2004).

3.3.2 Processo de fotopolimerização

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) à baixa energia de polimerização. Entretanto a fotocura é limitada pela baixa penetração da energia luminosa através da espessura de material (BRANDRUP et al., 1999; MATYJASZEWSKI e DAVIS, 2002; RODRIGUES e NEUMANN, 2003; ODIAN, 2004).

Em geral, os principais tipos de fotopolimerização podem ser divididos em: radicalar; iônica, e abertura de anéis, devido ao tipo de cinética de processamento que estas apresentam (BRANDRUP *et al.*, 1999; JASTY, 1999; MATYJASZEWSKI e DAVIS, 2002; FOUASSIER, J. P. *et al.*, 2003; ODIAN, 2004; KRICHELDORF *et al.*, 2005).

Fotopolimerização radicalar

Em relação à polimerização do tipo radicalar, pode-se caracterizar o seu processo em função da adição de moléculas por meio de reações de fotofragmentação e abstração de hidrogênio promovidas por fotoiniciadores e co-iniciadores apresentam (BRANDRUP *et al.*, 1999; JASTY, 1999; MATYJASZEWSKI e DAVIS, 2002; FOUASSIER, J. P. *et al.*, 2003; ODIAN, 2004; KRICHELDORF *et al.*, 2005).

As principais fases deste processo de polimerização podem ser divididas em iniciação, propagação, transferência e terminação. Na fase de iniciação, é evidenciada a geração de espécies ativas provenientes do iniciador, enquanto na propagação, a quebra da dupla ligação dos monômeros ou oligômeros. Adicionalmente, na fase de transferência são acrescentadas moléculas às cadeias poliméricas até a inibição das espécies ativas (fase de terminação), como pode ser observada na Figura 3.23 (BRANDRUP *et al.*, 1999; ANDREAJEWSKA, 2001; MATYJASZEWSKI e DAVIS, 2002; FOUASSIER, J. P. *et al.*, 2003; ODIAN, 2004; KRICHELDORF *et al.*, 2005)

Figura 3.23 – Representação esquemática do processo de fotopolimerização radicalar

Nesta Figura, pode-se observar que o fotoiniciador (PI) é o excitado pela ação da luz gerando uma espécie ativa (PI^*), que, por sua vez, pode iniciar diversas reações. No caso de fotoiniciadores do tipo I, ocorre a fotofragmentação deste iniciador, gerando radicais livres (R_1° , R_2°). Estes, por sua vez, quebram as duplas ligações dos monômeros e oligômeros, iniciando o processo de polimerização (BRANDRUP *et al.*, 1999; JASTY, 1999; MATYJASZEWSKI e DAVIS, 2002; FOUASSIER, J. P. *et al.*, 2003; ODIAN, 2004; KRICHELDORF *et al.*, 2005).

Já para o caso dos fotoiniciadores do tipo II, faz-se necessária a inclusão de outro componente ao sistema, o co-iniciador (AH) ou sensibilizador (S). Neste caso, podem ocorrer dois tipos de processo: a abstração de hidrogênio, que também é conhecida como redox, e a transferência de elétrons (BRANDRUP *et al.*, 1999; JASTY, 1999; MATYJASZEWSKI e DAVIS, 2002; FOUASSIER, J. P. *et al.*, 2003; ODIAN, 2004; KRICHELDORF *et al.*, 2005).

Em relação ao processo de abstração de hidrogênio (redox), a ocorrência deste processo é evidenciada quando a espécie ativa (PI^*) incorpora um hidrogênio da molécula do componente sensibilizador gerando radicais livres (PIH° , S°). A partir destes radicais, é promovida a quebra das duplas ligações do monômero ou oligômero, iniciando o processo de polimerização (BRANDRUP *et al.*, 1999; JASTY, 1999; MATYJASZEWSKI e DAVIS, 2002; FOUASSIER, J. P. *et al.*, 2003; ODIAN, 2004; KRICHELDORF *et al.*, 2005).

Em contrapartida, o processo de transferência de elétrons é promovido pela adição de um co-iniciador (AH) ao sistema. Neste caso, as espécies ativas (PI^*) incorporam o co-iniciador implicando em moléculas polares instáveis. Consequentemente, estas moléculas se dividem ocasionando radicais livres ($A^\bullet$), iniciando o processo de polimerização (BRANDRUP *et al.*, 1999; JASTY, 1999; MATYJASZEWSKI e DAVIS, 2002; FOUASSIER, J. P. *et al.*, 2003; ODIAN, 2004; KRICHELDORF *et al.*, 2005).

Outro processo que também ocorre em ambos os tipos de iniciador é a inibição do sistema (*quenching*), sendo ocasionado pela perda energética das espécies ativas que retornam ao seu estado inicial. Este processo é muitas vezes proporcionado por componentes inibidores, visto que estes absorvem a energia luminosa, fazendo com que o fotoiniciador não consiga alcançar o estado triplo de excitação (BRANDRUP *et al.*, 1999; JASTY, 1999; MATYJASZEWSKI e DAVIS, 2002; FOUASSIER, J. P. *et al.*, 2003; ODIAN, 2004; KRICHELDORF *et al.*, 2005).

Polimerização iônica

Com referência ao processo de polimerização iônica, esta é caracterizada pela forma que é ocasionada a quebra das duplas ligações. Ao contrário do processo radicalar, que promove a quebra de forma homolítica, o processo iônico realiza a quebra das duplas ligações por meio heterolítico, como é representado na Figura 3.24 (ANDREAJEWSKA, 2001; MATYJASZEWSKI e DAVIS, 2002; RODRIGUES e NEUMANN, 2003; ODIAN, 2004; KRICHELDORF *et al.*, 2005)

Figura 3.24 - Representação de tipos de quebra de ligação, onde a)heterolítica; b) dupla ligação; c)homolítica (ODIAN, 2004)

Embora a polimerização iônica proporcione velocidades de polimerização superiores às encontradas em processos radiculares, este processo ainda acarreta num controle mais difícil, assim como num baixo nível de repetibilidade. Isto é ocasionado em função da alta sensibilidade do sistema perante a presença de impurezas (ANDREAJEWSKA, 2001; ARCHER, 2001; YURTERI, S. et al., 2002; ODIAN, 2004).

Em relação à cinética deste processo, a Figura 3.25 apresenta uma representação das reações e etapas encontradas neste tipo de fotopolimerização. Nesta figura, pode ser observado que após a geração das espécies ativas (PI^*), o sensibilizador é incorporado à molécula do iniciador, implicando num elemento polar. Logo, a quebra das duplas ligações do monômero ou oligômero ocorre de forma heterogênea, iniciando, desta forma, o processo de polimerização (ANDREAJEWSKA, 2001; ARCHER, 2001; YURTERI, S. et al., 2002; ODIAN, 2004).

Figura 3.25 - Representação de fases de polimerização iônica, propagação, transferência e terminação, respectivamente

Polimerização por abertura de anel

Outro tipo de polimerização que também é amplamente utilizado é a polimerização por abertura de anéis (*ring-opening polymerization*). Entre os principais grupos funcionais utilizados neste processo, destacam-se os éteres (epoxes), cetais, amidas (lactams), ésteres (lactones), siloxanos, aminas, sulfetos e olefinas. Contudo, os mais empregados em materiais destinados à

manufatura aditiva (AM) são os éteres, apresentados na Figura 3.26. Adicionalmente, esta figura também expõe outros exemplos de grupos funcionais que proporcionam a fotopolimerização por abertura de anéis (MUKHERJEE, 1978; ANDREAJEWSKA, 2001; ARCHER, 2001; MATYJASZEWSKI e DAVIS, 2002; ODIAN, 2004; KRICHELDORF et al., 2005).

Em geral, este tipo de polimerização pode ser iniciado através dos mesmos mecanismos encontrados em processos de polimerização iônica, embora seja realizada a abertura do anel em vez da quebra das duplas ligações. Com referência aos processos de iniciação, propagação, transferência e terminação, estes podem ser observados através da ilustração apresentada na Figura 3.27 (MATYJASZEWSKI e DAVIS, 2002; ODIAN, 2004; KRICHELDORF et al., 2005).

Assim como os processos iônicos, estes tipos de polimerização apresentam taxas de polimerização superiores às taxas dos radiculares, tendo como principal material o baseado em epóxi (éter) (DECKER, C. et al., 2001).

Figura 3.26 - Exemplos de grupos funcionais de polimerização por abertura de anéis (ODIAN, 2004)

Figura 3.27 - Representação da propagação proveniente da abertura do anel epóxi (ODIAN, 2004)

3.3.3 Taxa de polimerização

Em relação à velocidade de aumento da cadeia polimérica, também chamada de taxa de polimerização, esta é uma das propriedades mais importantes do material, para aplicação em tecnologias AM (Gibson, Jacobs, Foussier, Drobny).

Através das leis fundamentais da fotoquímica (Lamber Law) Equação (3.2), pode-se definir a intensidade de luz absorvida por uma solução em um segundo, e assim o número de moléculas iniciadas por segundo, conforme é apresentado na Equação (3.1). A partir destas definições pode-se encontrar a taxa de iniciação da polimerização induzida por luz (MUKHERJEE, 1978; COYLE, 1986; MEZAKI e MA, 1997; MATYJASZEWSKI e DAVIS, 2002; RODRIGUES e NEUMANN, 2003; ODIAN, 2004)

$$R_i = 2 \cdot \phi \cdot I_a \quad (3.1)$$

$$I_a' = I_0 \cdot (1 - 10^{-\epsilon [C] l}) \quad (3.2)$$

Nestas equações, R_i representa a taxa de iniciação, enquanto I_a a intensidade de luz absorvida por mol em 1 segundo. Já ϕ representa o número de moléculas excitadas por fóton absorvido, sendo este valor igual a 1 para fontes extensas de luz e 2 para lasers. Adicionalmente, $[C]$ é a concentração de fotoiniciador, com unidade $\frac{g}{mol}$ e l é a espessura de camada, em centímetros (MUKHERJEE, 1978; COYLE, 1986; MEZAKI e MA, 1997; MATYJASZEWSKI e DAVIS, 2002; RODRIGUES e NEUMANN, 2003; ODIAN, 2004).

Nestas fórmulas, I_a' e I_0 , são intensidades baseadas em área (com unidade $mol/(cm^2.s)$), enquanto I_a , Equações (3.1) e (3.3), apresenta a intensidade baseada no volume (com unidade $mol/(cm^2.s)$ ou $mol/(L.s)$). Outra variável encontrada neste processo é o coeficiente de extinção (ε), que é um coeficiente baseado na absorção de fótons proporcionada pelo iniciador, Equação (3.4) (MUKHERJEE, 1978; COYLE, 1986; MEZAKI e MA, 1997; MATYJASZEWSKI e DAVIS, 2002; RODRIGUES e NEUMANN, 2003; ODIAN, 2004).

$$I_a' = \frac{dI_a'}{dl} = \alpha \cdot [C] \cdot I_0 \cdot 10^3 \cdot e^{-\alpha[C]l} \quad (3.3)$$

$$\varepsilon = \frac{\alpha}{2.303} \quad (3.4)$$

A partir destas definições, torna-se possível identificar a taxa de polimerização em função da concentração de monômero e iniciador, profundidade de penetração (espessura e camada) e intensidade luminosa, Equação (3.5) (MUKHERJEE, 1978; COYLE, 1986; MEZAKI e MA, 1997; JASTY, 1999; LEMEE et al., 1999; MATYJASZEWSKI e DAVIS, 2002; RODRIGUES e NEUMANN, 2003; ODIAN, 2004).

$$R_p = k_p \cdot [M] \cdot \left(\frac{\phi \cdot \alpha \cdot [C] \cdot I_0 \cdot 10^3 \cdot e^{-\alpha[C]l}}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.5)$$

Logo, para identificação do tempo de polimerização pode ser encontrado a partir da Equação (3.6), onde [P] é a concentração de polímero após exposição em UV.

$$\int dt = -\frac{1}{R_p} \cdot \int dM \rightarrow T = \frac{[P]}{R_p} \quad (3.6)$$

Como a maioria das fontes luminosas definirem o fluxo de luz em potência ($W = \frac{J}{s}$), a intensidade de luz ($\frac{\text{quantum}}{m^2 \cdot s}$) pode ser definida através das Equações (3.7), (3.8) e (3.9) (MUKHERJEE, 1978; COYLE, 1986; MEZAKI e MA, 1997; JASTY, 1999; LEMEE *et al.*, 1999; MATYJASZEWSKI e DAVIS, 2002; RODRIGUES e NEUMANN, 2003; ODIAN, 2004).

$$I \left[\frac{\text{einstein}}{m^2 \cdot s} \right] = 8,36 \cdot \lambda [nm] \cdot \text{Potência} [W] \quad (3.7)$$

$$I \left[\frac{\text{quanta}}{m^2 \cdot s} \right] = 5,03 \cdot 10^{24} \cdot \lambda [nm] \cdot \text{Potência} [W] \quad (3.8)$$

$$I_a = \frac{1,196 \cdot 10^8}{\lambda} \left[\frac{\text{einstein}}{m^2 \cdot s} \right] \quad (3.9)$$

Outra característica de grande importância no processo de fotopolimerização é a faixa de comprimento de onda da luz, visto que o coeficiente de extinção é dependente desta variável do processo. Adicionalmente, em função de cada iniciador ter um comportamento diferenciado em relação à absorbância luminosa, a análise da curva espectroscópica do composto se torna fundamental para a determinação do comprimento de onda mais apropriado para a fonte luminosa. Um exemplo disso é apresentado na Figura 3.28, onde a curva espectroscópica indica a

maior absorbância do iniciador no comprimento de onda 260 nm (MUKHERJEE, 1978; COYLE, 1986; MEZAKI e MA, 1997; JASTY, 1999; LEMEE *et al.*, 1999; MATYJASZEWSKI e DAVIS, 2002; RODRIGUES e NEUMANN, 2003; ODIAN, 2004).

Figura 3.28 - Espectro de absorção de IRGACURE 651, 99,9%(JASTY, 1999)

Determinação e controle de Taxa de polimerização

Em face à importância da taxa de polimerização nos processos de fotopolimerização, faz-se necessário ressaltar as metodologias de determinação e controle experimental desta propriedade. Entre as diversas formas de identificação e controle, destacam-se a gravimetria, espectroscopia, dilatométrica e a calorimetria. Contudo, variações de espectroscopia, como fotometria, permitem o monitoramento simultâneo do processo através de soluções de baixo custo (ODIAN, 2004; CUNICO e CARVALHO, 2011).

Gravimetria

A gravimetria é um método de determinação de taxa de polimerização que consiste na identificação a da variação de massa de monômero convertido em polímero através da coleta de amostras de material expostas à luz UV ao longo do tempo. Após a exposição destas amostras à radiação UV, o polímero é isolado por precipitação através de adição de um não-solvente à solução. A quantidade de polímero gerado é encontrada após secagem de alíquotas destas amostras por meio de filtragem. Adicionalmente, cabe salientar que apesar desta técnica ser uma das mais utilizadas em pesquisas em função da facilidade encontrada (DROBNY, 2010) na realização do ensaio, o tempo de aquisição dos dados costumam ser altos (MUKHERJEE, 1978; MATYJASZEWSKI e DAVIS, 2002; RODRIGUES e NEUMANN, 2003; ODIAN, 2004; SPERLING, 2006).

Espectroscopia

Outro método de levantamento da velocidade de polimerização é realizado por meio de análises espectroscópicas. Este método é baseado no monitoramento do aparecimento de polímero ou desaparecimento de monômero através de infravermelho (IR), UV ou ressonância magnética nuclear (RMN), entre outras espectrometrias. Um exemplo disso é o escaneamento do desaparecimento de duplas ligações em um período de tempo, no caso de polímeros vinílicos (MUKHERJEE, 1978; MATYJASZEWSKI e DAVIS, 2002; JUNIOR et al., 2003; LEE et al., 2003; MIYASAKA et al., 2003; RODRIGUES e NEUMANN, 2003; ODIAN, 2004; SPERLING, 2006).

Apesar da grande difusão deste método, assim como da precisão proporcionada, são requeridos custos elevados para a implementação desta técnica. Outro fator também relevante é que o emprego deste método não pode ser realizado simultaneamente ao processo (*in loco*), implicando na coleta de amostras para a análise do material (CUNICO e CARVALHO, 2011).

Fotometria

Com relação à metodologia de determinação de taxa de polimerização e conversão baseada em análise fotométrica, esta tem seu princípio de funcionamento similar ao de métodos espectroscópicos. Porém sua forma de aquisição de dados tem custo baixo e proporciona monitoramento de conversão em tempo real. Adicionalmente, esta técnica se diferencia conceitualmente de outras em função da faixa de comprimento de onda analisada ser fixa (CUNICO e CARVALHO, 2011).

Dilatometria/Calorimetria

Outros dois métodos também amplamente utilizados, tanto sozinhos quanto em conjunto com outros métodos, como espectrometria, são a dilatometria, onde é observada a dilatação da solução enquanto está polimerizando, e a calorimetria, que relaciona a energia emanada pela solução em um período estipulado com a concentração de polímero formada (MUKHERJEE, 1978; MATYJASZEWSKI e DAVIS, 2002; RODRIGUES e NEUMANN, 2003; ODIAN, 2004; SPERLING, 2006).

3.3.4 Fornecimento

Com referência às companhias envolvidas com a comercialização de produtos utilizados em processos de fotopolimerização, as Tabela 3.6, Tabela 3.7 e Tabela 3.8 apresentam algumas empresas envolvidas no processo de fabricação e fornecimento de matéria-prima.

Tabela 3.6 - Relação de fabricantes de monômeros e oligômeros (RADTECH, 2008)

Monômero/oligômero									
Empresa	Basf ag	Cognis france	Hang cheung petrochemical limited	Igm resins bv	Jobachem gmbh	Lambson group ltd	Mirage inks ltd	Rahn ag	Sartomer europe
Pais	Alemanha	França	China	Holanda	Alemanha	Inglaterra	Inglaterra	Suécia	Itália

Tabela 3.7 - Relação de fabricantes de aditivos (RADTECH, 2008)

Aditivos									
Empresas	Byk-chemie	Ciba spec. Chemicals	Cognis france	Degussa ag tego coating	Grace gmbh	Hang cheung petrochemical limited	Kromachem ltd	Lambson group ltd	Mirage inks ltd
Pais	Alemanha	Holanda	França	Alemanha	Alemanha	China	Inglaterra	Inglaterra	Inglaterra

Além destas empresas citadas existem companhias que, embora não sejam especializadas em fotopolimerização, são fabricantes de produtos químicos, e conseqüentemente fornecedores de compostos utilizados em fotopolimerização.

Tabela 3.8 - Relação de fabricantes de fotoiniciadores para polimerização (RADTECH, 2008)

Fotoiniciador							
Empresa	Pais	Empresa	Pais	Empresa	Pais	Empresa	Pais
Akzo Nobel	Dinamarca	Lambson group ltd	Inglaterra	Jobachem gmbh	Alemanha	Ciba specialités chimiques sa	França
Basf ag	Alemanha	Rahn ag	Suécia	Lamberti spa	Itália	Ciba spec. Chemicals	Brasil
Dow europe gmbh	Suécia	Shinyoung rad. Chem. Ltd.	Coréia	Lamberti spa	Itália	Prod.chim.auxil.et synthèse	França
Igm resins bv	Holanda	Akzo nobel	Dinamarca	Lamberti spa	Itália	Ciba spec. Chemicals	Holanda
Jobachem gmbh	Alemanha	Ciba spec. Chemicals	Itália	Lambson group ltd	Inglaterra	Lambson group ltd	Inglaterra

3.4 Adesividade

A adesividade é um processo de união entre materiais onde um adesivo é posto em contato com superfícies aderentes (substrato) a fim de produzir a ligação entre os mesmo após solidificação do material adesivo (LIGHT e KWUN, 1989; VESELOVSKIĬ e KESTEL'MAN, 2002; PIZZI e MITTAL, 2003; MUELLER, 2004; PACKHAM, 2005; HUDGIN, 2006; BANEIA e DA SILVA, 2009).

Entre as diversas aplicações de adesivos, destacam-se as juntas adesivas, visto que esta proporciona baixo peso, custo de fabricação reduzido e melhora na tolerância a danos (LIGHT e KWUN, 1989; VESELOVSKIĬ e KESTEL'MAN, 2002; PIZZI e MITTAL, 2003; MUELLER, 2004; PACKHAM, 2005; HUDGIN, 2006; BANEIA e DA SILVA, 2009).

Em relação às principais etapas do processo de adesividade, podem ser listados: preparação superficial de substratos, aplicação de adesivo, união entre substratos e solidificação (cura) de material adesivo (LIGHT e KWUN, 1989; VESELOVSKIĬ e KESTEL'MAN, 2002; PIZZI e MITTAL, 2003; MUELLER, 2004; PACKHAM, 2005; HUDGIN, 2006; BANEIA e DA SILVA, 2009).

Com relação aos tipos de mecanismos promotores de aderência, estes podem ser classificados conforme a forma de solidificação do material adesivo, como por exemplo: não-poliméricos ou diretos (adesivo não está polimerizado) e poliméricos ou indiretos (adesivo já está polimerizado). Entre os processos não poliméricos (diretos), podem-se listar os emolsivos, térmocuráveis e os curáveis por radiação (Luz UV e Feixe de Electrons). Por outro lado, os processos poliméricos (indiretos) se restringem a polímeros termoplásticos (LIGHT e KWUN, 1989; VESELOVSKIĬ e KESTEL'MAN, 2002; PIZZI e MITTAL, 2003; MUELLER, 2004; PACKHAM, 2005; HUDGIN, 2006; BANEIA e DA SILVA, 2009).

Adicionalmente, os principais processos promotores de aderência entre superfícies podem ser referenciados como: interamarração mecânica; difusão e adsorção (LIGHT e KWUN, 1989; VESELOVSKIĬ e KESTEL'MAN, 2002; PIZZI e MITTAL, 2003; MUELLER, 2004; PACKHAM, 2005; HUDGIN, 2006; BANEIA e DA SILVA, 2009).

A interamarração mecânica consiste na solidificação de material que penetra em irregularidades e porosidades, proporcionando, desta forma, a força de ligação entre as superfícies. Já o processo de difusão é caracterizado pela solubilização de ambos os materiais da junta adesiva (substrato e adesivo), proporcionando a mobilidade mutua de macromoléculas ao longo da junta (LIGHT e KWUN, 1989; VESELOVSKIĬ e KESTEL'MAN, 2002; PIZZI e MITTAL, 2003; MUELLER, 2004; PACKHAM, 2005; HUDGIN, 2006; BANEJA e DA SILVA, 2009).

Com referência ao processo de adsorção, a força de atração entre camadas é proporcionado por ação de átomos entre as duas superfícies gerando ligações de Van Der Waals. Estas ligações são atribuídas basicamente à força de dispersão e força polar, sendo induzidas por ação do material adesivo (LIGHT e KWUN, 1989; VESELOVSKIĬ e KESTEL'MAN, 2002; PIZZI e MITTAL, 2003; MUELLER, 2004; PACKHAM, 2005; HUDGIN, 2006; BANEJA e DA SILVA, 2009).

Outro aspecto que também é relevante no desenvolvimento de materiais adesivos é o modo de falha da junta adesiva. Através desta característica, é possível identificar a qualidade da união, sendo caracterizados sete tipos de modos de falha: falha adesiva, falha coesiva, falha coesiva e camada fina; falha substrato, falha leve de substrato; falha de rompimento de haste, e falha mista. Adicionalmente, estes modos de falha, ilustrados na Figura 3.29, nos permitem mensurar a eficácia da adesividade entre adesivo e substrato, assim como a fragilização do substrato.

Figura 3.29 – Representação de modos de falha de justas adesivas (ASTM, 2002)

3.5 Sistema de Deposição

Entre os principais sistemas de deposição de líquidos, destacam-se os sistemas com bico único, os sistemas de múltiplos bicos e os sistemas de deposição por área. No caso de sistemas de bico único, a deposição é realizada, em geral, de forma contínua, sendo forçado o movimento do fluido através de um orifício (bico de deposição) (PRINZ *et al.*, 1997; VOZZI *et al.*, 2002; BATCHELDER, 2008).

Já no caso de sistemas com múltiplos bicos, os sistemas mais expressivos atualmente são os cabeçotes jato de tinta, cujo princípio funcional consiste deposição de fluido através da formação de gotas, podendo depositar até a magnitude de 60 milhões de gotas por segundo (KIPPHAN, 2001; KLANG, J. e BALCERSKI, J., 2002; LINDQVIST *et al.*, 2003; NAOMI LUFT, 2005; DONG, 2006; OHTA e ROSEN, 2006; BLAYO, 2007).

De forma geral, os sistemas de deposição por área, ou por contato, se baseiam na transferência de material, resina ou tinta aderida ou obstruída por superfície de matriz para substrato (KIPPHAN, 2001; KIRWAN, 2005; TRACTON, 2005; OHTA e ROSEN, 2006; BLAYO, 2007).

3.5.1 Sistema com bico único

Atualmente, as concepções de sistema com bico único mais utilizadas são caracterizadas por apresentar como elementos fundamentais, reservatório, orifício (bico de deposição) e atuador. Sendo que as principais variações de atuadores são: atuadores lineares (sendo utilizados fusos ou cremalheiras), ar comprimido, pressurização de fluido (spray ou aerosol) (WESTON, 1993; PRINZ *et al.*, 1997; VOZZI *et al.*, 2002; SCHMIDT, 2004; BURWASH *et al.*, 2006; STRONG *et al.*, 2007; BATCHELDER, 2008).

Na Figura 3.30, esta concepção de sistema de deposição é exemplificada, sendo apresentadas concepções de (a) dispenser de adesivo ou resina e (b) sistema de deposição de processo alemão de AM MJS (Multiphase Jet Solidification) (PRINZ *et al.*, 1997) .

Figura 3.30 – Representação de sistema de deposição de bico único com (a) ar comprimido (STRONG *et al.*, 2007) e (b) atuador linear (PRINZ *et al.*, 1997)

Entre as vantagens proporcionadas por estes sistemas de deposição, estão: baixa restrição quanto a viscosidade de fluido, alta resistência à corrosão, e fácil implementação.

Com relação ao acionamento destes sistemas, ambos necessitam de controle de vazão, contudo o sistema que utiliza ar comprimido tende a proporcionar uma deposição mais contínua.

3.5.2 Sistema com múltiplos bicos

Apesar das diversas concepções de sistemas de deposição com múltiplos bicos, atualmente os que são utilizados mais amplamente são os cabeçotes jato de tinta (KLANG, J. e BALCERSKI, J., 2002; LINDQVIST *et al.*, 2003; DONG, 2006; OHTA e ROSEN, 2006).

Ao contrário dos sistemas de deposição apresentados anteriormente, estes sistemas se baseiam na deposição de fluido através de gotas, exigindo, em muitos casos, que o fluido (tinta) tenha propriedades químicas e mecânicas especiais (KLANG, J. e BALCERSKI, J., 2002; LINDQVIST *et al.*, 2003; DONG, 2006; OHTA e ROSEN, 2006).

Tipos de Cabeçotes jato de tinta

Em contraste com a grande variedade de cabeçotes jato de tinta, estes sistemas podem ser classificados em processos contínuos (continuous inkjet -CIJ) e deposição por demanda (*drop-on-demand* – DOD) (KLANG, J. e BALCERSKI, J., 2002; LINDQVIST *et al.*, 2003; DONG, 2006; OHTA e ROSEN, 2006).

Com relação aos cabeçotes CIJ, estes são marcados pela geração contínua de gotas, que são selecionadas através de alteração de campo magnético. Uma ilustração deste tipo de sistema é apresentado na Figura 3.31, onde é exposto um

esquemático do conceito deste tipo de cabeçote (KLANG, J. e BALCERSKI, J., 2002; LINDQVIST *et al.*, 2003; DONG, 2006; OHTA e ROSEN, 2006; BLAYO, 2007).

Cabe ressaltar que o funcionamento deste sistema necessita que o material a ser depositado apresente propriedades condutivas, visto que as paletas de deflexão, encontradas no bico, alteram a direção das gotas, que são impulsionadas para um reservatório ou para fora do cabeçote (KLANG, J. e BALCERSKI, J., 2002; LINDQVIST *et al.*, 2003; DONG, 2006; OHTA e ROSEN, 2006; BLAYO, 2007).

Nesta figura, é também apresentado um esquemático de funcionamento de sistemas DOD, sendo que, neste caso, as gotas são geradas de forma seletiva, conforme a necessidade (KLANG, J. e BALCERSKI, J., 2002; LINDQVIST *et al.*, 2003; DONG, 2006; OHTA e ROSEN, 2006; BLAYO, 2007).

Figura 3.31 – Representação de sistema de deposição jato de tinta (a) contínuo (CIJ) e (b) deposição por demanda (DOD) (GIBSON *et al.*, 2010)

Adicionalmente, os sistemas DOD podem ser subdivididos conforme o mecanismo de formação das gotas de aproximadamente 1pL, como: atuador Térmico (*Thermal bubble Jet – TIJ*), atuadores piezoelétricos, atuadores eletro-

estáticos e sistemas microeletro-mecânicos (*Microelectromechanical Systems* - MEMS. Pode ser observada na Figura 3.32, uma relação dos principais fornecedores destes sistemas, assim como a classificação destes.

Figura 3.32 – Esquema de tipos de cabeçotes jato de tinta e seus principais fornecedores (MAGDASSI, 2009)

Tinta para cabeçote Jato de Tinta

Em relação aos tipos de tinta para sistemas jato de tinta, estes podem ser divididos em: Solúveis ou pigmentadas; Solventes ou a base de água; tintas termofundidas (*hot-melt inks*) e tintas UV (JONSSON *et al.*, 1996; KLANG, J. e BALCERSKI, J., 2002; KLANG, J. A. e BALCERSKI, J. S., 2002; LINDQVIST *et al.*, 2003; DONG, 2006; DEVONALD, 2006 ; BEY-QUESLATI *et al.*, 2008; MAGDASSI, 2009).

As tintas Solúveis ou pigmentadas são tintas normalmente utilizadas em sistemas CIJ, tendo seu princípio funcional na secagem por evaporação e infiltração. Já as tintas a base de água, além de apresentar o mesmo princípio funcional, esta apresenta baixos níveis de viscosidade variando entre 2 e 8 cP. Adicionalmente, pode-se dizer que as tintas a base de água foram introduzidas para atender basicamente o mercado de escritório, sendo utilizadas em tecnologias TIJ e DOD (JONSSON *et al.*, 1996; KLANG, J. e BALCERSKI, J., 2002; KLANG, J. A. e

BALCERSKI, J. S., 2002; LINDQVIST *et al.*, 2003; DONG, 2006; DEVONALD, 2006 ; BEY-OUESLATI *et al.*, 2008; MAGDASSI, 2009).

Com relação às tintas termofundidas, esta são depositadas de forma a sua fluidez aumentar em função de aumento de temperatura, sendo solidificadas as gotas através da perda energética em função da temperatura ambiente (JONSSON *et al.*, 1996; KLANG, J. e BALCERSKI, J., 2002; KLANG, J. A. e BALCERSKI, J. S., 2002; LINDQVIST *et al.*, 2003; DONG, 2006; DEVONALD, 2006 ; BLAYO, 2007; BEY-OUESLATI *et al.*, 2008; MAGDASSI, 2009).

Por fim, as tintas UV ou fotocuráveis são tintas que apresentam características peculiares, como a sua cura ou solidificação por meio de incidência de Luz UV sobre a amostra (JONSSON *et al.*, 1996; KLANG, J. e BALCERSKI, J., 2002; KLANG, J. A. e BALCERSKI, J. S., 2002; LINDQVIST *et al.*, 2003; DONG, 2006; DEVONALD, 2006 ; BEY-OUESLATI *et al.*, 2008; MAGDASSI, 2009).

Em face à necessidade de utilização de cabeçotes jato de tinta para deposição de materiais fotopoliméricos no estado líquido, buscou-se identificar as principais restrições dos diferentes tipos de sistemas, como é apresentado na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 – Relação de principais requisitos para tinta e cabeçotes jato de tinta (LINDQVIST *et al.*, 2003)

Propriedades de tinta	CIJ Binario	CIJ multideflexão	DOD Piezo	Valve jet	TIJ
Aplicação	A;S	A;S	A;S;HM;UV	A;S	A;S
Viscosidade (cP)	~1,5	3-8	8-12	<2	~1,5
Tensão superficial (mN/m)	>35	25-40	>32	>24	>35
Tamanho max de partícula (µm)	1	3	1	5	0,2
condutividade (µSiemens)	>500	>1000	desnecessário		
Nível de Sais Clorídicos (ppm)	<100	<100	<10	<100	<100

A- Base de Água; S- Solventes; UV- Tintas UV; HM - Termofundidas (*hot-melt inks*)

3.5.3 Sistema de deposição por área

Entre as formas mais comuns de sistemas de deposição por área, destacam-se a litografia (*offset*), a serigrafia, a flexografia, a rotogravura (tampografia). Estes processos de impressão basicamente consistem na deposição de tinta/material em substrato de forma a transmitir geometria previamente determinada (informação) com repetibilidade (KIPPHAN, 2001; KLANG, J. e BALCERSKI, J., 2002; LINDQVIST *et al.*, 2003; NAOMI LUFT, 2005; DONG, 2006; OHTA e ROSEN, 2006; BLAYO, 2007).

De forma geral, estes processos são considerados processos convencionais de impressão podem ser classificados pela existência de matriz de deposição, também conhecida como “*master*”. Contudo, todos estes depositam material líquido em substrato (KIPPHAN, 2001; KLANG, J. e BALCERSKI, J., 2002; LINDQVIST *et al.*, 2003; NAOMI LUFT, 2005; DONG, 2006; OHTA e ROSEN, 2006; BLAYO, 2007).

Na Figura 3.33, é apresentada uma relação dos quatro principais processos de impressão baseados em matriz de impressão: Flexografia (*letterpress*), rotogravura, litografia (*offset*) e serigrafia.

Figura 3.33 – Classificação de principais tipos de impressão por matriz, elaborado a partir de (KIPPHAN, 2001; BLAYO, 2007)

Litografia (Offset)

O processo de litografia, também conhecido como *offset* é um tipo de impressão planográfica. Ou seja, não há recessos, ressaltos ou clichês para formação de geometria/informação (KIPPHAN, 2001; BLAYO, 2007).

Assim, para a delimitação de região de impressão, é necessário que sejam definidos alguns elementos básicos deste processo para melhor compreensão da essência do processo (Figura 3.34): elementos de impressão, elementos de não-impressão, sistema de tintagem, e sistema de ancoragem (KIPPHAN, 2001; BLAYO, 2007).

O sistema de tintagem proporciona o transporte e dosagem da tinta/material para o cilindro de chapa, onde a tinta se deposita em regiões de impressão. Adicionalmente o sistema de ancoragem proporciona em paralelo a transporte de uma solução de ancoramento nas regiões de não-impressão devido ao caráter hidrofílico destas regiões (KIPPHAN, 2001; BLAYO, 2007).

Após a deposição de material de ancoragem e tinta no cilindro de chapa, é depositada tinta no cilindro de cobertura que realizará a impregnação no substrato (KIPPHAN, 2001; BLAYO, 2007).

Figura 3.34 –Esquemático de funcionamento de processo de litografia, baseado em (KIPPHAN, 2001; BLAYO, 2007)

Rotogravura (Tampografia)

No caso da rotogravura, o processo de deposição de tinta/material para o substrato é proporcionado pela transferência de material acumulado nos rebaixos existentes no cilindro de rotogravura (KIPPHAN, 2001; BLAYO, 2007).

De forma básica, o processo de rotogravura consiste em três etapas: imersão do cilindro de rotogravura em reservatório de tinta ou material, remoção do excesso de material através de lâmina, transferência de material para substrato. Na Figura 3.35, além de serem ilustradas estas etapas, são também expostos os tipos de rebaixos utilizados para transporte e delimitação do material para o substrato. Neste caso, o volume de material a ser depositado é determinado pela profundidade e área dos rebaixos (KIPPHAN, 2001; BLAYO, 2007).

Figura 3.35 –Esquemático de funcionamento de processo de rotogravura direta, baseado em (KIPPHAN, 2001; BLAYO, 2007)

Outro caso específico de rotogravura (indireta) é a tampografia. Este processo é caracterizado pela utilização de carimbos semelhantes a almofadas que coletam a tinta/material contida em matriz transferindo e depositando em substrato ou superfície desejada. Este processo pode ser observado na Figura 3.36, onde é apresentado um esquemático de funcionamento de sistema de tampografia (KIPPHAN, 2001; BLAYO, 2007).

Figura 3.36 –Esquemático de funcionamento de processo de tampografia, baseado em (KIPPHAN, 2001; BLAYO, 2007)

Serigrafia

A serigrafia é um processo de impressão que se baseia na deposição de tinta/material em substrato através de orifícios da matriz de impressão, também conhecida como clichê. Neste processo, a tinta é previamente depositada sobre posição determinada do clichê, enquanto uma lâmina espalha a tinta sobre o clichê e transfere a tinta para substrato (KIPPHAN, 2001; BLAYO, 2007).

Os principais tipos deste processo podem ser classificados por meio do tipo de placa de base e tela. Desta forma, podendo ser: a) plano-plano (*flat-to-flat*); b) plano-redondo (*flat-to-round*); c) redondo-redondo (*round-to-round*) ou d) impressão de corpo (*body printing*) (KIPPHAN, 2001; BLAYO, 2007). Um esquemático destes processos é apresentada na Figura 3.37.

Figura 3.37 –Esquemático de funcionamento de processos de serigrafia:a) plano-plano(*flat-to-flat*); b) plano-redondo (*flat-to-round*); c) redondo-redondo (*round-to-round*); d) impressão de corpo (*body printing*) baseado em (KIPPHAN, 2001; BLAYO, 2007)

Flexografia

Ao contrario de processo de rotogravura, o processo de impressão por flexografia tem como forma de transferência e deposição de tinta/material ressaltos. Esta característica pode ser vista na Figura 3.38, onde é apresentado um esquemático simplificado de funcionamento deste processo (KIPPHAN, 2001; BLAYO, 2007).

Basicamente, as principais etapas da flexografia são transferência de tinta do reservatório para cilindro chapa e deposição da tinta do cilindro chapa para substrato (KIPPHAN, 2001; BLAYO, 2007).

Para a transferência da tinta para o cilindro chapa, um sistema de tintagem constituído por reservatório de tinta e unidade de rolos de tintagem transfere a

tinta/material para chapa de impressão. Esta chapa de impressão é localizada no cilindro de chapa e contém ressaltos que delimitam a forma das geometrias/informações a serem depositadas em substrato. Em seguida, a tinta aderida na chapa de impressão é depositada no substrato, que é pressionado contra o cilindro de chapa (KIPPHAN, 2001; BLAYO, 2007).

Figura 3.38 –Esquemático de funcionamento de processo de flexografia, baseado em (KIPPHAN, 2001; BLAYO, 2007)

3.6 Máquinas de precisão

Em função da importância do desenvolvimento de sistema de posicionamento para este projeto, as principais características encontradas em projetos de máquinas ferramenta e máquinas de precisão são expostas nesta seção.

Além dos conceitos essenciais de sistemas de posicionamento, são também abordados, nesta seção, sistemas de controle e estimativa de erros.

3.6.1 Precisão, resolução e repetibilidade

Entre os conceitos fundamentais de projetos de equipamentos de precisão, encontram-se a precisão, a repetibilidade e a resolução. Estes conceitos podem ser

observados graficamente na Figura 3.39, onde a precisão é definida como a diferença entre a posição calculada e a posição real encontrada na ponta da ferramenta (BERG, 1965; SLOCUM, 1992; HALE, 1999; DORNFELD e LEE, 2007; TAN *et al.*, 2008; VENKATESH e IZMAN, 2008).

Por outro lado, a repetibilidade (precisão) é determinada pelo erro (desvio padrão) entre posições reais da ferramenta ao longo de um numero consecutivo de tentativas do equipamento voltar para a mesma posição. Este conceito é também ilustrado graficamente na Figura 3.39, sendo marcada pelo raio da circunferência circunscrita aos pontos gerados por cada tentativa (BERG, 1965; SLOCUM, 1992; HALE, 1999; DORNFELD e LEE, 2007; TAN *et al.*, 2008; VENKATESH e IZMAN, 2008).

Adicionalmente, cabe ressaltar que um dos maiores fatores que colaboram para este erro é a folga axial dos fusos (*lead screw backlash*), sendo evidenciada através da mudança do sentido de deslocamento (BERG, 1965; SLOCUM, 1992; HALE, 1999; DORNFELD e LEE, 2007; TAN *et al.*, 2008; VENKATESH e IZMAN, 2008).

Já a resolução é marcada por ser o deslocamento mínimo proporcionado pelo equipamento de forma controlada. Em geral, considera-se como requisito de projeto que a resolução seja 10 vezes superior à precisão esperada no projeto. Logo, para equipamentos com precisão de 100 μ m, por exemplo, a resolução adequada para promover tal valor seria de 10 μ m (BERG, 1965; SLOCUM, 1992; HALE, 1999; DORNFELD e LEE, 2007; TAN *et al.*, 2008; VENKATESH e IZMAN, 2008).

Figura 3.39 – Representação de conceitos de precisão, repetibilidade e resolução (SLOCUM, 1992)

3.6.2 Layout de equipamentos

Entre os principais conceitos de equipamentos de posicionamento abordados neste estudo, destacam-se os cartesianos baseados em deslocamento linear em 3 direções (3 eixos). Isto se deve em função do conceito fundamental de processo de fabricação aditiva (AM) ser atendido com equipamentos 2½ eixos, contudo, podendo ser estendido à 3 eixos.

Logo, pode-se listar as principais concepções de máquinas ferramentas com deslocamento em 3 eixos conforme a disposição de seus elementos básicos: mesa eixos, cabeçote de ferramenta. Na Tabela 3.10 são apresentadas as principais concepções utilizadas para máquinas ferramentas.

Adicionalmente, destaca-se, entre estas, a concepção de mesa móvel vertical, pois esta é amplamente empregada para tecnologias AM, como em tecnologias FDM, 3DP, SLS e LOM (SACHS *et al.*, 1989; BEAMAN e DECKARD, 1990; PRINZ *et al.*, 1997; MORITA e SUGIYAMA, 2000; CRUMP *et al.*, 2009).

Tabela 3.10 – Levantamento de principais concepções de equipamentos de posicionamento cartesianos com 3 eixos

fixed table - Cantlever arm	moving Bridge	column-type	moving ram horizontal arm
moving table horizontal,	Gantry-type	Ring bridge	Moving table vertical

3.6.3 Estimativa de erros – “Error Budgeting”

Com referência à estimativa de erros, deve-se ressaltar a sua importância, visto que a determinação de custos, processos de fabricação, tolerância de componentes e precisão final do equipamento pode ser realizada através de uma análise, ainda em fases iniciais do projeto. Adicionalmente, esta técnica permite a identificação de erros de equipamentos já finalizados, e consequentemente possibilitando a compensação destes erros por meio de software (BERG, 1965; SLOCUM, 1992; HALE, 1999; RAMESH *et al.*, 2000; TONG *et al.*, 2003; TONG *et al.*, 2004; DORNFELD e LEE, 2007; TAN *et al.*, 2008; TONG *et al.*, 2008; VENKATESH e IZMAN, 2008).

Para a determinação do modelo matemático dos erros do equipamento, são utilizadas matrizes de transformação homogênea (*Homogeneous Transformation Matrix - HTM*) de cada um dos eixos ou montagens principais, conforme Equação (3.10) (BERG, 1965; SLOCUM, 1992; HALE, 1999; RAMESH *et al.*, 2000;

TONG *et al.*, 2003; TONG *et al.*, 2004; DORNFELD e LEE, 2007; TAN *et al.*, 2008; TONG *et al.*, 2008; VENKATESH e IZMAN, 2008).

$${}^aHTM_b = \begin{bmatrix} O_{ix} & O_{iy} & O_{iz} & dx \\ O_{jx} & O_{jy} & O_{jz} & dy \\ O_{kx} & O_{ky} & O_{kz} & dz \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \theta_y + \cos \theta_z & -\sin \theta_z & \sin \theta_y & dx \\ \sin \theta_z & \cos \theta_x + \cos \theta_z & -\sin \theta_x & dy \\ -\sin \theta_y & \sin \theta_x & \cos \theta_x + \cos \theta_y & dz \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.10)$$

Nesta equação, dx, dy e dz são as coordenadas de deslocamento do eixo de referência para o novo eixo, enquanto O_{ix} , O_{iy} , O_{iz} , O_{jx} , O_{jy} , O_{jz} , O_{kx} , O_{ky} e O_{kz} são decomposições das direções conforme cosenos entre os vetores unitários i, j, k. Adicionalmente, esta decomposição pode ser ilustrada em função do deslocamento angular nas direções x, y, z (θ_x – rolagem (*roll*), θ_y – arfagem (*pitch*) e θ_z – guinada (*yaw*)) (BERG, 1965; SLOCUM, 1992; HALE, 1999; DORNFELD e LEE, 2007; TAN *et al.*, 2008; VENKATESH e IZMAN, 2008).

Adicionalmente, para cada conjunto ou eixo, são incluídos individualmente os erros relacionados aos mesmos, implicando na determinação do erro final entre o sistema de coordenadas de referência e o sistema de coordenadas da ferramenta. As Equações (3.11) e (3.12) apresentam a inclusão do erro para cada eixo, assim como HTM geral do equipamento. Através desta HTM, torna-se possível identificar o erro final entre o ponto de referência (*workpiece*) e ferramenta (BERG, 1965; SLOCUM, 1992; HALE, 1999; DORNFELD e LEE, 2007; TAN *et al.*, 2008; VENKATESH e IZMAN, 2008).

$${}^aT_{b_{error}} = {}^aT_b \cdot {}^aE_b = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & X \\ 0 & 1 & 0 & Y \\ 0 & 0 & 1 & Z \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & -\varepsilon_z & \varepsilon_y & \delta x \\ \varepsilon_z & 1 & -\varepsilon_x & \delta y \\ -\varepsilon_y & \varepsilon_x & 1 & \delta z \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & -\varepsilon_z & \varepsilon_y & X + \delta x \\ \varepsilon_z & 1 & -\varepsilon_x & Y + \delta y \\ -\varepsilon_y & \varepsilon_x & 1 & Z + \delta z \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.11)$$

Sendo, X,Y,Z posições de deslocamento entre eixos; ε_x , ε_y e ε_z erros angulares e δx , δy e δz erros lineares nos sentidos x, y, z, respectivamente.

$${}^R T_{z_{error}} = {}^T T_{x_{error}} \cdot {}^y T_{y_{error}} \cdot {}^z T_{z_{error}} \quad (3.12)$$

Entre as diversas fontes de erro encontradas em sistemas de posicionamento, pode-se dividir os tipos de erro em erros sistêmicos, aleatórios e de histerese. Contudo, as principais fontes de erros determinadas na fase de projeto mecânico são sistêmicas, como por exemplo (BERG, 1965; SLOCUM, 1992; HALE, 1999; RAMESH *et al.*, 2000; TONG *et al.*, 2003; TONG *et al.*, 2004; DORNFELD e LEE, 2007; TAN *et al.*, 2008; TONG *et al.*, 2008; VENKATESH e IZMAN, 2008):

- Errors mecânicos Quasi-estáticos
 - Erros Geometricos
 - Erros Cinemáticos
 - Erros induzidos por forças externas
 - Erros causados por força gravitacional
 - Erros causados por aceleração dos eixos
 - Eixos causados por forças de corte
 - Erros induzidos por esforços de montagem de equipamento
 - Erros ocasionados por expansão térmica
 - Erros ocasionados por instabilidade de material
 - Erros de instrumentação
- Errors mecânicos ocasionados por forças dinâmicas
 - Vibração estrutural
 - Fricção

Sobretudo, as fontes de erro mais relevantes para o desenvolvimento de equipamentos AM são erros geométricos, cinemáticos e os ocasionados por aceleração dos eixos. Isto se deve ao fato de sistemas AM, em sua maioria, não apresentar forças de corte, assim como baixas temperaturas (BERG, 1965;

SLOCUM, 1992; HALE, 1999; DORNFELD e LEE, 2007; TAN *et al.*, 2008; VENKATESH e IZMAN, 2008).

Em adição, erros aleatórios podem incluídos no modelo matemático através de acréscimos percentuais aos erros sistêmicos, possibilitando ajustar o modelo matemático ao real (BERG, 1965; SLOCUM, 1992; HALE, 1999; DORNFELD e LEE, 2007; TAN *et al.*, 2008; VENKATESH e IZMAN, 2008).

3.6.4 Sistema de Controle

Um dos elementos mais importantes para equipamentos de posicionamento é o sistema de controle, proporcionando o acionamento dos atuadores, monitoramento de parâmetros de processos e monitoramento do deslocamento, no caso de sistemas com malha fechada (BERG, 1965; SLOCUM, 1992; HALE, 1999; RAMESH *et al.*, 2000; TONG *et al.*, 2003; WILLIAMS, 2003; TONG *et al.*, 2004; DORNFELD e LEE, 2007; SUH *et al.*, 2008; TAN *et al.*, 2008; TONG *et al.*, 2008; VENKATESH e IZMAN, 2008).

Os principais elementos encontrados em sistema de controle de equipamentos de posicionamento são: controlador, sensores, atuadores e drives de acionamento. Contudo, o controlador a peça chave para a implementação destes sistemas, visto que este é quem realiza o processamento das interpolações e sinais provenientes dos sensores, assim como o acionamento de atuadores (BERG, 1965; SLOCUM, 1992; HALE, 1999; RAMESH *et al.*, 2000; TONG *et al.*, 2003; WILLIAMS, 2003; TONG *et al.*, 2004; DORNFELD e LEE, 2007; ALBERT, 2008; SUH *et al.*, 2008; TAN *et al.*, 2008; TONG *et al.*, 2008; VENKATESH e IZMAN, 2008).

Como pode ser observado na Figura 3.40, um sistema de controle realiza essencialmente a transmissão de instruções de posicionamento vindas do programa NC para os drives de acionamento. Adicionalmente, este sistema promove o monitoramento dos atuadores em função de ajustar posicionamento, caso necessário. Nesta figura é apresentada uma ilustração simplificada de sistema de

controle em malha fechada, sendo utilizada uma encoder linear incremental, como sensor de posicionamento, e fuso acionado por servomotor, como atuador linear.

Figura 3.40 – Representação de sistema de controle de equipamentos de posicionamento com malha fechada (SUH *et al.*, 2008)

Visto que os equipamentos de posicionamento proporcionam deslocamentos restritos a uma resolução determinada, cabe também ao controlador gerar o encadeiamento de movimentos entre os eixos de forma a gerar uma trajetória (linear, circular, curvas cônicas) de forma fiel. Este encadeiamento de movimentos é chamado de interpolação, sendo apresentados, na Figura 3.41, exemplos de interpolação linear e circular (SUH *et al.*, 2008).

Como estas interpolações, muitas vezes, demandam um tempo de processamento longo, podem ser observadas descontinuidades do movimento da trajetória. Em função disto a determinação de controladores deve prever o tipo de interpolação suportada, velocidade de processamento e memória de armazenamento de comandos (buffer) (SUH *et al.*, 2008).

Tabela 3.11 – Levantamento dos principais programas para implementação de arquitetura PC-NC

Programas	Sistema operacional	Porta de comunicação
EMC2	Linux	Paralela (LPT)
KCAM	Windows 98	Paralela (LPT)
TurboCNC	MS-DOS	Paralela (LPT)
Mach2/3	Windows XP	Paralela (LPT)
DeskCNC	Windows XP	Paralela (LPT)
CNCZeus	MS-DOS	Paralela (LPT)
Master5	Windows 98	Paralela (LPT)
DesKAM	Windows XP/MS-DOS	Paralela (LPT)
CNCPro	MS-DOS	Paralela (LPT)
USBCNC	Windows XP	USB
CNCDudez	Windows XP	USB
EMC2Arduino	Linux	Arduino-USB
ReplicatorG	Windows	Arduino-USB

Cabe também ressaltar que a determinação dos drives de acionamento é diretamente relacionada ao tipo do atuador a ser controlado. Logo, apesar dos atuadores lineares serem essencialmente mecânicos, como por exemplo, fusos, roscas e correias, o acionamento destes mecanismos é proporcionado por meio de motores elétricos. Entre os principais motores utilizados em sistemas de posicionamento, destacam-se os motores de passo, os motores de corrente contínua (CC) e os servomotores (WILLIAMS, 2003; ALBERT, 2008; SUH *et al.*, 2008).

Em relação aos motores de passo, este é o tipo de motor mais empregado em sistemas de posicionamento com malha de controle aberta, em função de seu princípio de funcionamento. Ao contrário de motores de corrente contínua (CC), que giram indeterminadamente quando energizados, o motor de passo proporciona movimentos fracionados (WILLIAMS, 2003; ALBERT, 2008; SUH *et al.*, 2008).

Conforme é ilustrado na Figura 3.42, o acionamento de motores de passo são realizados conforme a combinação de acionamentos das bobinas do estator (CONDIT e JONES, 2004; SUH *et al.*, 2008).

Figura 3.42 – Representação esquemática de acionamento de motores de passo unipolares, adaptado de (CONDIT e JONES, 2004)

No caso exemplificado nesta figura, é apresentado um motor de passo unipolar com deslocamento angular de 36° por passo. Contudo, os motores de passo são divididos em dois grupos, os unipolares, que permitem serem controlados por acionamento direto das bobinas, e os bipolares, cujo controle é realizado por meio de pontes H, presentes em drive de acionamento (DRURY e ENGINEERS, 2001; CONDIT e JONES, 2004).

Cabe também ressaltar que o acionamento de motores de passo pode ser classificado em passo cheio (*full-step mode*), meio passo (*half-step mode*), e passos fracionados ou micropassos (*microstepping mode*). Neste caso, com o auxílio de drives de acionamento, o motor de passo proporciona o deslocamento angular equivalente à fração do passo cheio. Ou seja, para um motor de 200 passos por revolução ou $1,8^\circ$ por passo, um drive que proporciona um fracionamento de $1/256$ permite ao motor realizar um deslocamento de 0.007° por passo (DRURY e ENGINEERS, 2001; CONDIT e JONES, 2004; ATHANI, 2007).

Em contraste, servomotores de rotação livre são motores de CC cujo controle é realizado por meio de sistema de malha fechada, sendo composto por drive de controle e encoder. Neste caso, o posicionamento angular do motor é determinado pelo encoder, enquanto a velocidade de rotação é controlada por meio de modulação por largura de pulso (*Pulse Width Modulating – PWM*) (DRURY e ENGINEERS, 2001; WILLIAMS, 2003; ATHANI, 2007; ALBERT, 2008; SUH *et al.*, 2008).

Já em relação aos principais sensores utilizados em sistemas de posicionamento, destacam-se os encoders, resolvers, capacitivos, indutivos e chaves fim de curso. Sobretudo, os encoders lineares tomam papel mais relevante na composição de sistemas de controle de equipamentos de posicionamento (BERG, 1965; SLOCUM, 1992; HALE, 1999; WILLIAMS, 2003; DORNFELD e LEE, 2007; ALBERT, 2008; SUH *et al.*, 2008; TAN *et al.*, 2008; VENKATESH e IZMAN, 2008).

Estes sensores são caracterizados por conversão de deslocamento de forma discreta através de transdutores óticos. A concepção deste tipo de sensor é composta por receptor ótico, emissor luminoso e obstrutor (régua linear). Neste caso, a regua linear proporciona a obstrução da luz vinda do emissor conforme distâncias pré-estabelecidas. A contagem do número de pulsos proporcionados pelo movimento do atuador linear determina o deslocamento deste. Este processo pode ser observado na Figura 3.43, onde é apresentado um esquemático de funcionamento de encoder linear absoluto (WEBSTER, 1999).

Figura 3.43 – Representação esquemática de funcionamento de encoder linear absoluto (WEBSTER, 1999)

Em relação aos sensores capacitivos, indutivos e óticos, em geral estes tem função similar as chaves de fim de curso, permitindo adicionalmente a indicação de proximidade do sensor. Contudo, estes podem ser também utilizados para determinação de distâncias, espessuras, rugosidade e opacidade, entre outras aplicações (BERG, 1965; SLOCUM, 1992; HALE, 1999; WILLIAMS, 2003; DORNFELD e LEE, 2007; ALBERT, 2008; SUH *et al.*, 2008; TAN *et al.*, 2008; VENKATESH e IZMAN, 2008).

PARTE I – DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL

4 MATERIAL E MÉTODOS

Neste Capítulo, são apresentados os principais métodos e materiais empregados para a realização das pesquisas de fundamentação. Adicionalmente, os tópicos abordados neste capítulo foram divididos em materiais e equipamentos, processo de fabricação de corpos de prova e caracterização de material.

4.1 Materiais e equipamentos

Nesta seção, são apresentados os principais materiais utilizados ao longo deste trabalho, assim como os principais equipamentos empregados para realização dos ensaios.

4.1.1 Monômero - Metil Metacrilato (MMA)

Para a composição do material foi escolhido e utilizado como monômero, o componente químico Metil Metacrilato, tendo objetivo de geração do material PMMA (Poli-Metil Metacrilato).

Este composto, cuja representação de estrutura molecular é apresentada na Figura 4.1, tem massa molecular de 100.12 e pressão de vapor de 29 mmHg (20°C). Como pode ser observado nesta figura, este monômero apresenta um grupo funcional acrilato em sua estrutura molecular (SIGMA-ALDRICH, 2008a).

Figura 4.1 – Ilustração de estrutura molecular do Monômero MMA (*Methyl Methacrylate*) (SIGMA-ALDRICH, 2008a)

Contudo, para garantir a estabilidade do material ao longo do transporte e estocagem, este composto químico apresenta 30 ppm do inibidor MEHQ (*monomethyl ether hydroquinone*) (SIGMA-ALDRICH, 2008a).

Cabe ressaltar que apesar da presença do inibidor, segundo (POLYSCIENCES, 2009), não há a necessidade de remoção do inibidor por meio de destilação para aplicações onde material pode apresentar coloração amarelada. Logo, a compensação do desempenho da cura do material pode ser realizado pelo iniciador.

4.1.2 Oligômero – TMPTA (*Trimethylolpropane triacrylate*)

Em relação ao oligômero escolhido para compor o material polimérico, foi escolhido o CN501 da Sartomer (SARTOMER, 2007; 2008). Este oligômero é também conhecido como TMPTA (*Trimethylolpropane triacrylate*), apresentando 3 grupos funcionais de acrilatos em sua estrutura molecular, como pode ser observado na Figura 4.2.

Figura 4.2 – Ilustração de estrutura molecular do oligômero CN501 ou TMPTA (Trimethylopropane triacrylate) (SIGMA-ALDRICH, 2008b)

Este composto químico, apresentando massa molecular de 296.32, promove o fenômeno de grafitação e a interamarração (*crosslinking*) entre as cadeias poliméricas em função de proporcionar o crescimento das cadeias poliméricas em 3 direções. Em função disto, este oligômero de baixa viscosidade (64000cP) proporciona rápida resposta de cura assim como altos valores de adesividade e dureza (SARTOMER, 2007; 2008; SIGMA-ALDRICH, 2008b).

Contudo, com objetivo de estabilização do composto durante armazenamento, pode ser encontrado 100ppm do inibidor MEHQ (*monomethyl ether hydroquinone*).

4.1.3 Não Solvente – Alcool Isopropílico

Entre os diversos compostos químicos que se comportam como não solventes para polímeros a base de metacrilato de metila, foi utilizado álcool isopropílico como não solvente. Este álcool, cuja ilustração da estrutura molecular é apresentada na Figura 4.3, tem massa molecular de 60.10, enquanto pressão de vapor de 33 mmHg (20 °C).

Figura 4.3 – Ilustração de estrutura molecular de álcool Isopropílico (SIGMA-ALDRICH, 2011)

4.1.4 Fotoiniciador Omirad Cureall 2500

Em relação ao iniciador utilizado para o desenvolvimento deste trabalho, foi selecionado o fotoiniciador Omirad Cureall 2500 da IGM, em função do ser alto valor de absorbância na faixa de 400nm de comprimento de onda de luz.

Este valor pode ser observado na Figura 4.4, onde é apresentada a curva espectroscópica do iniciador. Pode-se observar que para o comprimento de onda de 400nm, a absorbância proporcionada pelo componente químico é de aproximadamente 1.5 ml/gr. Em adição, este valor de absorbância é encontrada para uma concentração de iniciador de 0.1mg/ml em tolueno (IGM, 2005).

Figura 4.4 – Curva espectroscópica de fotoiniciador Omirad Cureall 2500 (IGM, 2005)

Adicionalmente, este iniciador tem massa molecular de 246, enquanto os teores percentuais para aplicação recomendados pelo fornecedor são de 1 a 3%; para tintas de pintura (camadas espessas) e de 4 a 10%, para tintas de impressão (camadas finas) (IGM, 2005).

4.1.5 Substrato Celulósico

Em relação aos materiais celulósicos estudados neste trabalho, foram utilizados 4 tipos de papel representando as principais classes de papel utilizadas comercialmente no Brasil. Entre estes tipos de papel estão: papel sulfite, papel sulfurizé, papel vegetal, papel seda.

O papel sulfite escolhido para ser estudado neste trabalho é fornecido em folhas pela empresa Internacional Paper, tendo gramatura de 75g/m^2 (INTERNATIONALPAPERS, 2011), enquanto o papel Vegetal escolhido tem

gramatura de 75g/ m² e é fornecido em folhas ou bobina pela empresa Spiral do Brasil.

Já o papel de seda, é fornecido em bobina pela empresa M. SASSO, tendo gramatura de 18g/ m², enquanto o papel sulfurizé é fornecido em folhas pela empresa Graffiti Artes, sendo a sua gramatura igual a 35g/ m².

4.1.6 Balança digital

Para realização das medições de massa, tanto para formulação do material como de outros experimentos realizados neste trabalho, foi utilizada uma balança digital de precisão igual a 1mg.

4.1.7 Lâmpada UV – Philips 9W 10/2P UNP

Ao longo deste trabalho foram utilizadas duas fontes de luz UV, sendo uma destas fontes, uma lâmpada UV de 9W de potência. Esta lâmpada (PL-S 9W 10/2P UNP) tem como seu fornecedor a empresa Philips, tendo como dimensões máximas iguais a 167.5x28x13mm (PHILIPS, 2008).

Na Figura 4.5, pode ser observado uma foto e um esquemático com as principais dimensões desta lâmpada. O comprimento de onda emitido por esta lâmpada se encontra dentro da faixa UVA, permitindo, desta forma, a exposição a esta lâmpada de forma segura (PHILIPS, 2008).

Adicionalmente, o espectro de emissividade desta lâmpada pode ser observado na Figura 4.6, onde é exposto o pico de emissividade para o comprimento de onda de 380nm (PHILIPS, 2008).

Figura 4.5 – Foto e esquemático dimensional de lâmpada UV PL-S 9W 10/2P UNP, sendo A – 129mm; B – 144.5mm; C 167.5mm, D-21mm; e D1 – 13mm (PHILIPS, 2008)

Por outro lado, cabe destacar que a intensidade luminosa proporcionada por esta lâmpada é variável em função da distância a partir da lâmpada, proporcionando uma intensidade luminosa média de $22\mu\text{W}/\text{cm}^2$, a uma distância de 1 metro (PHILIPS, 2006).

Figura 4.6 – Espectro de emissividade de lâmpada UV PL-S 9W 10/2P UNP (PHILIPS, 2008)

Pode-se adicionalmente identificar a irradiação promovida por esta fonte luminosa em função da distância a partir da lâmpada, conforme pode ser observado na Figura 4.7.

Figura 4.7 – Demonstração de variação de irradiação UV em função da distância a partir da lâmpada UV PL-S 9W 10/2P UNP (PHILIPS, 2006).

4.1.8 Fotodiodo Emissor Ultravioleta (*Ultraviolet Light Emissior Diode – UV LED*)

A segunda fonte de luz UV utilizada neste trabalho foi um fotodiodo emissor de luz ultravioleta (UV LED), fabricado pela empresa VCC Optoelectronics. Este LED tem como dimensões fundamentais 8 mm de comprimento e Ø5mm, como pode ser observado na Figura 4.8 (VCC, 2009).

Em relação ao espectro de emissividade desta fonte luminosa, este pode ser observado na Figura 4.9. Nesta figura, pode ser observado o pico de emissividade do LED para o comprimento de onda de 400nm (VCC, 2009).

Adicionalmente, a potência luminosa proporcionada por este LED é de 120mW, ou 200 mcd, sendo emitida num ângulo de abertura de feixe de 15°. Cabe também ressaltar que estes valores de potencia são proporcionais a uma corrente de alimentação de 20mA a uma tensão de 5V (VCC, 2009).

Figura 4.10 – Esquemático do circuito integrado e curva de resposta em função do comprimento do optoreceptor OPT101 (TEXAS, 1994)

4.1.10 Viscosímetro de orifício

Para determinação da viscosidade do material polimérico em estado líquido, foi utilizado um viscosímetro de orifício do tipo Copo Ford. Sendo que um esquemático com as principais dimensões é apresentado na Figura 4.11

Figura 4.12 – Determinação numero de orifício de viscosímetro do tipo Copo Ford em função de viscosidade e tempo de escoamento conforme ASTM D1200 (VISWANATH, 2007)

4.1.11 Fonte de alimentação regulável

Com o objetivo de alimentar os instrumentos de medição com interface eletrônica de forma precisa, foi utilizada uma fonte regulável MLP-1305M, fornecido pela empresa Minipa (MINIPA, 2011).

Esta fonte de alimentação fornece tensão máxima de 32V e 5A, podendo ser ajustada com precisão de 0.1V e 0.1A, além de apresentar proteção contra sobrecarga e inversão de polaridade (MINIPA, 2011).

4.1.12 Osciloscópio Digital

Para realização das medições dos sensores de interface eletrônica, foram utilizados osciloscópios digitais com o objetivo de processar os sinais analógicos provenientes dos sensores.

Os osciloscópios utilizados neste trabalho podem ser divididos conforme a portabilidade dos mesmos, sendo um osciloscópio de bancada (Siglent SDS1000CM serial) e um osciloscópio portátil (SeedStudio DSO 201).

Em relação ao osciloscópio de bancada Siglent SDS1000CM serial, tem largura de banda igual a 150MHz, tempo de amostragem de 1 GSamples/s e impedância de 1 M Ω e 17pf. Adicionalmente este osciloscópio proporciona uma sensibilidade vertical de 2mV a 10V/div através de 8bits (SIGLENT, 2011).

Por outro lado, o osciloscópio portátil SeedStudio DSO 201 proporciona largura de banda de até 1MHz, tendo taxa de amostragem máxima de 1Msamples/s, impedância de 500k Ω e sensibilidade vertical de 0.5mV a 10V/div através de 12bits (SEEDSSTUDIO, 2009).

4.1.13 Módulo de aquisição de dados

Para realização de aquisição de dados obtidos ao longo do trabalho, foi utilizado um módulo de aquisição de dados fornecido pela empresa Dataq. Este módulo (DI-158) proporciona a aquisição de até 4 canais analógicos com resolução de 12bits, tendo porta USB como meio de comunicação com computador pessoal. Este dispositivo também permite a medição de faixa de tensões entre 0 e 10V, tendo 4 entradas digitais e 2 saídas analógicas (DATAQ, 2011).

Adicionalmente, pode-se ressaltar a taxa de aquisição de dados na faixa de 14.4kHz, assim como a impedância de 500k Ω , visto que estes valores são inferiores aos proporcionados nos osciloscópios utilizados neste trabalho (DATAQ, 2011).

4.1.14 Microscópio Óptico Digital

Para a identificação do comportamento microestrutural dos materiais, foi utilizado um Microscópio Óptico Digital Avangard Optics AN-E500. Este microscópio

portátil permite a amplificação de até 500x de magnitude, sendo a aquisição e processamento das imagens micrograficas realizadas através do software MATLAB.

4.1.15 Sistema de medição fotométrico

Para realização dos ensaios levantamento de taxa de polimerização por análise fotométrica e determinação de opacidade de substrato celulósico, foi desenvolvido um dispositivo composto essencialmente por LED UV e Optoreceptor, conforme apresentado na Figura 4.13. Adicionalmente, a medição dos sinais vindos do optoreceptor é realizada por meio de osciloscópio ou módulo de aquisição de dados (*Data Acquisition – DAQ*), enquanto a fonte de alimentação regulável proporciona a alimentação do LED e do optoreceptor de forma precisa e estável.

Figura 4.13 - Esquemático de sistema de medição fotométrico

4.1.16 Sistema de medição de deflexão e temperatura de trabalho

Em relação aos ensaios relacionados à determinação de temperatura de trabalho e do módulo de elasticidade. Foi desenvolvido um sistema baseado nas

ASTM D790 e D648. Contudo este sistema de medição permite a realização de ensaio para corpos de prova menores e de menor espessura, 60x13x2mm.

Como pode ser observado na Figura 4.14, este dispositivo monitora a temperatura e deslocamento do mecanismo de carregamento através de osciloscópios ou módulo de aquisição de dados.

Figura 4.14 - Esquemático de sistema de medição para determinação de Módulo de elasticidade por deflexão e temperatura de trabalho

4.1.17 Equipamentos de ensaio de Tração

Para realização dos ensaios de resistência mecânica à tração dos materiais poliméricos, foi utilizada um equipamento de ensaio universal da empresa EMIC (DL10000).

Este equipamento é caracterizado por proporcionar força de tração ou compressão de até 100kN, tendo a velocidade de deslocamento entre 0.01 e

500mm/min e resolução de deslocamento de 0.01mm. Adicionalmente, a medição de força segue a classe 1 da norma NM ISO7500-1, proporcionando uma resolução de 10N (EMIC, 2011).

4.1.18 Equipamentos de ensaio de Tração para Papel

Para realização do ensaio de tração para substratos celulósicos (papel), foi utilizada uma máquina de ensaio que atendia os requisitos encontrados nas normas Tappi T481 e T494. Neste caso, o principal requisito encontrado é a resolução de medição de força igual a 0.1N. Adicionalmente, este equipamento eletromecânico (UEC 1005), proporciona velocidade de deslocamento entre 5 e 250mm/min, assim como carga máxima de 600N (UEC, 2011).

Cabe também ressaltar que a utilização deste equipamento foi realizada no laboratório de Polpa e Papel do Departamento de Engenharia madeireira e Florestal da Universidade Federal do Parana.

4.2 Confecção de Corpos de Prova

Ao longo desta seção, são apresentados os procedimentos utilizados para fabricação dos corpos de prova para realização dos ensaios de resistência mecânica à tração de materiais fotopoliméricos e compósitos, assim como de corpos de prova para determinação de temperatura de trabalho e módulo de elasticidade. Adicionalmente, são apresentados os moldes de vidro utilizados na determinação de taxa de polimerização.

4.2.1 Moldes de Vidro

Com relação aos estudos de determinação de taxa de polimerização, foram utilizados moldes de vidro de 99% de transparência, possibilitando a restrição da

espessura de camada e volume. Na Figura 4.15, pode ser observado a representação do molde com suas principais dimensões.

Para a confecção do molde de vidro de espessura 0.12mm, foram utilizadas lamínulas coladas por cola epóxi, enquanto para o molde de 2mm de espessura, foram utilizadas lâminas de vidro coladas por cola acrílica.

Figura 4.15 – Representação de moldes de vidro, sendo a dimensão de espessura igual a 0.12mm e 2mm

4.2.2 Moldes de silicone

Em função de materiais acrílicos promoverem altos valores de aderência, a fabricação de corpos de prova para ensaios de caracterização termo-mecânica dos materiais fotopoliméricos foi realizada por meio de moldes de silicone.

Para a fabricação destes corpos de prova, foi empregado o processo de ferramental rápido RTV (*Silicone Rubber Tooling*), cujo procedimento pode ser observado na Figura 4.16.

Figura 4.16 – Ilustração de variação do processo de RTV utilizado para a confecção dos corpos de prova fotopoliméricos adaptado de (PRINZ et al., 1997)

Nesta figura, são apresentadas as principais etapas realizadas para a fabricação dos corpos de prova, sendo empregado o processo FDM para a construção da peça básica ou negativa utilizada para a confecção do molde.

Adicionalmente, a Figura 4.17 apresenta fotos das peças básicas utilizadas e moldes de silicone utilizados para a confecção dos corpos de prova. Cabe ressaltar

que estes moldes possuem cavidades abertas a fim de que os materiais depositados nestes possam ser expostos à luz UV.

Figura 4.17 – Fotos de peças básicas utilizadas no processo de fabricação dos corpos de prova, sendo “a”, “c” e “e” referentes ao ensaio de tração e “b”, “d” e “f” ao ensaio de temperatura de trabalho e módulo de elasticidade

4.2.3 Corpo de prova de ensaio de tração de material Compósito

Para a confecção dos corpos de prova do material compósito, foi utilizado como matriz celulósica tiras de papel de seda de dimensões iguais a 20x50mm. Adicionalmente, foi depositado material de forma que a sua quantidade pudesse ser mensurada por meio de balança de precisão.

Por fim este corpo de prova é exposto à luz emitida pela lâmpada UV por período de 30 min. Na Figura 4.18, pode ser observada a foto de um dos corpos de

prova utilizados na determinação da resistência mecânica média à tração do material compósito desenvolvido.

Figura 4.18 – Fotos de amostra de corpo de prova de ensaio de resistência à tração de material compósito

4.2.4 Corpo de prova de ensaio de adesividade de material Compósito

Outro corpo de prova confeccionado para a caracterização do material compósito tem como objetivo, a determinação da aderência entre camadas de material. Este corpo de prova do tipo “T peeling” é composto de duas folhas de papel seda de 25x50mm, sendo impregnados simultaneamente por material fotopolimérico até a sua metade. Após o processo de deposição, o corpo de prova é exposto a luz do LED UV, de forma a ser curado até aproximadamente 60% de conversão.

Adicionalmente; cabe ressaltar a utilização do LED UV em vez da lâmpada UV teve objetivo de identificar os modos de fratura da junta adesiva em função do tipo de material e gradiente de polimerização. Isto se deve ao fato que o LED UV proporciona intensidade luminosa variável, tendo seu pico no centro da circunferência de incidência.

Por fim, a Figura 4.19 apresenta a foto de um dos corpos de prova confeccionados para a identificação da aderência entre camadas de material compósito.

Figura 4.19 – Fotos de amostra de corpo de prova de ensaio de adesividade

4.3 Caracterização de material

Com relação à caracterização do material desenvolvido neste trabalho, foram realizados estudos com objetivo de identificação do comportamento da matéria prima do material (substrato e polímero) quanto aos processos de transformação de material. Adicionalmente, foram realizados estudos intencionando a caracterização do compósito, como por exemplo, aderência entre camadas.

4.3.1 Determinação de opacidade de substrato

Para determinação de opacidade do substrato, foi utilizado um método baseado nas normas TAPPI T 519 e ASTM D589, sendo utilizados: um Optoreceptor, um emissor de LED UV, uma fonte de alimentação regulável e um osciloscópio conforme apresentado na Seção 4.1.15.

O procedimento utilizado para a realização deste ensaio pode ser observado na Figura 4.20. Neste procedimento, a calibração do instrumento de medição é realizada sem substrato e tendo 30 minutos como tempo de estabilização do equipamento (*warming up*).

Este procedimento também compreende as etapas de monitoramento da intensidade luminosa após exposição do substrato à fonte de luz, tendo estes valores coletados e processados.

Figura 4.20 - Fluxograma dos procedimentos experimentais utilizadas para a determinação de opacidade de substrato celulósico

Por fim, foi realizado o ajuste dos valores obtidos pelo opto-receptor (Volts) para percentual de intensidade luminosa passante(%), de acordo com valores de calibração obtidos no início do experimento.

Com relação aos corpos de prova, estes tiveram suas dimensões estabelecidas em 20x20mm, em função do diâmetro de incidência da fonte luminosa. Adicionalmente, todos os corpos de prova foram mantidos em ambiente controlado a 20°C e umidade relativa de 50%.

4.3.2 Determinação de taxa de polimerização

Em relação à determinação da taxa de polimerização, foi utilizada metodologia baseada na análise fotométrica, sendo ajustados valores adquiridos através de calibração realizada por meio de levantamento gravimétrico.

Gravimetria

Com referência ao levantamento gravimétrico da conversão polimérica, pode-se dizer que este processo é um dos mais utilizados em âmbito laboratorial. Este processo é caracterizado pela determinação de grau de conversão e taxa de polimerização de polímeros através do levantamento mássico de quantidade de material convertido em polímero.

Para realização deste ensaio, foram utilizados moldes de vidro com dimensões 20x20x0,12mm e 20x20x2mm, proporcionando respectivamente volume de 48mm³ e 800 mm³. Adicionalmente, o procedimento utilizado para garantir a repetibilidade, apresentado na Figura 4.21.

Figura 4.21 - Fluxograma dos procedimentos experimentais utilizadas para a determinação de grau de conversão por análise gravimétrica

Neste processo, após pesagem inicial do material não polimerizado, este é exposto à luz UV (LED UV), iniciando o processo de polimerização de durante período determinado. Para a precipitação das cadeias poliméricas, foi utilizado álcool isopropílico como não-solvente, sendo as amostras submetidas a processo de filtragem e secagem ao longo de 3 horas.

Após a finalização do processo de secagem, foi realizada a medição da massa de material retido no filtro, sendo considerado material convertido em polímero.

Fotometria

Para a realização do ensaio referente à determinação de grau de conversão por análise fotométrica, foi utilizado um sistema de medição composto por foto-emisor, opto-receptor e módulo de aquisição de dados, conforme apresentado na Seção 4.1.15. Adicionalmente, foram utilizados moldes de vidro para delimitação de volume e espessura de amostras.

Este método consiste no monitoramento da intensidade de luminosa emitida através do material, conforme lei de Lamber, Equação (3.2). Desta forma, pode-se observar a progressão da conversão do material em polímero ao longo do tempo através da variação de intensidade luminosa incidida no opto-receptor, Equação (4.1) (MILLER, 2005).

$$convers\tilde{o}(\%) = \log\left(1 - \frac{I_i}{I_o}\right) \cdot 100 \quad (4.1)$$

Com o objetivo de garantir a repetibilidade do ensaio, foi estipulado um procedimento para a realização deste ensaio, conforme apresentado na Figura 4.22. Nesta figura, é apresentado um fluxograma das etapas realizadas para a obtenção dos dados, e conseqüentemente, a determinação da curva de conversão polimérica do material. Adicionalmente, foi realizada a aferição do processo de medição através de determinação gravimétrica da amostragem.

Figura 4.22 - Fluxograma dos procedimentos experimentais utilizadas para a determinação de taxa de conversão baseado em fotometria

4.3.3 Determinação de Viscosidade

Em face à necessidade de identificação de viscosidade do material não-polimerizado, foi utilizado um método de determinação por copo de orifício conforme norma ASTM D1200.

Este método consiste na determinação de viscosidade cinemática de fluidos Newtonianos através de tempo de escoamento do fluido contido em recipiente com orifício padronizado. Adicionalmente, a viscosidade pode ser determinada através da Equação (4.2), onde k e K são constantes intrínsecas à perda de carga proporcionada pelo copo e orifício, e Δt o tempo decorrido ao longo do escoamento de 100% do fluido contido no copo.

$$v = \frac{\eta}{\rho} = k \cdot \Delta t - \frac{K}{\Delta t} \quad (4.2)$$

4.3.4 Determinação de taxa de absorção do substrato

Para a determinação da taxa de absorção do substrato, foi realizada uma análise gravimétrica da água absorvida pelo substrato ao longo do tempo. O procedimento utilizado para a realização deste ensaio pode ser observado na Figura 4.23, onde são apresentadas as principais etapas realizadas neste ensaio, que se baseia nas normas ASTM D 3285, D 824.

Figura 4.23 - Fluxograma dos procedimentos experimentais utilizadas para a determinação de taxa de absorção

Para a realização deste ensaio, foi utilizado balança de precisão igual a 0.01g, enquanto as dimensões do corpo de prova foram definidas como 25x50mm. Adicionalmente, este ensaio é caracterizado pelo monitoramento da quantidade da água absorvida pelo papel em função do tempo de imersão.

Neste processo, é inicialmente mensurada a massa do substrato (papel), que é subsequentemente mantido imerso durante período determinado. Após o termino do

processo de imersão do substrato, é retirado o excedente de água por um período de 1min, sendo mensurada a massa da água absorvida pelo substrato.

4.3.5 Determinação de temperatura de trabalho

Com objetivo de identificar a temperatura de trabalho, também conhecida como temperatura de deflexão sob carregamento (*Deflection Temperature Under Load – DTUL*) ou temperatura de deflexão por calor (*Heat Deflection Temperature – HDT*) foi elaborado um ensaio baseado na norma ASTM D648, como pode ser observado na Figura 4.24.

Esta adaptação se deve à necessidade de identificação destes valores de temperatura para a espessuras inferiores a 3mm, visto que esta norma contempla somente valores de espessura entre 3 e 13mm.

Figura 4.24 - Fluxograma dos procedimentos experimentais utilizadas para a determinação de temperatura de trabalho

Em geral, este método consiste na identificação da temperatura em que o corpo de prova proporciona valor incremental de deflexão igual a 0.25mm (conforme ASTM D648). Neste caso, os valores de carregamento são determinados em função da tensão proporcionada pelo carregamento, podendo ser 1.82MPa ou 0.445MPa.

Contudo, ao observar os valores de DTUL ou HDT (*Heat Deflection Temperature*) em comparação com os valores de transição vítrea (T_g), pode-se identificar grandes divergências, como pode ser observado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Relação de plásticos de engenharia e seus valores de T_g , HDT 1.82 e HDT 0.445 (KELLY e ZWEBEN, 2000)

Material	Ensaio		
	TG (°C)	HDT 1.82 Mpa (°C)	HDT 0.445 Mpa (°C)
ABS	100	93	104
PVC	85	60	77
PMMA	100	68	100
PET	80	21	66
PETG	80	63	66
Nylon 66	70	75	104
Nylon 6	60	68	95
PC	150	121	132
HIPS	100	77	96
PS	100	76	94

Isto se deve ao fato desta norma atualmente identificar a temperatura de trabalho conforme valor fixo de deflexão. Adicionalmente, esta norma ainda apresenta dois métodos distintos para identificação da temperatura em questão, proporcionando valores diferenciados para o mesmo material.

Em função da falta de confiabilidade nos resultados obtidos por esta norma, foram realizados estudos relacionados à viabilização deste método de ensaio.

Considerando o conceito físico deste ensaio, pode-se identificar que este pode ser compreendido pela variação do módulo de elasticidade (Young's modulus) em função da temperatura. Sendo possível identificar a perda ocorrida no módulo de elasticidade em função da deflexão.

Na Figura 4.25 é apresentado um exemplo da digressão entre valores encontrados através dos métodos 1.82MPa e 0.445MPa, assim como da diferença de resultados obtidos a partir de diferentes espessuras contempladas pela norma.

Figura 4.25 – Análise comparativa de deflexão proporcionada por de perda de módulo de elasticidade conforme carregamento indicado por método A (1.82MPa) e método B (0.445MPa) da norma ASTM D648 e valores de espessura de corpo de prova de 3 e 13 mm

Neste exemplo foi utilizado um material termoplástico amorfo (ABS) com módulo de elasticidade igual a 1.35 GPa em 20°C. Contudo, esta figura evidencia que para as quatro situações limite encontradas na norma, o valor de deflexão corresponde a perdas de módulo de elasticidade distintas, variando entre 15 e 75%.

Em função disto, para a determinação do HDT do material, foi definido que o este valor é determinado através da temperatura em que módulo de elasticidade sofre perda igual a 70%. Este valor de perda no módulo é equivalente à perda observada na temperatura de transição vítrea (T_g) de termoplásticos amorfos.

Adicionalmente, como este procedimento é baseado na perda do módulo de elasticidade, foi utilizado o procedimento experimental apresentado na Figura 4.24. Onde são expostas as principais etapas decorridas para a realização de deste ensaio.

Por fim, a confecção do corpo de prova foi realizada através de molde de silicone, sendo determinados os valores dimensionais iguais a 60x25x2mm.

4.3.6 Determinação de Módulo de elasticidade

Para a determinação do módulo de elasticidade do material polimérico, foi utilizada uma variação do método relatado na norma ASTM D790. Este método é caracterizado por identificar o módulo de elasticidade do material em função da deflexão de um corpo de prova de dimensões 100x25x2mm após carregamento de uma força determinada.

Na Figura 4.26, é apresentado um esquemático do ensaio, sendo a força e a medição da deflexão realizada por meio de um sistema de medição apresentado na Seção 4.1.16.

Figura 4.26 - Esquemático de funcionamento de determinação de módulo de elasticidade por deflexão, adaptado de (HUDGIN, 2006)

Para a confecção destes corpos de prova, foi fabricado molde de silicone a partir de corpo de prova padrão fabricado através de processo aditivo FDM (Seção 4.2.2). Subsequentemente, o material depositado no molde foi exposto à luz UV durante período de 30 min, de forma a garantir a um alto grau de conversão para todos os corpos de prova.

4.3.7 Determinação de resistência mecânica a tração de material polimérico

Para a determinação da resistência mecânica à tração do material polimérico, foi utilizado um equipamento de ensaio universal EMIC (Seção 4.1.17), sendo utilizados os parâmetros de experimentação em concordância com norma ASTM D638.

Em adição, o corpo de prova utilizado para a realização deste ensaio foi estipulado como sendo do Tipo IV, cujos valores dimensionais destes corpos de prova podem ser observados na Figura 4.27.

Figura 4.27 – Desenho dimensional de corpo de prova tipo IV para ensaio de resistência mecânica à tração conforme norma ASTM D638

Para a confecção destes corpos de prova, foi fabricado molde de silicone a partir de corpo de prova padrão (Seção 4.2.2). fabricado através de processo aditivo FDM. Subsequentemente, o material depositado no molde foi exposto à luz UV durante período de 30 MIN, de forma a garantir a um alto grau de conversão para todos os corpos de prova.

4.3.8 Determinação de resistência mecânica a tração de material celulósico

Em contrapartida, para a determinação da resistência mecânica a tração do material celulósico, foi utilizado um equipamento de ensaio de tração destinado a papel (Seção 4.1.18), conforme norma Tappi T 494 e ASTM 828. Isto se deve em função dos baixos valores de força proporcionados por estes materiais.

Da mesma forma, esta norma foi utilizada para a confecção dos corpos de prova com dimensões iguais a 24,5x254mm e tolerância de +/- 0,5mm. Adicionalmente, foi realizado o corte dos corpos de prova no sentido longitudinal (sentido de fabricação do papel) em função da maior resistência proporcionada pelo alinhamento das fibras.

Para a realização dos ensaios, os corpos de prova foram mantidos em ambiente controlado (20°C e Umidade relativa de 30%) durante 24 horas a fim de garantir repetibilidade e uniformidade do material no momento do ensaio.

Outro ensaio realizado para a caracterização do material celulósico é relacionado à resistência mecânica do material em função da quantidade de água absorvida.

Para a realização deste ensaio, foram utilizados procedimentos fundamentados nas normas TAPPI 456, e ASTM D829. Contudo, ao contrario da proposta das normas, este estudo proporcionou a determinação de resistência mecânica à tração (ASTM D828 e TAPPI 494) de materiais com diversos níveis de absorção de água.

O procedimento utilizado para a realização deste estudo pode ser observado na Figura 4.28, onde é apresentado o processo de determinação da quantidade de água absorvida antes da realização do ensaio de tração.

Figura 4.28 - Fluxograma dos procedimentos experimentais utilizadas para a determinação resistência a tração em função de absorção de água

4.3.9 Determinação de resistência mecânica a tração de material compósito

Em relação à resistência mecânica à tração do material compósito, foram utilizados procedimentos similares aos empregados na caracterização do substrato (ASTM D828 e TAPPI 494). Contudo, para este caso, a preparação dos corpos de prova apresenta o processo de impregnação e cura de polímero depositado no substrato, como pode ser observado na Figura 4.29

Figura 4.29 - Fluxograma dos procedimentos experimentais utilizadas para a determinação resistência a tração de compósito em função de quantidade média de polímero

Para a confecção dos corpos de prova, foi utilizado o procedimento apresentado na Seção 4.2.3, onde são mostrados os passos realizados para a fabricação do compósito. Adicionalmente, as dimensões definidas para estes corpos de prova são iguais a 20x50mm.

Para a determinação da quantidade de material polimérico depositado no substrato, foi utilizada uma balança com 0,01g de precisão, enquanto os corpos de prova tiveram sua parte polimérica curada através da Lâmpada UV durante tempo fixo. Enquanto para o ensaio de tração foi utilizada um equipamento de ensaio EMIC, sendo a velocidade de deslocamento igual a 100mm/min.

4.3.10 Determinação de resistência mecânica a tração de material compósito molhado

Outro ensaio realizado para a caracterização do material compósito é a resistência a tração do material compósito em função da exposição à água.

Neste caso, além dos procedimentos já expostos na Seção 4.3.9, foram empregados procedimentos relacionados à determinação de percentual de água absorvido pelo compósito, como pode ser observado na Figura 4.30.

Para realização deste procedimento, cabe ressaltar que o tempo utilizado para cura da parte polimérica do compósito foi considerado uma constante, sendo realizada por meio de lâmpada UV. Adicionalmente, foi o processo de remossão de água excedente teve duração de 1 minuto, enquanto a taxa de deslocamento do equipamento de ensaio de tração foi de 100mm/min.

Figura 4.30 - Fluxograma dos procedimentos experimentais utilizadas para a determinação resistência média a tração de compósito em função de absorção de água

Através deste ensaio, torna-se possível identificar a taxa de absorção do compósito, além de determinar a resistência mecânica média do material à tração.

4.3.11 Análise Microscópica

Com referência a análise microscópica utilizada na caracterização do material, foi utilizado um microscópio ótico de magnitude igual a 400x. Este valor de

magnitude proporciona evidenciar microestruturas com até 10 μ m de magnitude, como fibras, rugosidade superficial.

Para a realização desta análise, foram utilizadas corpos de prova de dimensões iguais a 20x20mm, enquanto a iluminação empregada para a análise microscópica foi do tipo direta.

4.3.12 Determinação de adesividade entre camadas

Com relação à identificação da adesividade entre camadas, foi realizado procedimento baseado na norma ASTM D1876, onde é determinada a resistência a tração de uma junta em “T” (*Peeling Test*), como pode ser observado na Figura 4.31.

Figura 4.31 – Esquema de funcionamento de ensaio de arrancamento (adesividade) e dimensional de corpo de prova

Nesta figura, é possível também observar as dimensões básicas do corpo de prova, que é constituído por duas folhas de 25x50. Para a preparação do corpo de

prova, a deposição da resina é realizada somente em metade das folhas, tendo sua polimerização realizada por meio de luz UV.

Adicionalmente, o tempo de exposição em UV foi especificado conforme grau de conversão de 60% do material polimérico. Ou seja, para cada material polimérico, foi identificado o tempo necessário para ser proporcionado 60% de conversão através da curva de polimerização do material.

Em relação ao procedimento realizado para a execução deste ensaio, a Figura 4.32 apresenta um fluxograma contendo as principais etapas realizadas neste ensaio. Após o término de ensaio de arrancamento, é realizada a determinação do modo de falha da junta adesiva através de análise microscópica, permitindo identificar a colaboração de cada elemento do compósito para a resistência mecânica do compósito.

Figura 4.32 – Fluxograma dos procedimentos experimentais utilizados para a determinação da força de arrancamento (adesividade) entre camadas

4.3.13 Compatibilidade de resina com cabeçote jato de tinta

Para identificação da compatibilidade das resinas com cabeçotes jato de tinta, foi elaborado um ensaio para determinação das principais características envolvidas no processo de impressão. Neste ensaio, foram determinadas como principais

características, a capacidade de impressão e a quantidade de material depositado por gravimetria de substrato, conforme apresentado na Figura 4.33.

Figura 4.33 – Fluxograma dos procedimentos experimentais utilizados para a determinação compatibilidade entre material e cabeçote jato de tinta

Após limpeza de tinta remanescente de cabeçote jato de tinta, é estabelecido um padrão de impressão para forma geometrica retangular de dimensões 100x50mm. Em seguida é realizado o levantamento a identificação da quantidade de material depositado no substrato através de análise gravimétrica.

5 PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo, são apresentadas as principais considerações e planejamentos dos estudos de apoio realizados ao longo deste trabalho. Adicionalmente, os principais estudos necessários para suportar o desenvolvimento da tecnologia proposta neste trabalho são relacionados à caracterização de material polimérico, substrato celulósico e compósito.

5.1 Desenvolvimento de material polimérico

Para a identificação do material polimérico adequado para ser utilizado neste projeto, foram realizados estudos de caracterização relacionados às principais funções que este material deve proporcionar, assim como da determinação da formulação do material.

Para a realização deste projeto, foram escolhidos materiais a base de acrilatos, cuja formulação é composta de Metacrilato de Metila (monômero), Trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) ou Sartomer CN501 (oligômero) e Omnirad Cureall 2500 (iniciador).

5.1.1 Determinação de faixa de estudo

Os sistemas de polimerização estudados apresentam múltiplas variáveis de controle, assim como um comportamento não linear em relação à formulação do material e espessura de camada, conforme apresentado na Figura 5.1. Em função disto, foi realizado um estudo inicial, com o objetivo de determinação da faixa de valores a ser estudada.

Figura 5.1 – Ilustração de grau de conversão em função de espessura de camada e concentração de iniciador

Neste estudo, foram avaliados os principais parâmetros de controle de processos de fotopolimerização, como: comprimento de onda da fonte luminosa, potência de fonte luminosa, absorvância de iniciador, concentração de iniciador e espessura de polimerização.

Adicionalmente, para realização deste estudo, foram considerados monômeros unifuncionais, sendo utilizados valores de constantes de propagação e terminação relativos ao metacrilato de metila (MMA).

Com o objetivo de identificar a faixa de valores mais adequada para ser utilizada em sistemas de cura de camadas espessas ou camadas finas, foram empregados métodos de otimização não linear com múltiplas variáveis aliado à validação experimental por meio de planejamento fatorial. Neste estudo, foram levantados e otimizados seis cenários de sistemas de polimerização com distintas espessuras de camada (0,12; 0,5; 1; 2; 3; 4 mm). Adicionalmente, foram consideradas como variáveis, a potência da fonte luminosa, o comprimento de onda da luz e a concentração de iniciador.

Logo, o problema de otimização pode ser descrito como:

$$Max \rightarrow Rp(\lambda, P, A) \quad (5.1)$$

Submetido à:

$$0.12 \leq P \leq 13[W] \quad (5.2)$$

$$325 \leq \lambda \leq 400[nm] \quad (5.3)$$

$$0.5 \leq A \leq 10[\%] \quad (5.4)$$

Em relação às restrições da otimização, os valores de comprimento de onda e potência de fonte luminosa foram escolhidos de forma a atender às especificações encontradas em fotodiodos (LEDs) e lâmpadas UV de médio porte (PHILIPS, 2006; VCC, 2009). Adicionalmente, a faixa comprimento de onda foi também determinada a fim de atender proporcionar uma absorbância do fotoiniciador entre 0 e 1.

Por outro lado, a determinação da concentração do iniciador foi fundamentada a extrapolação dos valores máximos e mínimos recomendados pelo fornecedor. Sendo que o objetivo principal desta escolha foi de verificar se a recomendação do fornecedor era aplicável para camadas espessas.

Para resolução da otimização, foi utilizado o método Newton Modificado, sendo os valores iniciais do estudo iguais a 4% para concentração de iniciador, 5W para potência de fonte luminosa, e 380 nm para comprimento de onda.

Em relação ao erro de convergência, foi estipulado o valor de 0,01, enquanto os valores de absorbância do iniciador foram obtidos através de regressão polinomial de curva espectrométrica do iniciador Omirad cureall 2500. Em adição, pode-se ressaltar esta regressão, apresentada na Equação (5.5), refere-se à faixa de comprimento de onda estipulada neste estudo (325 e 400nm).

$$Absorb = 3,53 \cdot 10^4 - 4,63 \cdot 10^2 \cdot \lambda + 2,43 \cdot \lambda^2 - 6,32 \cdot 10^{-3} \cdot \lambda^3 + 8,18 \cdot 10^{-6} \cdot \lambda^4 - 4,23 \cdot 10^{-9} \cdot \lambda^5 \quad (5.5)$$

Para validar os resultados obtidos analiticamente, foi realizado um estudo experimental realizando planejamento fatorial das duas variáveis independentes da fonte luminosa (espessura de camada e concentração de iniciador). Neste estudo, foi considerado como fator de resposta, o grau de conversão após 40 segundos de exposição em luz UV.

Em relação aos valores dos fatores de controle, foram utilizados 0,12 a 2mm, para espessura de camada, e 1 a 10% no peso, para concentração de iniciador. Onde, o controle da espessura foi realizado através de moldes de vidro, conforme apresentado na Seção 4.2.1.

Para determinação do grau de conversão, foi realizada uma análise fotométrica, conforme procedimentos apresentados na Seção 4.3.2. Em adição, foi realizada a análise gravimétrica (ajuste de curva de conversão) ao final de 40 segundos de exposição.

Por fim, além de serem identificados os efeitos principais da espessura de camada e da concentração do iniciador para o grau de conversão do sistema, foi determinada uma janela de processamento do processo através de diagrama de contorno.

5.1.2 Determinação de formulação de material

Para determinação da formulação mais adequada para o projeto, foi realizado um estudo experimental multivariado com múltiplos objetivos. Neste estudo, foi utilizado o método de planejamento de experimentos (Design of Experiment – DoE), sendo determinados como fatores de controle, os teores de monômero, oligômero e iniciador, conforme apresentado na Tabela 5.1. Nesta tabela, são apresentados os níveis e valores de cada fator de controle, sendo o DoE do tipo completo sem pontos centrais (2^3).

Tabela 5.1 - Matriz de planejamento de experimentos relacionados à determinação de formulação de material

material	exp	Fatores de Controle								
		Monomero (ml)			Oligomero			Fotoiniciator		
A	1	-	5 ml	62,50%	-	3 ml	37,50% wt	-	0,16 ml	2,00% wt
B	2	+	10 ml	76,92%	-	3 ml	23,08% wt	-	0,253 ml	2,00% wt
C	3	-	5 ml	50,00%	+	5 ml	50,00% wt	-	0,204 ml	2,00% wt
D	4	+	10 ml	66,67%	+	5 ml	33,33% wt	-	0,297 ml	2,00% wt
E	5	-	5 ml	62,50%	-	3 ml	37,50% wt	+	0,399 ml	5,00% wt
F	6	+	10 ml	76,92%	-	3 ml	23,08% wt	+	0,633 ml	5,00% wt
G	7	-	5 ml	50,00%	+	5 ml	50,00% wt	+	0,509 ml	5,00% wt
H	8	+	10 ml	66,67%	+	5 ml	33,33% wt	+	0,743 ml	5,00% wt

Com relação aos fatores de resposta, foram especificados os valores de resistência mecânica à tração, taxa de polimerização (grau de conversão), viscosidade, temperatura de deflexão sobre carregamento (DTUL ou HDT) e módulo de elasticidade.

Em relação aos fatores de resposta deste estudo, é possível observar na Tabela 5.2, um levantamento dos ensaios realizados para a identificação destes fatores, assim como a seção onde estes procedimentos estão descritos.

Tabela 5.2 – Relação de ensaios realizados para obtenção dos fatores de resposta e indicativo de seção do trabalho onde esta localizada a descrição da confecção dos corpos de prova e procedimentos experimentais empregados

Ensaio	Confecção de Corpo de prova	Procedimento experimental
Viscosidade	-	Seção 4.3.3
Taxa de polimerização	Seção 4.2.1	Seção 4.3.2
Resistência mecânica à tração	Seção 4.2.2	Seção 4.3.7
Determinação de Módulo de elasticidade	Seção 4.2.2	Seção 4.3.6
Temperatura de trabalho - (DTUL ou HDT)	Seção 4.2.2	Seção 4.3.5

5.1.3 Compatibilidade com cabeçote jato de tinta

Com relação à compatibilidade do material com cabeçote jato de tinta, foi determinado através de estudos de otimização, Seção 6.1.2, formulação de material a ser testado em duas tecnologias de jato de tinta comerciais. A primeira testada é a tecnologia *bubblejet* da empresa HP, enquanto a segunda é a *piezo* da empresa Seiko Epson.

Neste ensaio, foi identificada a compatibilidade entre o material polimérico estudado e os cabeçotes jato de tinta através dos procedimentos apresentados na Seção 4.3.13. Adicionalmente, foram identificadas as respectivas taxas de deposição de material em função do tipo de qualidade de impressão selecionada (baixa, média, alta).

5.2 Desenvolvimento do material celulósico laminado (substrato)

Com o objetivo de identificar o material celulósico laminado mais adequado para a realização deste projeto, foram estipulados como critério de seleção de material, a gramatura, espessura, opacidade, taxa de absorção, resistência mecânica à tração e microestrutura.

Entre as demais propriedades de materiais celulósicos, estas foram selecionadas em importância das mesmas para a viabilização do projeto. Adicionalmente, foram caracterizados 4 tipos de material comerciais de classificação distinta, como: papel sulfite (folhas), papel sulforizé (folha), papel seda (bobina) e papel vegetal (folha).

Para a determinação da gramatura e espessura de material, foram identificados valores de espessura e gramatura 10 amostras de cada um dos materiais, sendo mensurados e confrontados os valores de gramatura obtidos experimentalmente com valores especificados por fabricante.

Em contrapartida, o levantamento da taxa de absorção do material foi realizado conforme procedimentos apresentados na Seção 4.3.4. Sendo identificada a quantidade de água absorvida em função do tempo de imersão do material. Neste

estudo, foram ensaiadas 5 amostras de cada material conforme apresentado na Tabela 5.3. Nesta tabela, pode-se observar o tempo de imersão de cada amostra assim como do tipo de papel e sua gramatura.

Tabela 5.3 - Relação de materiais celulósicos ensaiados e tempos de imersão

Tempo de imersão (s)	Tipo de substrato			
0	Vegetal (75g/m ²)	Sulfurizê (35g/m ²)	Sulfite (75g/m ²)	Seda (18g/m ²)
15				
30				
60				
150				
300				

Em relação à determinação da opacidade dos materiais, foram ensaiadas 4 amostras de cada material, sendo utilizados os procedimentos descritos na Seção 4.3.1. Neste estudo, além da opacidade do material seco, foram identificados os valores de opacidade dos materiais após absorção de água durante período de 120 segundos. Desta forma, torna-se possível identificar a influência da absorção de fluidos para a opacidade do material.

Similarmente, foi determinada a resistência mecânica à tração dos materiais em função da quantidade de água absorvida. Neste caso, foram realizadas uma amostragem de 8 valores para cada material, permitindo levantar uma curva de resistência em função da absorção.

Com objetivo de explicar o comportamento do material, foi realizada uma análise da microestrutura de cada um dos materiais. Desta forma, sendo possível identificar o tipo de fibra presente, assim como o tipo de tratamento empregado.

5.3 Desenvolvimento de material compósito

Com o objetivo de identificar o comportamento do material compósito, assim como da potencialidade de viabilização deste projeto, foram realizados estudos referentes ao comportamento mecânico do material em função do percentual de polímero impregnado no substrato. Da mesma forma, foi estudada a influência do polímero para a taxa de absorção e perda de resistência por absorção de água.

Adicionalmente, foi identificada a adesividade entre camadas de material compósito, assim como dos modos de falha proporcionados por gradientes de polimerização.

5.3.1 Influência de polímero sobre resistência mecânica

Com relação ao desenvolvimento da formulação do material compósito, foi inicialmente realizado um estudo referente à resistência mecânica média à tração em função do percentual de polímero impregnado no substrato. Através deste estudo, torna-se possível identificar a possibilidade de fabricação de um material com gradiente funcional.

Para este estudo, foi considerado como variável, a quantidade de polímero depositado em substrato, formando corpos de prova de dimensões iguais 25x50, conforme apresentado na Seção 4.2.3. Adicionalmente, foram submetidos a ensaio de tração (Seção 4.3.9), 5 corpos de prova de cada percentual de polímero depositado em substrato, sendo identificada a variação da taxa polímero/substrato (%) pela tensão máxima de tração (Mpa).

Na Tabela 5.4, pode-se observar o planejamento dos experimentos deste estudo, sendo apresentados 5 percentuais de polímero.

Cabe também ressaltar que a determinação da formulação de material fotopolimerica utilizada para este estudo teve como critério a resistência mecânica à tração do polímero, enquanto o tempo de polimerização foi considerado uma constante do estudo.

Tabela 5.4 – Planejamento de experimento de estudo de influência de percentual de polímero para a resistência mecânica do material Compósito

Material	Polímero/Substrato	Substrato	Polimerização
Material B - MMA (76.92%), TPMA (23.08%), omirad 2500 (2%)	0	Papel seda (18g/m ²)	1800 segundos expostos à Lâmpada UV de 9W
	0.5		
	1		
	1.5		
	2		
	2.5		

5.3.2 Determinação de Formulação do compósito

Outro estudo relacionado à caracterização do material compósito tem como objetivo, a identificação da contribuição da formulação do material polimérico para a resistência mecânica do compósito em presença de água, assim como para a aderência entre camadas.

Para realização deste estudo, foi utilizado um planejamento de experimentos completo (2^3) sem pontos centrais cujos fatores de controle são: monômero, oligômero, iniciador e percentual de polímero/substrato. Neste caso, foram considerados como fatores de resposta, a resistência mecânica do material à tração em presença ou não de água, taxa de absorção de água e aderência entre camadas.

Em relação aos ensaios realizados ao longo deste estudo, assim como os procedimentos empregados para a sua realização, a Tabela 5.5 apresenta as seções deste trabalho onde estes procedimentos são descritos. Em adição, também são apresentados os principais parâmetros utilizados na realização deste estudo.

Tabela 5.5 – Levantamento de ensaios e procedimentos para identificação dos fatores de resposta

	Fatores de Resposta		
	Resistência a tração	Resistência a tração em presença de água	Aderência entre camadas
Confecção dos corpos de prova	Seção 4.2.3		Seção 4.2.4
Procedimento experimental	Seção 4.3.10	Seção 4.3.11	Seção 4.3.13
Tempo de cura	30 minutos		Equivalente à 60% de conversão
Fonte luminosa	Lâmpada UV		Led UV
Velocidade de deslocamento	100mm/min		

Outro ponto que também pode ser salientado é que a determinação de tempo de exposição de 1800 segundos para ensaios de resistência de tração em presença ou não de água se deve à necessidade de todos os materiais estarem com grau de conversão acima de 90%.

Contudo, cabe ressaltar que o tempo de polimerização utilizado para a determinação da aderência entre camadas foi estipulado em função desta taxa de polimerização promover o mesmo critério para comparação entre diferentes formulações de matéria (diferentes taxas de polimerização). Em adição, buscou-se realizar este ensaio com valores inferiores a 80%, com o objetivo de identificar a relação entre os modos de falha da junta adesiva e do gradiente de polimerização gerado pelo LED UV.

Com relação ao planejamento experimental deste estudo, a Tabela 5.6 apresenta a matriz de experimentos realizados, indicando adicionalmente os níveis empregados no DoE.

Tabela 5.6 - Matriz de planejamento de experimentos relacionados à determinação de formulação de material Compósito

material	exp	Monomer (ml)		Oligomer (ml)		Photoinitiator (% wt)	
A	1	-	5	-	3	-	2.00%
B	2	+	10	-	3	-	2.00%
C	3	-	5	+	5	-	2.00%
D	4	+	10	+	5	-	2.00%
E	5	-	5	-	3	+	5.00%
F	6	+	10	-	3	+	5.00%
G	7	-	5	+	5	+	5.00%
H	8	+	10	+	5	+	5.00%

5.3.3 Caracterização de comportamento de polímero impregnado em substrato

Outra abordagem utilizada neste trabalho para caracterização do material compósito é a análise microscópica. Neste caso foram consideradas amostras de material compósito conforme apresentado na Seção 4.3.11, sendo analisadas amostras frontais e transversais dos corpos de prova.

Cabe também ressaltar que, foram observadas regiões de borda e de deposição, assim como de seção transversal entre camadas de material. Através disto, busca-se o entendimento do comportamento do material de forma mais clara.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são apresentados resultados das pesquisas de fundamentação realizadas ao longo deste trabalho. Adicionalmente, estes resultados são discutidos a fim de identificar um material viável para ser utilizado neste projeto.

Entre estes estudos, podem ser divididos em desenvolvimento de material polimérico, desenvolvimento de material celulósico e desenvolvimento de material compósito, de forma a identificar os requisitos necessários para utilização e processamento destes materiais.

6.1 Desenvolvimento de material polimérico

Com referência ao desenvolvimento do material polimérico, foi identificada a colaboração dos componentes químicos para as propriedades finais do material.

Contudo, em função do comportamento não linear do material, foi realizado um estudo inicial para determinação da faixa a ser estudada, como é descrito na Seção 5.1.1.

Após determinada a faixa de estudo, foi empregada a metodologia de planejamento de experimentos, como é apresentado na Seção 5.1, para a identificação do material a ser utilizado no projeto.

Adicionalmente, foram identificados como fatores de resposta, a taxa de polimerização do material, viscosidade do material não polimerizado, resistência a tração, módulo de elasticidade, temperatura de trabalho e compatibilidade com cabeçote jato de tinta.

6.1.1 Determinação de faixa de estudo

Em relação às respostas obtidas neste estudo inicial, foram confrontados resultados de estudo de otimização numérica, sendo estes valores validados experimentalmente.

Para os resultados do estudo de otimização, foram encontrados valores otimizados para 6 espessuras de camada distintas, como pode ser observado na Tabela 6.1.

Nesta tabela pode ser observado que a concentração de iniciador aumenta conforme a redução da espessura de camada, enquanto a potência da lâmpada se manteve constante. Adicionalmente, pode-se observar que houve a redução do comprimento de onda para valores de espessura de camada menores, e consequentemente o aumento da absorbância do iniciador.

Tabela 6.1 – Relação de valores de otimização conforme espessura de camada, assim como valores de taxa de polimerização, absorbância potência de lâmpada e concentração de iniciador Omnirad cureall 2500

Condição otimização	T (80%)	Rp	λ (nm)	absorbancia	P(W)	A(%)	D (mm)
A	0.204135 554	2.299632	378.55 3	2.590395	13	10.00%	0.12
B	0.391584 237	1.198814	400	1.860031	13	4.97%	0.5
C	0.553783 739	0.84769	400	1.860031	13	2.48%	1
D	0.783168 474	0.599407	400	1.860031	13	1.24%	2
E	0.959181 572	0.489414	400	1.860031	13	0.83%	3
F	1.107567 478	0.423845	400	1.860031	13	0.62%	4

Com o objetivo de identificar o comportamento do material em diferentes condições, foram submetidas as condições de otimização A-F às 5 outras espessuras de camada estudadas, como pode ser observado na Tabela 6.2.

Nesta tabela, é apresentado o tempo necessário para polimerização de 80% do material exposto a radiação UV em função da espessura de camada e condições de otimização identificadas anteriormente.

Consequentemente, pode-se observar que para condições de otimização realizadas para camadas mais espessas, como por exemplo F, a diferença de tempo de polimerização entre camadas finas e espessas é reduzido (0.40 segundos). Em contrapartida, as condições de otimização obtidas para espessuras finas (A e B), apresentaram diferença grandes, como 10000 segundos.

Tabela 6.2 – Relação de condições de otimização e tempo para 80% de polimerização em função da espessura de camada

	Tempo (s) para 80% de de polimerização conforme Condições de otimização					
D (mm)	A	B	C	D	E	F
0.12	0.204136	0.267789	0.356656897	0.489482	0.593525	0.681926
0.5	0.592191	0.391584	0.431287209	0.538263	0.632331	0.715099
1	2.404762	0.645613	0.553783739	0.609932	0.687284	0.761219
2	39.65444	1.754959	0.913035031	0.783168	0.81193	0.862574
3	653.9004	4.770473	1.505340279	1.005608	0.959182	0.977425
4	10782.79	12.96749	2.481886542	1.291227	1.133139	1.107567

Adicionalmente este comportamento pode ser observado graficamente na Figura 6.1, onde é apresentado o tempo de polimerização de 80% do material conforme espessura de camada para condições de otimização B (0.5mm) e F(4mm).

Através desta figura, pode-se observar que condições de otimização para espessuras finas tendem a proporcionar grande contração na peça, em função do gradiente de polimerização proporcionado ao longo da espessura de camada.

Em contraste, baixas concentrações de iniciador (condições de otimização F) proporcionam maior homogeneidade do material ao longo da espessura de camada.

Figura 6.1 – Ilustração de grau de conversão em função de condições de otimização e espessura de camada

Com o intuito de validar experimentalmente os resultados obtidos neste estudo, foi realizado um planejamento de experimentos de duas variáveis, conforme apresentado na Seção 5.1.1. Neste estudo, foram consideradas como variáveis, a espessura de camada e concentração de iniciador, como pode ser observado na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 – Matriz de experimento de determinação de faixa de estudo e converção de material após 30 segundos de exposição

Exp No	Matriz de experimentos		
	Espessura de camada (mm)	Concentração de iniciador (% wt)	Conversão (%)
1	(-) 0,12	(-) 1	45.45%
2	(-) 0,12	(+) 10	75.00%
3	(+) 2	(-) 1	33.65%
4	(+) 2	(+) 10	27.27%

Estes valores de conversão foram identificados através de análise fotométrica, sendo apresentado na Figura 6.2, as curvas de polimerização de experimentos cuja formulação de material apresentavam 10% de iniciador.

Figura 6.2 – Curvas de polimerização analíticas e experimentais de experimentos 2 e 4

Pode-se ver que para camadas espessas (experimento 4) ocorre uma estagnação da taxa de polimerização em 20 segundos, confirmando os resultados obtidos analiticamente.

Em adição, foi elaborado o diagrama de contorno deste estudo, Figura 6.3, onde pode ser observado comportamento da conversão do material em 30 segundos de exposição em função da espessura de camada e concentração de iniciador.

Figura 6.3 – Diagrama de contorno de taxa de conversão em função de concentração de iniciador e espessura de camada

Em face à necessidade de espessura mínima de 2mm para a caracterização do material, em adição aos levantamentos realizados nestes estudos, pode-se identificar como faixa adequada para a determinação da formulação de material, os valores de concentração de iniciador entre 2 e 5%. Da mesma forma, foi estipulada o comprimento de onda de luz UV igual a 400nm, devido à facilidade de implementação de fontes luminosas nesta faixa.

6.1.2 Determinação de formulação de material

Para a determinação da formulação do material polimérico, foi realizado um estudo multivariável aplicando planejamento de experimentos, conforme apresentado na Seção 5.1.2.

Neste estudo, foram identificados como fatores de resposta, a taxa de polimerização, viscosidade de material não polimerizado, resistência mecânica média a tração, módulo de elasticidade e temperatura de trabalho (HDT).

Taxa de polimerização do Material

Para a identificação da taxa de polimerização do material, foi realizada uma análise fotométrica dos materiais, conforme apresentado na Seção 4.3.2. Sendo apresentadas as curvas de conversão dos materiais estudados na Figura 6.4 e Figura 6.5.

A partir destas curvas torna-se possível identificar a constante ($\frac{kp}{\sqrt{kt}}$) do modelo matemático da cinética de polimerização baseado na Equação (6.1). Neste modelo, esta constante representa a taxa de propagação e terminação do processo, sendo ligada diretamente às propriedades do material. Esta equação destaca que a taxa de polimerização pode ser identificada através da quebra das duplas ligações de carbono das moléculas de monômero e oligômero (FOUASSIER e RABEK, 1993; BRANDRUP *et al.*, 1999; ANDRZEJEWSKA, 2001; MATYJASZEWSKI e DAVIS,

2002; FOUASSIER, J. *et al.*, 2003; LOVESTHEAD *et al.*, 2003; ODIAN, 2004; BODDAPATI *et al.*, 2011).

$$R_p = \frac{k_p}{\sqrt{k_t}} \cdot [M] \cdot \left(I_o \cdot \alpha \cdot \phi \cdot [A] \cdot e^{-\alpha[A]D} \right)^{1/2} = \frac{k_p}{\sqrt{k_t}} \cdot [C=C] \cdot \left(I_o \cdot \alpha \cdot \phi \cdot [A] \cdot e^{-\alpha[A]D} \right)^{1/2} \quad (6.1)$$

Figura 6.4 – Curva de polimerização de materiais A, B, C e D

Figura 6.5 – Curva de polimerização de materiais E, F, G e H

Adicionalmente, a Tabela 6.4 apresenta a relação entre formulação do material e conversão do material em 30 e 60 segundos de exposição em radiação de LED UV. Adicionalmente, esta tabela apresenta o percentual de inibidor presente na formulação dos materiais, assim como os valores das constantes de polimerização das formulações de material ($\frac{k_p}{\sqrt{k_t}}$) e dos mínimos quadrados equivalentes do ajuste de regressão não linear (*Goodness Fit Test*). Nesta tabela, os valores de resposta experimentais e os valores teóricos baseados no modelo matemático são também apresentados.

Tabela 6.4 – Relação entre composição de materiais e conversão de material em 30 e 60 segundos, Inibidor (TMQA), Constante $\frac{kp}{\sqrt{kt}}$ e mínimo quadrado (r^2)

exp	Fatores de controle				Fatores de Resposta					
	Mon.	Olig.	PI	TMQA	Valor Experimental		Valor Teórico		$\frac{kp}{\sqrt{kt}}$	r^2
	ml	ml	% wt	ppm	30s	60s	30s	60s		
1	5	3	2	450	27.06%	55.00%	30.60%	51.85%	3.7069	0.9603
2	10	3	2	600	45.79%	60.00%	38.99%	62.78%	5.0137	0.8066
3	5	5	2	650	46.77%	65.00%	41.95%	66.30%	5.5171	0.9847
4	10	5	2	800	59.45%	89.00%	63.06%	86.36%	9.7127	0.9813
5	5	3	5	450	23.71%	41.00%	22.41%	39.80%	2.6576	0.9874
6	10	3	5	600	45.42%	65.00%	41.29%	65.54%	5.5787	0.9891
7	5	5	5	650	44.19%	65.00%	40.97%	65.15%	5.5211	0.9977
8	10	5	5	800	36.90%	58.03%	34.26%	56.78%	4.3933	0.9810

Em relação ao efeito principal proporcionado pelos fatores de controle para a taxa de polimerização, foi analisada a conversão do polímero no tempo de 30 e 60 segundos. Desta forma, evidenciando a contribuição dos componentes do material para a fase inicial e final da polimerização.

Estes efeitos podem ser observados na Figura 6.6, onde é indicado o iniciador como o componente que proporciona maior efeito. Pode-se também observar o aumento do efeito do oligômero ao longo do tempo, assim como a redução da contribuição do monômero.

Figura 6.6 – Efeitos principais de componentes de material para conversão em 30 e 60 segundos

Logo, pode-se indicar que, para esta faixa de valores, o monômero contribui para o início da polimerização, enquanto o oligômero, para propagação e terminação.

Outro aspecto também observado nesta figura é a redução da conversão para níveis altos de iniciador. Este fenômeno pode ser explicado pelo fato da polimerização ser realizada em presença do ar, assim como de inibidor encontrado no monômero e oligômero. Neste caso, o iniciador absorve energia suficiente para somente alcançar o primeiro nível de excitação, gerando espécies inibidoras.

Em relação aos efeitos secundários, pode-se observar a maior contribuição da interação entre monômero, oligômero e iniciador, como o termo que proporciona a segunda maior contribuição para o fim da polimerização, Figura 6.7. Adicionalmente, este termo tem seu efeito reduzido no início do processo de polimerização.

Figura 6.7 – Efeitos secundarios de componentes de material para conversão em 30 e 60 segundos

Adicionalmente, foram identificados diagramas de contorno relacionando o teor dos componentes do material e o grau de conversão do polímero, conforme apresentado na Figura 6.8. Neste caso, pode-se observar a similaridade de comportamento do material para diferentes tempos de polimerização.

Nesta figura, pode-se observar níveis altos de polimerização para valores baixos de iniciador e altos de oligômero, sendo adicionalmente evidenciado que estes valores são encontrados para teores maiores de iniciador em função de altos níveis de oligômero.

Outro aspecto que também é importante de ser salientado é relacionado à proporção de monômero por oligômero, visto que pode ser observada uma inversão de comportamento do material para faixas distintas de teores de monômeros e oligômeros.

Figura 6.8 – Diagramas de contorno de conversão em 30 e 60 segundos em função de componentes de material polimérico

Neste caso, com o objetivo de identificar o comportamento do material em função desta proporção, foi identificado um diagrama de contorno relacionando a proporção Monômero/Oligômero (M/O), iniciador e grau de conversão, conforme apresentado na Figura 6.9.

Através desta figura, pode-se observar que a conversão de material atinge valores mínimos para proporção M/O inferior a 2, quando utilizada concentração alta de iniciador. Em contrapartida, podem ser observados valores máximos de

conversão para a faixas de valores de M/O superiores a 3 e inferiores a 1,5 e nível baixo de iniciador.

Figura 6.9 – Diagrama de contorno de conversão em 30 e 60 segundos em função de proporção monômero por oligômero (M/O) e concentração de iniciador

Viscosidade de material não polimerizado

Como resultado da determinação da viscosidade dos materiais não polimerizados, foram encontrados valores de viscosidade inferiores a 5cP, permitindo a utilização destes em cabeçotes jato de tinta piezoelétricos.

O resultado destes estudo pode ser observado na Tabela 6.5, onde pode ser identificado o valor máximo de viscosidade para materiais C e G, tendo em ambos os casos sua composição 50% de oligômero. O caso contrario também pode ser observado, onde a menor viscosidade é identificada para percentuais de monômero iguais a 76.92%.

Tabela 6.5 – Relação entre composição de materiais e viscosidade

material	exp	Monomero (ml/% wt)			Oligomero (ml/% wt)			Fotoiniciador (ml/% wt)			Visc
A	1	-	5	62.50%	-	3	37.50%	-	0.1596	2.00%	1.900856
B	2	+	10	76.92%	-	3	23.08%	-	0.2532	2.00%	1.524699
C	3	-	5	50.00%	+	5	50.00%	-	0.2036	2.00%	2.958819
D	4	+	10	66.67%	+	5	33.33%	-	0.2972	2.00%	1.524699
E	5	-	5	62.50%	-	3	37.50%	+	0.399	5.00%	2.264255
F	6	+	10	76.92%	-	3	23.08%	+	0.633	5.00%	1.524699
G	7	-	5	50.00%	+	5	50.00%	+	0.509	5.00%	2.958819
H	8	+	10	66.67%	+	5	33.33%	+	0.743	5.00%	1.776974

Em relação ao efeito principal e secundário proporcionado pelos componentes de material para viscosidade do material não polimerizado, pode-se indicar, conforme observado na Figura 6.10, o monômero como o fator de maior efeito para esta resposta. Neste caso, o aumento percentual de monômero implica em redução de viscosidade, enquanto o aumento de oligômero, no ganho de viscosidade.

Apesar de apresentar efeito muito baixo, cabe adicionalmente ressaltar que o percentual de iniciador contribui diretamente para viscosidade.

Figura 6.10 – Diagramas de Efeito principal e Efeito secundário de viscosidade de material não polimerizado em função componentes do polímero

Adicionalmente, foram encontrados diagramas de contorno, apresentados na Figura 6.11, com o objetivo de identificar este comportamento do material. Neste

caso, torna-se possível identificar menores valores de viscosidade para volumes altos de monômero, assim como valores baixos de oligômero e iniciador.

Figura 6.11 – Diagrama de contorno de viscosidade de material não polimerizado em função componentes do polímero

Resistência mecânica à tração

Em relação à determinação da resistência mecânica à tração do material polimérico, foram submetidas as formulações de materiais ao ensaio de tração conforme apresentado na Seção 4.3.7.

Como resultado destes ensaios, a Figura 6.12 apresenta a curva de tensão de tração em função da deformação dos materiais poliméricos estudados neste trabalho.

Figura 6.12 – Curva tensão de tração em função de deformação de materiais poliméricos

Ao observar estas curvas, pode-se observar o comportamento frágil para estas formulações de polímero. Sendo identificadas as maiores valores de resistência para os materiais que apresentaram maior percentual de monômero em adição a baixos valores de iniciador.

Para identificar a contribuição dos componentes para a resistência mecânica do material à tração, foram encontrados os efeitos principais e secundários destes componentes para este fator de resposta, como pode ser observado na Figura 6.13.

Nesta figura, são apresentados os gráficos de efeitos principais e secundários dos componentes do material para a tensão de ruptura e alongamento do material. Nestes gráficos, pode-se observar que o fator de controle que proporcionou maior efeito para a resistência mecânica à tração, é o iniciador. Em contrapartida, o alongamento do material teve maior influência do monômero.

Para este caso, em face ao comportamento frágil do material, pode-se ser relacionada à resistência mecânica do material, a taxa de polimerização e percentual de monômero presente na formulação.

Figura 6.13 – Diagramas de Efeito principal e Efeito secundário de tensão de Ruptura e alongamento na ruptura em função de composição do material

Pode-se também observar a tendência de aumento da resistência mecânica à tração do material em função da redução dos percentuais de oligômero e iniciador. Ao analisar os diagramas de contorno deste estudo, Figura 6.14, pode-se adicionalmente identificar a contribuição do iniciador para a ductilidade do material, sendo encontrados menores valores de deformação na ruptura para índices elevados de iniciador.

Figura 6.14 – Diagramas de contorno de tensão de Ruptura e alongamento na ruptura em função de composição do material

Similarmente, a proporção de monômero por oligômero apresentou comportamento linear quanto à resistência mecânica, tendo seu aumento proporcional ao aumento desta proporção.

Módulo de elasticidade

Em relação à determinação do módulo de elasticidade por flexão, foram utilizados os procedimentos descritos na Seção 4.3.6, sendo encontrados os valores conforme apresentados na Tabela 6.6.

Nesta tabela são relacionados os módulos de elasticidade e a composição de material, sendo indicado que o material F apresenta maior módulo de elasticidade (8.66 GPa). Em Contrapartida, o material A apresentou o menor módulo, sendo seu valor igual a 361MPa.

Tabela 6.6 – Relação entre composição de materiais módulo de elasticidade por flexão

mat	exp	Monomero (ml)		Oligomero (ml)		Fotoiniciador (%)		E(Gpa) - Flexão média	desvio padrão (Gpa)
A	1	-	5	-	3	-	2,00%	1,616719348	0,115564196
B	2	+	10	-	3	-	2,00%	5,511218829	0,444614885
C	3	-	5	+	5	-	2,00%	4,120259956	0,492172385
D	4	+	10	+	5	-	2,00%	4,111242789	1,106869825
E	5	-	5	-	3	+	5,00%	5,630222317	0,464628337
F	6	+	10	-	3	+	5,00%	4,657029074	3,873549417
G	7	-	5	+	5	+	5,00%	5,845204965	0,625007738
H	8	+	10	+	5	+	5,00%	5,451347713	0,468168871

Em relação aos efeitos principais e secundários proporcionados pela formulação do material para o módulo de elasticidade pela flexão, pode-se constatar, conforme observado na Figura 6.15, que o maior efeito é proporcionado pelo iniciador. Nesta figura, pode ser também indicado o aumento do módulo de elasticidade em função da concentração de iniciador.

Figura 6.15 – Diagrama de efeitos principais e secundários de módulo de elasticidade por flexão em função de compostos de material

Secundariamente, foi identificado que a interação entre monômero e fotoiniciador apresenta o segundo maior efeito sobre o módulo de elasticidade na flexão.

Adicionalmente, pode ser observado no diagrama de contorno (Figura 6.16) que o módulo de elasticidade apresenta um comportamento não linear em função do monômero e iniciador para níveis baixos de oligômero (3ml). Em contraste, para níveis altos de oligômero, este comportamento se mostra mais linear.

Nesta figura, foi também observada a tendência do aumento do módulo de elasticidade para valores maiores de iniciador e de oligômero. Situação que evidenciou o fenômeno de interamarração das cadeias poliméricas (crosslinking) devido aos múltiplos grupos funcionais encontrados no oligômero.

Figura 6.16 – Diagramas de contorno de módulo de elasticidade por flexão em função de composição do material

Temperatura de trabalho (HDT)

Com referência à temperatura de trabalho, foi identificada perda percentual do módulo de elasticidade inicial (20°C) em função da temperatura, conforme ensaio descrito na Seção 5.1.2.

Na Figura 6.17, pode-se observar a progressão desta perda de rigidez do material, sendo apresentadas as curvas do percentual do módulo de elasticidade em função da temperatura.

Figura 6.17 – Relação de perda de módulo de elasticidade em função de temperatura de materiais

Nesta figura, pode-se também observar o comportamento do material perante à temperatura, indicando o nível de cristalinidade dos material. Como exemplo, é possível indicar um comportamento amorfo para os materiais A e E, em contraste ao comportamento mais cristalino para os materiais B e C. No caso dos materiais A e E, pode-se associar seus comportamentos a um maior nível de interamarração entre cadeias poliméricas, devido à maior linearidade do módulo de elasticidade em função da temperatura.

Adicionalmente, conforme apresentado na Seção 4.3.5, foi estipulado que o critério para determinação da temperatura de trabalho (HDT) é referente à temperatura onde o material proporciona 30% de seu módulo de elasticidade inicial (20°C). Neste caso, pode-se observar a relação entre formulação do material e temperatura de trabalho na Tabela 6.7.

Tabela 6.7 – Relação entre composição de materiais temperatura de trabalho (HDT)

mat	exp	Monômero (ml)		Oligômero (ml)		Fotoiniciador (%)		HDT 30% (°C)
A	1	-	5	-	3	-	2,00%	37,50
B	2	+	10	-	3	-	2,00%	51,50
C	3	-	5	+	5	-	2,00%	51,00
D	4	+	10	+	5	-	2,00%	49,00
E	5	-	5	-	3	+	5,00%	81,00
F	6	+	10	-	3	+	5,00%	53,00
G	7	-	5	+	5	+	5,00%	48,00
H	8	+	10	+	5	+	5,00%	54,00

Nesta tabela, pode-se observar o maior valor de HDT para o material E, enquanto o menor valor foi encontrado para o material A. Em relação à diferença entre a formulação destes material, destaca-se a concentração de iniciador, sendo 2% para A e 5% para E.

Em relação aos efeitos proporcionados pelos componentes do material para a temperatura de trabalho (HDT), apresentados na Figura 6.18, pode-se identificar o maior efeito principal proveniente do iniciador, enquanto a interação entre os três componentes do material proporcionam maior efeito secundário.

Nesta figura, pode-se também relacionar o aumento da temperatura de trabalho em função do aumento da concentração de iniciador.

Figura 6.18 – Efeitos principais e secundários de componentes de material para a temperatura de trabalho (HDT)

Adicionalmente, foi identificado através dos diagramas de contorno (Figura 6.19), que os valores de HDT são encontrados conforme redução de volume de oligômero.

Figura 6.19 – Diagrama de contorno de temperatura de trabalho (HDT) em função de componentes de material

Adicionalmente, ao analisar temperatura de trabalho (HDT) em função da relação monômero por oligômero (M/O) e concentração de iniciador (Figura 6.20), pode-se identificar maiores valores de para concentrações altas de iniciador, assim como para relação M/O em torno de 2.

Figura 6.20 – Diagrama de contorno de temperatura de trabalho (HDT) em função de relação M/O e concentração de iniciador

Otimização de material

Com finalidade de identificação da formulação mais adequada para ser utilizada neste projeto, foi realizada uma otimização estatística com múltiplos objetivos, a partir do planejamento de experimentos (DoE).

Para realização deste estudo, foi definido como problema de otimização, a minimização da viscosidade e maximização de tensão de ruptura, conversão de material em 60 segundos, Módulo de elasticidade e temperatura de amolecimento (HDT em 30% de rigidez). Logo, a função de custo pode ser observada na equação (6.3).

Adicionalmente esta equação apresenta constantes de normalização de fatores de resposta, conforme apresentado na equação (6.2).

$$R_{normalizado} = \frac{R - R_{\min}}{R_{\max} - R_{\min}} \quad (6.2)$$

Onde:

R é o valor corrente de resposta

$R_{\min}$ é o valor mínimo das respostas

$R_{\max}$ é o valor máximo das respostas

$R_{normalizado}$ é o valor de resposta normalizado

Desta forma, este estudo de otimização pode ser descrito como:

Minimizar:

$$f(Conv, \sigma_{break}, E, Ts, v) = w_1 \cdot \frac{1}{\frac{Conv}{0.48} - 0.854} + w_2 \cdot \frac{1}{\frac{\sigma_{break}}{40} - 0.25} + w_3 \cdot \frac{1}{\frac{E}{5} - 4.23} + w_4 \cdot \frac{1}{\frac{Ts}{80} - 44} + w_5 \cdot \left(\frac{v}{2.5} - 1.5 \right) \quad (6.3)$$

Submetido à:

$$5ml < M < 10ml \quad (6.4)$$

$$3ml < O < 5ml \quad (6.5)$$

$$2\%wtl < PI < 5\%wt \quad (6.6)$$

Adicionalmente, a Figura 6.21 apresentada a região de viabilidade proporcionada pelas restrições impostas na otimização, sendo destacada em branco.

Figura 6.21 – Indicação de faixa de viabilidade às restrições do problema de otimização

Por fim, foi encontrada a como formulação de material otimizada: 10 ml para monômero, 4,37374 ml para oligômero e 2% para iniciador, proporcionando valores de viscosidade de 1,53cP, conversão em 60 segundos de 79,92%, resistência

mecânica à tração de 43,39 MPa, Módulo de flexão de 4,55 GPa e Temperatura de HDT (30%) de 49,79°C.

6.1.3 Compatibilidade entre material com tecnologia jato de tinta

Em relação à determinação da compatibilidade entre o material polimérico desenvolvido e tecnologia jato de tinta, foram realizados os estudos de compatibilidade conforme apresentado na Seção 5.1.3.

Neste estudo, não foi possível observar a capacidade de impressão para nenhuma das duas tecnologias jato de tinta. Contudo, ao observar o princípio funcional destas tecnologias, pode-se identificar causas de não-compatibilidade.

Para a tecnologia BubbleJet da HP, tem-se como princípio funcional o aquecimento do material gerando uma bolha de vapor que pressiona o material para fora do cabeçote jato de tinta. Neste caso, pode-se ressaltar que há a necessidade de inserção de componentes adicionais ao material polimérico, evidenciando que a formulação atual não proporciona as condições necessárias para seu funcionamento correto.

Por outro lado, a tecnologia piezo tem como princípio funcional, a utilização de atuador piezoelétrico para geração de pressão negativa para puxar o material para a câmara de impressão e positiva para movimentação do material para fora da cabeça de impressão. Neste caso, a não compatibilidade do material se deve possivelmente à tensão superficial do material, em conjunto com características dinâmicas do fluido.

Embora estes aspectos não tenham sido considerados no desenvolvimento do material, cabe realizar futuramente estudos com objetivo de identificar formulação adequada deste tipo de material para ser utilizada em tecnologias jato de tinta.

6.2 Desenvolvimento de material celulósico laminado (Substrato)

Para a determinação do material celulósico adequado para ser utilizado neste projeto, foram analisadas as principais propriedades de 4 tipos de papel, como é descrito na Seção 5.2. Entre estas propriedades, pode ser listada a gramatura, espessura, opacidade, taxa de absorção de água, resistência mecânica à tração de material seco e resistência mecânica à tração de material em função de absorção de água.

Na Tabela 6.8, pode ser observada a descrição dos materiais celulósicos estudados, assim suas respectivas gramaturas e espessuras médias. Desta forma, sendo possível relacionar a gramatura com a espessura, como pode ser observado na Equação (6.7).

Tabela 6.8 – Relação de materiais celulósicos e descrição de gramatura e espessura média

Material	Gramatura	Espessura
Papel Vegetal	75g/m ²	0,10 mm
Papel Sulfurizê	35g/m ²	0,05 mm
Papel Sulfite	75g/m ²	0,10 mm
Papel Seda	18g/m ²	0,03 mm

Nesta tabela, pode ser também observado o menor valor de espessura para o papel seda, assim como a menor gramatura. Isto se deve em função da relação direta da gramatura com a espessura.

$$Esp = Gramatura \cdot 1,34 \cdot 10^{-3} \quad (6.7)$$

6.2.1 Opacidade

Em relação à opacidade dos materiais, esta foi determinada em duas condições distintas, considerando o substrato molhado (1 min de imersão em água) e seco, conforme descrito na Seção 4.3.1.

Na Figura 6.22, pode-se observar a menor opacidade no papel vegetal, sendo cujos valores de opacidade iguais a 63,75% para o material seco e 54,68% para o material molhado. Neste caso, é possível identificar uma perda de 9,06%.

Em contrapartida, o papel seda apresentou o segundo menor valor de opacidade, sendo de aproximadamente 83% para o papel seco e de 63% para o material molhado. Neste caso, foi possível identificar uma perda de opacidade 19%, sendo o valor de opacidade do papel seda molhado equivalente ao do papel vegetal seco.

Figura 6.22 – Levantamento de opacidade de materiais celulósicos em estado seco e em estado úmido (1 minuto de imersão em água)

Já em relação à opacidade dos papéis sulfite e sulfurizê, estes apresentaram valores superiores a 85%, mesmo quando molhados, indicando uma restrição destes quanto à polimerização de polímero impregnado através de luz UV.

6.2.2 Taxa de absorção

Em relação à determinação da taxa de absorção de água dos materiais celulósicos, este estudo teve como objetivo, a identificação do percentual de água absorvida pelo papel em função do tempo de imersão em água, sendo seus procedimentos descritos na Seção 4.3.4.

Como pode ser observado na Figura 6.23, pode-se indicar o papel seda como o material que proporciona maior percentual de absorção, podendo absorver até 4 vezes sua massa.

Cabe também ressaltar que o comportamento do papel seda ao longo do tempo se mostrou mais linear que os outros tipos de papel, sendo adicionalmente evidenciados percentuais de absorção inferiores a 2 e saturação dos níveis de absorção.

Figura 6.23 – Levantamento de taxa de absorção de materiais celulósicos em função do tempo de imersão em água

Pode-se também salientar que, com exceção do papel seda, os valores de absorção dos materiais se mostraram próximos a 1 num tempo de 60 segundos. Logo, é possível indicar a potencialidade da utilização do papel seda quanto à absorção de material polimérico.

6.2.3 Resistência mecânica a tração de material celulósico

Com relação à determinação da resistência mecânica média à tração dos materiais secos, foram realizados ensaios conforme apresentado na Seção 5.2. Os resultados deste estudo são apresentados graficamente na Figura 6.24. Nesta figura, através do diagrama de whisker (*plot-box*), são indicados visualmente os principais elementos de estatística descritiva, como desvio padrão, mediana, 1° e 3° quartil e curtose.

Figura 6.24 – Levantamento de Diagrama de Whisker de tensão de ruptura de materiais celulósicos

Nessa figura foi possível identificar o papel vegetal como o material que apresentou maior resistência mecânica à tração, sendo seu valor médio igual à 27,32 MPa.

Adicionalmente, a Tabela 6.9 também apresenta os valores de desvio padrão e mediana encontrados neste estudo. Nesta tabela, pode ser identificado o maior desvio padrão para o papel seda, cuja tensão de ruptura média apresenta o segundo maior valor entre os materiais estudados.

Tabela 6.9 – Relação de materiais celulósicos e descrição de gramatura e espessura média e estatística descritiva de tensão de ruptura

Material	Gramatura	Espessura	Tensão de Ruptura		
			Média	Mediana	Desvio Padrão
Papel Vegetal	75g/m ²	0,10 mm	27,32 Mpa	27.16 Mpa	0.66 Mpa
Papel Sulfurizê	35g/m ²	0,05 mm	14,02 Mpa	14.17 Mpa	1.03 Mpa
Papel Sulfite	75g/m ²	0,10 mm	8,90 Mpa	9.05 Mpa	0.71 Mpa
Papel Seda	18g/m ²	0,03 mm	15,22 Mpa	15.75 Mpa	1.50 Mpa

Em relação à resistência mecânica à tração do material em função da taxa de absorção de água, a Figura 6.25 apresenta um gráfico expondo a tensão de ruptura do Papel Vegetal em função da taxa de absorção. Nesta figura, pode ser observado o comportamento do material através da regressão de potencia, que apresentou mínimo quadrado igual a 0,9922. Este valor indica uma confiabilidade superior a 95%.

Figura 6.25 – Determinação de resistência mecânica à tração de Papel Vegetal (75g/m²) em função de taxa de absorção de água (água por papel - W/P)

Da mesma forma, o papel sulfurizé (Figura 6.26) apresentou comportamento similar, contudo, apresentando mínimos quadrado igual a 0,975.

Figura 6.26 – Determinação de resistência mecânica à tração de Papel Sulfurizé (35g/m²) em função de taxa de absorção de água (água por papel - W/P)

Em relação ao papel sulfite, os valores de resistência mecânica à tração para taxa de absorção superiores à 0,5 se apresentaram em torno de 1 MPa. Este valor indica uma perda de resistência de 8 vezes.

Figura 6.27 – Determinação de resistência mecânica à tração de Papel Sulfite (75g/m²) em função de taxa de absorção de água (água por papel - W/P)

Por fim, o papel seda, cuja curva de tensão de ruptura em função da taxa de absorção é apresentada na Figura 6.28, também apresentou comportamento diferenciado dos outros materiais celulósicos. Visto que foi encontrado valor de mínimo quadrado igual a 0,988 para a regressão logaritimica dos valores estudados.

Neste grafico, pode ser também ser observada a redução de aproximadamente 50 vezes na resistência mecânica do material em função da ação da água.

Adicionalmente, pode-se observar que o papel seda proporciona praticamente a mesma perda de resistência mecânica em função da taxa de absorção que o papel sulfite. Enquanto a maior perda de resistência foi encontrada para o papel vegetal, como pode ser observado na Figura 6.29.

Figura 6.28 – Determinação de resistência mecânica à tração de Papel Seda (18g/m²) em função de taxa de absorção de água (água por papel - W/P)

Figura 6.29 – Apresentação comparativa entre resistência mecânica de materiais celulósicos, e perda de resistência dos materiais em função de 60 segundos de imersão em água

6.2.4 Análise microscópica de materiais

Tendo o objetivo de justificar o comportamento do material, foi realizada uma análise micrográfica do rompimento dos 4 tipos de papel, conforme apresentado na Figura 6.30.

Figura 6.30 – Micrografia de materiais celulósicos, sendo a) papel vegetal (75g/m²); b) papel seda (18g/m²); c) papel sulfite (75g/m²); e d) papel sulfurizé (35g/m²)

Ao analisar esta figura, pode-se identificar que foi empregado de tratamento químico para os papéis vegetal (a), sulfite (c) e sulfurizé (d), enquanto para o papel seda (b) foi realizado tratamento mecânico da polpa de papel. Também é possível identificar que os papéis sulfite e sulfurizé sofreram processo de branqueamento (*bleaching*), sendo o nível branqueamento maior para o papel sulfurizé.

Adicionalmente, pode-se observar uma densidade elevada para o papel Vegetal (75g/m²), sendo identificadas fibras curtas, ao contrário do papel

Sulfite (75g/m²), que apresentou ser constituído de fibras longas. Já os papéis Sulfurizé e Seda, apresentaram fibras médias.

Atentando-se a este fato, aliado à resistência mecânica destes materiais, pode-se identificar que os tipos de papel que apresentavam fibras curtas proporcionaram maior resistência. Contudo, este resultado pode ser atribuído ao tipo de madeira utilizado na fabricação do papel, assim como processo de fabricação de polpa, quantidade de lignina e tipo de branqueamento.

Por outro lado, ao analisar a taxa de absorção destes materiais, pode-se identificar que o processo de branqueamento proporcionou maior resistência à absorção de água. Em adição, foi identificado que o processo de fabricação mecânico de polpa (Papel Seda) promoveu maior taxa de absorção, devido à alta porosidade encontrada neste material.

6.2.5 Seleção de material celulósico

Em conclusão, para a seleção do material celulósico utilizado neste projeto, foi utilizada uma matriz de análise relativa (Tabela 6.10), de forma a identificar o tipo de material mais adequado para esta aplicação.

Nesta tabela, são relacionados os principais requisitos identificados no material celulósico de forma a permitir a implementação da concepção proposta deste trabalho. Adicionalmente, como resultado desta análise, é indicado o papel seda como para ser utilizado neste projeto.

Desta forma, a partir da seleção deste material, foi possível desenvolver a formulação do material compósito, assim como o processamento do mesmo.

Tabela 6.10 – Matriz de análise relativa de materiais celulósicos

Propriedades	Materiais							
	Papel Vegetal	Papel Sulfurizé	Papel Sulfite	Papel seda				
Espessura de camada	Material de Referência	0,1	1	0,05	0	0,1	1	0,03
Opacidade de material seco		63,75%	-1	87,92%	-1	91,54%	-1	83,38%
Opacidade de material Molhado		54,68%	-1	84,89%	-1	87,31%	0	63,75%
Taxa de absorção (1 min)		1,2	-1	1,08	-1	0,89	1	2,5
Resistência mecânica à tração de material seco		27,32 Mpa	-1	14,02 Mpa	-1	8,90 Mpa	-1	15,22 Mpa
Resistência mecânica à tração de material molhado (1 min)		0,59 Mpa	1	2,54 Mpa	-1	0,88 Mpa	1	2,62 Mpa
Análise Total	0	pontos	-2	pontos	-5	pontos	1	pontos

6.3 Desenvolvimento de material compósito

Com relação ao desenvolvimento do material compósito, foram realizados estudos relacionados à identificação da formulação do material compósito, assim como de seu comportamento em função da quantidade de polímero impregnado, e do teor dos componentes do material polimérico. Adicionalmente, esta seção apresenta um estudo visando validar o princípio funcional do processo proposto neste trabalho, sendo identificada a adesividade entre camadas. Por fim, foi realizado um estudo de otimização que busca maximizar a resistência mecânica do compósito assim como a força de arrancamento do ensaio de adesividade.

6.3.1 Resistência mecânica a tração em função de percentual de polímero

Com objetivo de identificação do comportamento mecânico do material compósito em função do percentual de polímero. Foi realizado um estudo relacionando a resistência mecânica média à tração do material compósito, como pode é descrito na Seção 5.3.1.

Neste estudo, foi observada a tensão de ruptura do material compósito para 5 valores percentuais de polímero, como pode ser observado na Figura 6.31. Neste estudo, foi optado por utilizar o material B, visto que este material apresentou a maior resistência mecânica à tração, entre os materiais estudados.

Figura 6.31 – Curva de tensão de ruptura de material Compósito em função do percentual de polímero impregnado em substrato celulósico, sendo composto por papel seda e material polimérico B

Através desta curva, torna-se possível identificar uma faixa de contribuição do polímero para a resistência mecânica entre 0 e 8. Neste caso, foi possível identificar que o aumento da resistência mecânica à tração do material compósito é promovido pelo percentual de polímero impregnado em papel, seguindo como padrão, uma regressão polinomial de segunda ordem.

6.3.2 Determinação de formulação de material compósito

Com o objetivo de identificar uma formulação do material compósito adequada para ser utilizada na validação da proposta deste projeto. Foi realizado um planejamento de experimentos, conforme apresentado na Seção 5.3.

Neste estudo, foram considerados como fatores de resposta, a taxa de absorção do material compósito, a resistência mecânica média a tração e aderência entre camadas.

Resistência mecânica média à tração

Em relação à resistência média à tração do material compósito, foi estudada a contribuição do material polimérico para a resistência mecânica do compósito através de planejamento de experimentos (DoE), conforme apresentado na Seção 5.3.2. Adicionalmente, foi determinada para a realização deste estudo a relação polímero/papel entre 4,5 e 5,5, de modo a manter o mesmo parâmetro de comparação.

Na Figura 6.32, foi possível observar que tanto o efeito principal quanto o efeito secundário, indicam o fotoiniciador como o principal componente que contribui para o aumento da resistência mecânica do compósito à tração.

Nesta figura, torna-se também possível identificar que o aumento da concentração de iniciador proporciona a queda dos valores de resistência.

Figura 6.32 – Diagramas de efeito principal e secundário de composição de material compósito para a tensão de ruptura

Já ao analisar o diagrama de contorno da tensão de ruptura em função da composição do material (Figura 6.33), pode-se identificar valores altos de tensão para concentrações baixas de iniciador. Cabe ressaltar que para estes níveis de

concentração, foram encontrados os maiores valores de conversão, indicando a grande relação da resistência mecânica com a taxa de polimerização.

Pode também ser observado nesta figura, que o aumento de oligômero na formulação proporciona maiores valores resistência para concentrações maiores de iniciador.

Figura 6.33 – Diagramas de contorno de tensão de ruptura de material compósito em função de teor de componentes de sua formulação

Contudo, ao observar a o diagrama de contorno da tensão de rompimento em função da relação entre monômero e oligômero (M/O) e da concentração de iniciador (Figura 6.34), pode-se identificar que os maiores valores de resistência mecânica à tração foram encontrados para níveis altos de monômero e concentrações baixas de iniciador.

Figura 6.34 – Diagramas de contorno de tensão de ruptura de material compósito em função de relação monômero/oligômero e concentração de iniciador

Resistência mecânica média à tração em meio à água

Visto que a concepção apresentada neste trabalho contempla a remoção de material residual através de solvente (água), foi realizado um estudo identificando a perda de resistência do material compósito em função da taxa de absorção de água, conforme descrito na Seção 5.3.2.

Neste caso, foram encontrados valores de absorção de água para tempo de imersão de 60 segundos, sendo levados em seguida os valores de tensão de ruptura em presença de água. Neste caso, não foi observadas diferenças entre os valores de absorção dos materiais estudados, tendo suas taxas de absorção iguais a 30% do compósito.

Em relação aos efeitos principais e secundários encontrados neste estudo, a Figura 6.35 indica o maior efeito proporcionado pelo iniciador. Pode-se também observar que as maiores perdas de resistência foram encontradas nos materiais com concentrações altas de iniciador, chegando à perda de 77% da resistência original.

Figura 6.35 – Diagramas de efeito principal e secundário de composição de material compósito para a tensão de ruptura em meio a água

Com relação à tensão de ruptura do material compósito em presença de água em função da composição do material, pode ser observado na Figura 6.36 que são obtidos valores de resistência superiores para valores altos de monômero. Contudo, torna-se também possível observar a tendência do aumento da resistência em função da redução de iniciador, situação onde foi observada maiores valores de conversão polimérica.

Figura 6.36 – Diagramas de contorno de tensão de ruptura de material compósito em meio à água em função de teor de componentes de sua formulação

Como observado ao longo deste trabalho, pode-se observar a direta relação entre monômero e oligômero para a determinação do comportamento do material. Desta forma, pode-se observar como contraste aos altos valores de resistência à tração do compósito, que a taxa de monômero por oligômero (M/O) apresenta maiores valores de perda percentual de resistência para concentrações baixas de iniciador.

Figura 6.37 – Diagramas de contorno de tensão de ruptura de material compósito em presença de água em função de relação monômero/oligômero e concentração de iniciador

Aderência entre camadas

Em relação à determinação da aderência entre camadas de compósito, foram realizados estudos conforme descrito na Seção 4.3.12. O objetivo principal deste estudo é de identificar a resistência mecânica da junta adesiva formada entre camadas, e considerando um grau de conversão de 60%.

Adicionalmente, foram analisados os modos de falha proporcionados por cada formulação de material, sendo relacionada esta falha com o gradiente de polimerização proporcionado pelo LED UV.

Este relacionamento pode ser observado através da Figura 6.38, onde são apresentadas as formas de propagação da falha, podendo ser homogênea ou ao longo da borda de contorno da luz emitida pelo LED UV.

Figura 6.38 – Foto de propagação de ruptura por a) borda de contorno de luz e b) homogênea

Na Tabela 6.11, poder ser observada a relação entre composição de material, tempo de exposição em UV, resistência mecânica à arrancamento (aderência), modo de falha observado e relação com gradiente de polimerização.

Tabela 6.11 – Relação de formulação de material, força de arrancamento, modo de falha e propagação de ruptura

mat	exp	Monomero (ml)		Oligomero (ml)		Fotoiniciador (%)		Aderência (kgf)	Modo de Falha	Propagação de ruptura
A	1	-	5	-	3	-	2.00%	0.135	Modo de Falha em fibra de substrato	Borda de contorno de luz
B	2	+	10	-	3	-	2.00%	0.125		Borda de contorno de luz
C	3	-	5	+	5	-	2.00%	0.14		Homogêneo
D	4	+	10	+	5	-	2.00%	0.135		Homogêneo
E	5	-	5	-	3	+	5.00%	0.12		Homogêneo
F	6	+	10	-	3	+	5.00%	0.125		Borda de contorno de luz
G	7	-	5	+	5	+	5.00%	0.1175		Homogêneo
H	8	+	10	+	5	+	5.00%	0.1375		Borda de contorno de luz

Em relação aos efeitos principais proporcionados pela formulação do material para a aderência, pode-se constatar, conforme observado na Figura 6.39, que o maior efeito é proporcionado pela concentração de iniciador. Contudo, esta figura ainda indica a interação entre monômero e iniciador como o termo que promove maior contribuição para a aderência entre camadas.

Neste caso, pode-se observar que com o aumento de oligômero e redução de iniciador, pode-se observar o aumento dos valores de adesividade.

Figura 6.39 – Diagramas de Efeito principal e Efeito secundário de resistência de adesividade entre camadas em função de componentes de material

Esta propriedade também pode ter seu comportamento analisada através da Figura 6.40, que apresenta diagramas de contorno da adesividade média em função da formulação de material polimérico.

Através desta figura, pode-se identificar que para concentrações baixas de iniciador, obtém-se o aumento da adesividade em função da redução de monômero e aumento de oligômero. Em contrapartida, se forem consideradas concentrações altas de iniciador, esta resposta é obtida através do aumento simultâneo de monômero e oligômero.

Figura 6.40 – Diagramas de contorno de resistência de adesividade entre camadas em função de componentes de material

Adicionalmente, ao analisar a contribuição da proporção entre monômero e oligômero (M/O), conforme apresentado na Figura 6.41, pode ser observada uma maior adesividade para valores M/O entre 1 e 2, em paralelo à concentração de iniciador entre 2 e 2.5%.

Figura 6.41 – Diagramas de contorno de resistência de adesividade entre camadas em função de proporção entre monômero por oligômero e concentração de fotoiniciador

Otimização de material compósito

Em função das diferentes respostas proporcionadas pelos componentes do material compósito, foi realizado um estudo de otimização com o objetivo de identificar a formulação de material mais indicada ser empregada neste projeto. Em contraste com o estudo de otimização realizado para o material polimérico, este estudo visa identificar as regiões onde são encontrados os maiores valores de resistência à tração em presença ou não de água aderência entre camadas.

A descrição deste problema de otimização pode ser observado nas Equações abaixo, tendo esta otimização o objetivo maximizar a tensão de ruptura em presença ou não de água e maximizar a adesividade entre camadas.

$$Max \rightarrow F_{adesiv}, \sigma_{rup}, \sigma_{rup_{agua}} \quad (6.8)$$

Submetido à:

$$0,13 \leq F_{adesiv} [kgf] \quad (6.9)$$

$$28 \leq \sigma_{rup} [MPa] \quad (6.10)$$

$$13 \leq \sigma_{rup_{agua}} [MPa] \quad (6.11)$$

Adicionalmente, a Figura 6.42 apresenta a faixa de viabilidade para as restrições do estudo de otimização. Para a identificação do valor ótimo do estudo, foram definidos como valores iniciais: 5ml para monômero; 3ml para oligômero e 2% para iniciador.

Como resultado, foi possível identificar como ótimo local a formulação de material: 10ml de monômero; 4,40 de oligômero e 2% de iniciador. Através desta formulação é possível observar como respostas: 0.132kgf de força de adesividade; 29 MPa de tensão de ruptura e 13,60 MPa de tensão de ruptura em presença de água.

Figura 6.42 – Indicação de faixa de viabilidade às restrições do problema de otimização

6.3.3 Comportamento de microestrutura de compósito

Com o objetivo de explicar o comportamento do material compósito, foram realizados estudos da microestrutura do material, sendo analisadas regiões de transição de deposição, vistas de transversais e frontais do compósito e seções transversais de material com múltiplas camadas de substrato.

Na Figura 6.43, podem ser observadas as imagens micrograficas de vistas frontais substrato e compósito. Nesta imagem, pode observar a influência do polímero para o compósito, visto que as porosidades do substrato são preenchidas pelo material polimérico.

Figura 6.43 – Imagens microscópicas de vista de topo de a) ruptura de substrato celulósico (papel seda); b) ruptura de material compósito com relação polímero/papel igual a 6,5; c) região central de material celulósico (papel seda); e d) região central de compósito com relação polímero/papel igual a 6,5

Adicionalmente, a Figura 6.44 apresenta a micrografia da seção transversal de substrato e compósito, identificando o nível de penetração do material polimérico no substrato. Através desta figura, torna-se possível identificar a concentração do

polímero em meio o substrato. Consequentemente, evidenciando o sentido de construção das camadas para baixo, em adição à polimerização ser realizado pelo topo.

Figura 6.44 – Imagens microscópicas de seção transversal de a) material compósito e b) substrato celulósico (papel seda)

Já a Figura 6.45 apresenta a seção transversal do material compósito com múltiplas camadas. Onde é evidenciada a interação entre material polimérico presente nas camadas. Adicionalmente, através desta figura, pode-se identificar o sobrematerial proveniente da adição de polímero no substrato. Consequentemente, sendo possível estimar fator de correção para dimensional da peça final no sentido de construção de camadas (z). Por fim, este fator de correção pode ser identificado como 6μm por camada.

Por outro lado, esta figura também permite identificar a relação entre camadas, evidenciando a formação de um material contínuo e homogêneo. Em adição, isto explica o comportamento encontrado na análise de modo de falha do ensaio de aderência entre camadas, visto que em todos os casos estudados foi observado rompimento no substrato.

Figura 6.45 – Imagens microscópicas de seção transversal de material compósito com múltiplas camadas

PARTE II – VALIDAÇÃO DE PROPOSTA DE PROCESSO

7 PROJETO CONCEITUAL DO EQUIPAMENTO

Após o desenvolvimento do material compósito a ser utilizado neste projeto, este capítulo apresenta os estudos que foram realizados para a determinação do layout de equipamento, assim como desenvolvimento do sistema de controle, sistema de alimentação e sistema de alimentação de material celulósico. Neste capítulo, é também apresentada uma proposta de equipamento protótipo para validação funcional da proposta de processo.

7.1 Desenvolvimento Sistema de deposição

Conforme indicado em análise funcional, as funções de formação de compósito, alimentação e deposição de polímero foram estipuladas para compor o sistema de deposição, conforme apresentado na

Figura 7.1. Neste sistema, tem-se o material polimérico no estado líquido como uma de suas entradas, enquanto a deposição de material recebe como entrada, comandos do sistema de controle e posicionamento. Neste caso, este inter-relacionamento pode ser representado pela fixação do sistema de deposição nos eixos de posicionamento x-y.

Figura 7.1 – Indicação de funções de sistema de deposição apresentado em análise funcional

Para o desenvolvimento do sistema de deposição, foi elaborada uma matriz morfológica a partir de levantamento de concepções identificadas no estado da arte, Seção 3.5. Nesta Matriz, Tabela 7.1, é apresentado um apanhado de requisitos de projeto e soluções possíveis para cada um destes. Adicionalmente, foram indicadas, nesta matriz, 4 concepções de sistema de deposição baseadas em sistemas identificados no levantamento do estado da arte.

Tabela 7.1 – Matriz morfológica de sistema de deposição, indicando concepções e suas principais aplicações

Funções	Concepções					
	1	2	3	4	5	6
Forma de deposição	contínua	jato de tinta (gotas)	spray	Carimbo (Tampografia)	Rolo	
controle de dosagem	deslocamento de embolo	pressão	qtde gotas/s	Gravidade	Adsorção/contato	Porosidade / furos
sistema de cura	LED UV	lâmpada UV	UV Laser	Termico		
Acoplamento entre Sistema de cura e sistema de deposição	sistemas Acoplados + processos sequenciais	sistemas Acoplados + processos paralelos	sistemas independentes + processos sequenciais	sistemas independentes + processos paralelos		

Concepção 1		Concepção 2
Concepção 3		Concepção 4

Na Figura 7.2 são apresentadas ilustrações das concepções encontradas na matriz morfológica acima apresentada. Nesta figura, “a” representa concepção 1; “b”, concepção 2; “c”, concepção 3; e “d”, concepção 4.

A partir do levantamento destas concepções de sistema de deposição, foi elaborada uma matriz de seleção relativa (Tabela 7.2), com o objetivo de determinação da concepção a ser utilizada no projeto.

Nesta tabela, é especificada uma concepção como referência, sendo seus requisitos de projeto comparados com os das outras concepções. Nesta análise, os requisitos de projeto das concepções avaliadas são somente assinalados como melhores (+1), piores (-1) ou iguais (0) aos da concepção de referência. Desta forma, através da soma destes pesos, é possível determinar a concepção mais adequada para o projeto.

Figura 7.2 – Ilustrações de concepções encontradas em matriz morfológica de sistema de deposição de material fotopolimérico, sendo: a) Concepção 1; b) Concepção 2; c) Concepção 3; d) Concepção 4

Neste caso, as concepções indicadas para serem empregadas no projeto foram a concepção 3 e concepção 4. Em ambos os casos, o sistema de formação de compósito foi baseado em laser num processo posterior à deposição, enquanto ambas as formas de deposição foram do tipo de área: sendo tampografia (concepção 3) e litografia (concepção 4).

Logo, para a decisão de qual das duas concepções seriam utilizadas para validação funcional de processo proposto, a complexidade de implementação destas soluções foi empregada como critério de desempate. Assim, a tampografia (concepção 3) foi escolhida pelo fato de esta poder ser realizada de forma manual.

Tabela 7.2 – Matriz de análise e seleção de concepções de sistema de deposição

	Concepções			
	Concepção 1	Concepção 2	Concepção 3	Bubble jet Inkjet head (HP)
Requisitos/características				
Viscosidade material				
requisitos químicos para funcionamento				
nível de Complexidade de controle				
Homogeneidade				
resolução				
Velocidade de deposição				
volume de reservatório				
inércia de deposição (stopping delay)				
Compatibilidade com material				
resistência à corrosão				
	Referência			
Peso total	Referência	0	-4	7

7.2 Desenvolvimento de Sistema de alimentação de substrato

Em relação ao sistema de alimentação de substrato, foram identificadas as funções de alimentação do substrato e fixação e posicionamento do substrato como componentes funcionais deste sistema, como pode ser observado na Figura 7.3.

Nesta figura, também é possível observar como funções de entrada, o material celulósico laminado, assim como o sinal vindo do sistema de posicionamento e controle.

Para o desenvolvimento do sistema de alimentação de substrato, foi utilizado a metodologia de criatividade chamada de matriz morfológica, tendo como conceito fundamental o levantamento de requisitos de projeto e possíveis concepções para implementação destes.

Na Figura 7.4 são apresentadas ilustrações das concepções encontradas na matriz morfológica acima apresentada. Nesta figura, “a” representa concepção 1; “b”, concepção 2; “c”, concepção 3; e “d”, concepção 4.

Figura 7.4 – Ilustrações de concepções encontradas em matriz morfológica de sistema de alimentação de substrato, sendo: a) Concepção 1; b) Concepção 2; c) Concepção 3; d) Concepção 4

A partir desta matriz morfológica, foi possível identificar 5 concepções de sistemas de alimentação de material. Sendo que para a avaliação destas concepções, foi empregada uma matriz de análise relativa, conforme apresentado na Tabela 7.4.

Tabela 7.4 – Matriz de análise e seleção de concepções de sistema de alimentação de substrato celulósico, sendo apresentados os requisitos de projeto utilizados para seleção, assim como as ilustrações descritivas de concepções

	Concepções			
	Concepção 1	Concepção 2	Concepção 3	Concepção 4
Requisitos/características				
integridade de material	Referência	(+) 1	(+) 1	(0) 0
Volume de equipamento		(+) 1	(+) 1	(+) 1
Desperdício de material		(+) 1	(+) 1	(+) 1
complexidade do sistema mecânico		(+) 1	(-) -1	(+) 1
dificuldade de implementação		(-) -1	(-) -1	(+) 1
disponibilidade de material no mercado		(0) 0	(+) 1	(0) 0
custo de matéria prima		(0) 0	(+) 1	(0) 0
Peso total	Referência 0	3	3	4

Como resposta desta análise, foi identificada a concepção 4 como a mais indicada para utilização no projeto. Esta concepção é caracterizada pelo fornecimento do material celulósico em rolo/bobina direto, enquanto a segregação do material para construção das próximas camadas é realizada por meio de corte a laser. Neste conceito, o posicionamento do substrato é garantido por régua fixa que comprime substrato em função da elevação da plataforma.

7.3 Desenvolvimento de Sistema de posicionamento

Com relação ao desenvolvimento do sistema de posicionamento, foram realizados estudos referentes à elaboração e seleção de concepções de equipamento, sendo, adicionalmente, determinados os elementos de máquina mais adequados para serem utilizados neste projeto.

7.3.1 Identificação de concepção de projeto

Para o desenvolvimento de sistema de posicionamento, foram estabelecidas restrições de configuração de equipamento baseadas nas concepções de sistema de deposição de material fotopolimérico e sistema de alimentação de substrato.

Para manter alinhamento ortogonal de sistema de alimentação de substrato com plataforma de construção e manter distância com laser, foi definido que o deslocamento da plataforma deve seguir o sentido de empilhamento das camadas (eixo z). Da mesma forma, a plataforma de construção deve ser fixa no sentido horizontal (eixos x e y). Com isto, permitindo que as réguas de fixação de substrato fossem fixas, de gravidade ou até mesmo de servo-acionados.

Logo, o deslocamento do laser para o processo de formação de compósito deve ser feito ao longo dos eixos x e y. Assim, foi escolhida para este projeto a concepção sistema de posicionamento apresentada na Figura 7.5. Esta concepção foi amplamente utilizada em primeiras gerações de FDM (CRUMP *et al.*, 2009; GIBSON *et al.*, 2010).

Figura 7.5 – Ilustração de concepção de sistema de posicionamento de primeiras gerações de processos FDM (CRUMP *et al.*, 2009)

7.3.2 Levantamento de função de custo-tolerância

Como critério de seleção de elementos de máquina para o sistema de posicionamento, foi realizado um estudo relacionando o tipo, custo e erro proporcionado por estes componentes. Adicionalmente, foi também identificado a relação entre custo e tolerâncias promovidas por processos de fabricação.

O objetivo principal deste estudo é de identificar as funções de custo-erro ou custo-tolerância para os principais elementos de um sistema de posicionamento, como guias de movimentação, transmissão de movimento e suportes (estrutura).

Em relação à determinação do custo dos componentes, foi realizada uma pesquisa de mercado sendo utilizado como referência o rolamento linear, para guias de movimentação, e fuso trapezoidal, para transmissão de movimento.

Na Tabela 7.5, pode ser observado um levantamento dos principais componentes utilizados em sistemas de posicionamento, assim como o erro geral proporcionado por estes. Adicionalmente; é também apresentada a grade de precisão destes componentes e o seu custo relativo, conforme (SLOCUM, 1992; GATES, 2006; HIWIN, 2006; 2008; THOMSON, 2009a; b; GATES, 2011).

Tabela 7.5 – Relação de principais elementos de transmissão e guia, sendo apresentado a grade de precisão, erro geral e custo relativo proporcionado por componente

	Elementos de Máquina	Grade de precisão	Erro geral	Custo relativo
Guias de movimentação	Rolamento linear	normal (c)	38 μm	1
		Alto (H)	29 μm	1.170731707
	Guia Linear - trilho perfilado	normal (c)	17 μm	1.97597561
		Alto (H)	12 μm	2.173658537
		Precisão (P)	6 μm	2.498780488
		Superprecisão (SP)	3 μm	2.999756098
		Ultraprecisão (UP)	2 μm	3.749634146
Transmissão de movimento	Fuso Trapezoidal	IT10	500 μm	1
	Correia sincronizadora T10 + polia IT7	IT07	100 μm	1.291248207
	Fuso de esferas recirculantes	C10	210 μm	1.552941176
		C07	52 μm	1.918425907
		C05	23 μm	1.833572453
		C03	12 μm	8.3

Adicionalmente, foi identificada a curva de erro geral em função do custo do componente, apresentado na Figura 7.6 e Figura 7.7. A partir deste levantamento, foram determinadas as regressões exponenciais e de potência das guias de movimentação e elementos de transmissão de movimento, respectivamente. Pode-se observar que os mínimos quadrados destas regressões apresentaram valores superiores a 0.95, indicando que estas curvas apresentam confiabilidade superior a 5%.

Figura 7.6 – Determinação de regressão exponencial de erro geral de guias de movimentação em função de custo de componente

Nestas figuras, podem ser também identificados os tipos de componentes em relação ao custo determinado. Desta forma, sendo possível especificar o componente conforme custo relativo.

Figura 7.7 – Determinação de regressão potência de erro geral de elementos de transmissão de movimento em função de custo de componente

Por outro lado, para a determinação do custo em função da tolerância proporcionada pelo processo de fabricação, foi utilizado um modelo matemático conforme apresentado por (HU e XUE, 1994). Para este estudo, foi utilizado o modelo de reciprocidade, Equação (7.1), enquanto para a faixa de aplicação, foram estipuladas as grades de tolerância entre IT1 e IT7.

Nesta equação, o custo é uma função da tolerância (δ), enquanto c_0 é um coeficiente de sensibilidade do modelo. Consequentemente, para a grade de tolerância de referência (IT7), este coeficiente foi determinado como 0.052mm. Desta forma, sendo atribuído o custo relativo de 1 para IT7.

$$Custo = c_0 \cdot \delta^{-1} \quad (7.1)$$

Adicionalmente, a Figura 7.8 apresenta graficamente a curva desta função, sendo relacionada a tolerância proporcionada pelo processo de fabricação e o seu custo equivalente.

Figura 7.8 – Determinação de curva de tolerância em função do custo proporcional do processo de fabricação

Por fim, foi possível identificar um modelo matemático para a determinação do custo total do equipamento a partir dos elementos de máquina estudados. Neste modelo, apresentado na Equação (7.2), são considerados os custos referentes às guias de movimentação, componentes de transmissão de movimento e custo de fabricação de suportes e estruturas.

$$C_{total} = (C_{g_x} \cdot N_{a_x} + C_{g_y} \cdot N_{a_y} + C_{g_z} \cdot N_{a_z}) \cdot w_1 + (C_{t_x} \cdot N_{b_x} + C_{t_y} \cdot N_{b_y} + C_{t_z} \cdot N_{b_z}) \cdot w_2 + C_m \cdot w_3 \quad (7.2)$$

Sendo:

C_{total} a somatória dos custo dos componentes e operações de fabricação (suportes e estrutura

C_{g_x} , C_{g_y} e C_{g_z} o custo das guias de movimentação, considerando os três eixos respectivamente

C_{t_x} , C_{t_y} e C_{t_z} o custo dos componentes de transmissão de movimento, considerando os três eixos respectivamente

C_m o relativo às operações de fabricação

w_1 o peso relativo ao custo das guias de movimentação

w_2 o peso relativo ao custo dos componentes de transmissão de movimento

w_3 o peso relativo ao custo de fabricação

N_{a_x} , N_{a_y} e N_{a_z} a quantidade de guias de movimentação utilizadas no modelo

N_{b_x} , N_{b_y} e N_{b_z} a quantidade de componentes de transmissão de movimento utilizados no modelo

7.3.3 Determinação de modelo matemático

Para determinação do modelo matemático utilizado para determinação do erro final, foi empregado um modelo de estimativa de erros (SLOCUM, 1992). Neste modelo é determinado o erro final do equipamento através de transformações homogêneas (*Homogeneous Transformation Matrix* – HTM), conforme apresentado na Seção 3.6.3.

Para a elaboração deste modelo, foram determinados um sistema de coordenada relativo a cada eixo do equipamento, como pode ser observado na

Figura 7.9. Nesta figura, é apresentado um esquemático dos eixos e dimensões principais de primeiras gerações de equipamentos FDM.

Figura 7.9 – Determinação de sistemas de coordenada para cada eixo de movimentação do equipamento de posicionamento, baseado em primeiras gerações de FDM.

Adicionalmente, esta figura também apresenta as dimensões principais do equipamento, assim como os componentes utilizados em primeiras gerações de FDM. Em adição, as dimensões apresentadas nesta figura foram inicialmente utilizadas na validação do modelo matemático, sendo equivalentes às dimensões principais do equipamento Fortus 250mc (STRATASYS, 2011).

Consequentemente, o modelo matemático obtido a partir destas determinações pode ser observado nas Equações (7.3), (7.4) e (7.5), onde são apresentadas as HTM de cada um dos eixos.

$${}^T T_{x_{error}} = \begin{bmatrix} 1 & -\varepsilon_{z_1} & \varepsilon_{y_1} & 150 - X + \delta x_1 \\ \varepsilon_{z_1} & 1 & -\varepsilon_{x_1} & 25 + \delta y_1 \\ -\varepsilon_{y_1} & \varepsilon_{x_1} & 1 & 50 + \delta z_1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (7.3)$$

$${}^x T_{y_{error}} = \begin{bmatrix} 1 & -\varepsilon_{z_2} & \varepsilon_{y_2} & \delta x_2 \\ \varepsilon_{z_2} & 1 & -\varepsilon_{x_2} & 125 - Y + \delta y_2 \\ -\varepsilon_{y_2} & \varepsilon_{x_2} & 1 & -25 + \delta z_2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (7.4)$$

$${}^y T_{z_{error}} = \begin{bmatrix} 1 & -\varepsilon_{z_3} & \varepsilon_{y_3} & -150 + \delta x_3 \\ \varepsilon_{z_3} & 1 & -\varepsilon_{x_3} & -150 + \delta y_3 \\ -\varepsilon_{y_3} & \varepsilon_{x_3} & 1 & -25 + Z + \delta z_3 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (7.5)$$

Sendo, X,Y,Z posições de deslocamento entre eixos; ε_x , ε_y e ε_z erros angulares e δx , δy e δz erros lineares nos sentidos x, y, z, respectivamente.

Adicionalmente, a Equação (7.6) apresenta a determinação do erro final do equipamento, considerando apenas erros mecânicos provenientes de problemas geométricos dos componentes.

$$E_R = {}^R T_{z_{error}} \cdot {}^{z-1} T_z \rightarrow \begin{bmatrix} \delta x \\ \delta y \\ \delta z \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & X \\ 0 & 1 & 0 & Y \\ 0 & 0 & 1 & Z \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} 1 & -\varepsilon_z & \varepsilon_y & X + \delta x \\ \varepsilon_z & 1 & -\varepsilon_x & Y + \delta y \\ -\varepsilon_y & \varepsilon_x & 1 & Z + \delta z \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (7.6)$$

7.3.4 Validação de modelo numérico

Com o objetivo de validação do modelo matemático, foi utilizado como referencial, o equipamento comercial Fortus 250mc, fornecendo valores de precisão

iguais a $\pm 127\mu\text{m}$ nos sentidos x e y, e $250\mu\text{m}$ no sentido z (espessura de camada) (STRATASYS, 2011).

Para a determinação das tolerâncias e erros do modelo matemático, foram especificadas como componentes: Correia sincronizadora T10, polia sincronizadora IT7 com 30mm de diâmetro, fuso de esferas recirculantes de precisão C10, rolamentos lineares de precisão normal e grade de tolerância de fabricação igual a IT4. Adicionalmente, foi considerado para determinação do modelo matemático o ponto de zero máquina no centro da mesa de construção.

Como resultado deste estudo, foi obtido o erro geral do equipamento através do modelo matemático proposto, sendo apresentado na Tabela 7.6. Nesta tabela, torna-se possível validar o modelo matemático proposto, visto que a diferença entre os resultados obtidos e os anunciados pelo equipamento comercial é de $\pm 1\mu\text{m}$.

Tabela 7.6 – Comparativo entre erro final estimado por modelo matemático e precisão anunciado por fabricante de equipamento Fortus 250mc (STRATASYS, 2011).

Direção	Erro do Modelo (mm)	Precisão de FDM 250mc (mm)
x	-0,128	$\pm 0,127$
y	-0,126	$\pm 0,127$
z	-0,244	0,250
Media	0,166	0,168

Desta forma, pode-se dizer que o modelo proposto é válido para a realização dos estudos apresentados neste projeto, como a determinação dos componentes do sistema de posicionamento e otimização numérica do sistema.

7.3.5 Otimização de sistema de posicionamento -“Cost and Error Budget”

Com o objetivo de identificar a configuração de equipamento de posicionamento mais adequado para ser empregado neste projeto, foram realizados estudos de otimização relacionando o custo total do equipamento, assim como o seu erro final.

Para a realização destes estudos, foi empregada a metodologia de atribuição de pesos (*Goal Attainment*), visto que o problema de otimização possuía múltiplos objetivos. Adicionalmente, a solução do problema foi realizado através de Newton modificado, tendo como pontos iniciais para as interações iguais aos valores de referência de guias de movimentação, componentes de transmissão de movimento e custo de fabricação (1).

Este estudo foi realizado através da ferramenta computacional Matlab, sendo o problema de otimização descrito como:

$$\text{Min} \rightarrow f(\text{cost}, \text{error}) = C_{\text{total}} \cdot w + \text{Error} \cdot (1 - w) \quad (7.7)$$

Submetido à:

$$1 \leq C_g \leq 5 \quad (7.8)$$

$$1 \leq C_t \leq 3 \quad (7.9)$$

$$1 \leq C_m \leq 15 \quad (7.10)$$

Nesta otimização, foi atribuído o peso w para as funções objetivo (custo e Erro), variando entre 0 e 1. Desta forma, permitindo identificar a função de compromisso (*Optimal Pareto*) deste modelo matemático.

Esta otimização também considera como restrições, custo de 1 a 5 para guias de movimentação, 1 a 3 para componentes de transmissão de movimento e 1 a 15 para custo de fabricação. Adicionalmente, foi estipulado o peso de custo igual a 3 componentes de transmissão de movimento de forma a normalizar a função de custo.

Como resultado deste estudo, foi encontrado uma media de erro final médio igual a $141.46\mu\text{m}$, considerando uma otimização balanceada. Ou seja, considerando o peso de funções objetivo iguais a 0.5. Neste caso, o custo relativo encontrado foi de 1.59 vezes o custo mais baixo estudado, sendo possível identificar como componentes: rolamento linear de alta precisão para guias de movimentação em x e y; fusos de esfera recirculante C7, para componentes de transmissão de movimento em x e y; e fuso de esferas recirculantes C5 para movimentação em z. Cabe também ressaltar que esta solução proporciona um erro inferior ao erro encontrado no equipamento comercial estudado em $27\mu\text{m}$.

Adicionalmente, foi encontrada a função de compromisso deste modelo, onde são apresentados os valores de otimização conforme a variação do peso das funções objetivo. Esta curva é apresentada na Figura 7.10, sendo também apresentados os pontos de otimização balanceada ($w=0.5$) e solução equivalente à Fortus 250mc.

Figura 7.10 – Curva apresentando função de compromisso apresentando pontos de otimização balanceada e de concepção de Fortus 250mc

Por outro lado, através deste estudo, foi possível identificar os componentes relativos a cada solução encontrada na função de compromisso, como pode ser observado na Tabela 7.7.

Neste caso, o erro mínimo encontrado em neste estudo é encontrado para o peso igual a 0, onde é ignorado o custo do equipamento na otimização. Para este resultado, o valor de erro médio foi de 37.19 μ m, proporcionando um custo de 2.83 vezes o custo da solução mais barata. A obtenção deste resultado se deve à utilização de grade de tolerância de fabricação igual a IT1, sendo utilizadas guias lineares de ultraprecisão e fusos de esfera recirculantes C5.

Tabela 7.7 – Relação de faixas de função de compromisso de estudo de otimização e elementos de máquina equivalentes

Weight	X error (μ m)	Y error (μ m)	Z error (μ m)	Average Error (μ m)	Relative Cost	Manufacturing Tolerance	Linear guide xy	Transmission Element xy	Transmission Element z
0	-37,38	-36,62	-37,58	37,19	2,83	IT1	Linear guide (UP)	Ball screw - C5	Ball screw - C5
0,1	-43,09	-41,94	-44,45	43,16	2,51	IT2	Linear guide (SP)	Ball screw - C5	Ball screw - C5
0,2	-52,85	-51,13	-71,66	58,55	2,17	IT2	Linear guide (P)	Ball screw - C5	Ball screw - C7
0,3	-63,24	-60,99	-109,5	77,92	1,94	IT3	Linear guide (C)	Ball screw - C5	Timing belt + pulley IT7
0,4	-78,07	-75,22	-156	103,09	1,75	IT4	Linear Bearing (H)	Ball screw - C7	Timing belt + pulley IT7
0,5	-105,6	-102,1	-216,6	141,46	1,57	IT4	Linear Bearing (H)	Ball screw - C7	Ball screw - C10
0,6	-140,1	-135,8	-294,5	190,10	1,41	IT5	Linear Bearing (C)	Timing belt + pulley IT7	Ball screw - C10
0,7	-176,6	-171,2	-383	243,61	1,30	IT5	Linear Bearing (C)	Timing belt + pulley IT7	Lead Screw
0,8	-240,4	-233,1	-541,8	338,48	1,18	IT6	Linear Bearing (C)	Timing belt + pulley IT7	Lead Screw
0,9	-399,3	-388,3	-740,9	509,47	1,06	IT6	Linear Bearing (C)	Ball screw - C10	Lead Screw
1	-730,8	-718,7	-751,6	733,69	1,00	IT7	Linear Bearing (C)	Lead Screw	Lead Screw

A partir deste estudo, foi selecionada a concepção encontrada na otimização balanceada para ser utilizada neste estudo.

7.4 Desenvolvimento de Sistema de Controle

Com o objetivo de realizar o controle do sistema de posicionamento, sistema de deposição e sistema de alimentação de substrato, foram identificadas as

principais características necessárias para atender os requisitos levantados na especificação do projeto.

Em relação aos principais requisitos levantados, destaca-se a utilização de sistema de controle com arquitetura PC-NC, cuja forma de comunicação pode ser via porta USB ou LPT.

Desta forma, foi elaborada uma matriz morfológica de forma a relacionar os requisitos de projeto com possíveis soluções a serem implementadas. Esta matriz pode ser observada na Tabela 7.8, onde são apresentadas 3 concepções de sistemas de controle.

Tabela 7.8 – Matriz morfológica de sistema de controle, indicando concepções conforme combinações de funções exercidas pelo sistema

Function	Conceitos de funções				
	1	2	3	4	5
Software de controle (PC-NC)	Turbo CNC	EMC	MACH 3	outros	N/A
Interface de comunicação	LPT	USB	Virtual LPT (USB-LPT)	Ethernet	N/A
Interface de controle	controle direto (transistores)	controle indireto (PI)	CNC Controller		
Acionamento de sistema de posicionamento	PWM (motores DC)	Passo completo (motores de passo)	Passo Fracionado (motores de passo)	N/A	
Realimentação	Encoder linear	Encoder angular	resolver	N/A	
Acionamento de sistema de deposição	Relê/Solenoide	microcontrolador	PWM	acionamento manu	N/A
Acionamento de lâmpada/LED	Relê	Tiristor	manual	N/A	
Acionamento de alimentação de subs	relê+drives independentes	microcontrolador	PWM	acionamento manu	N/A
Sistema auxiliar de controle	Quadro elétrico/drives	microcontrolador (P	CLP	N/A	
CP1	● — ●		CP 2	● - - - ●	
				CP 3	● ●

Entre as opções apresentados nesta tabela, cabe destacar a dependência entre formas de acionamento, interfaces de comunicação, sistemas de realimentação e software de controle.

A partir da determinação de concepções de sistema de controle realizado por meio deste método de criatividade, foi possível analisar e identificar a solução mais adequada para ser empregada neste trabalho.

Esta análise foi realizada por meio de uma matriz de análise e seleção relativa, sendo escolhida como concepção de referência a concepção 1, como pode ser observado na Tabela 7.9. Nesta tabela, são também apresenta como requisitos de

projeto, custo relacionados à implementação, robustez do sistema, precisão proporcionada, flexibilidade de alteração de parâmetros de processo e tipos de acionamento. Adicionalmente, esta matriz também utiliza como critério de seleção a velocidade máxima proporcionada pelo sistema e portabilidade do equipamento, assim como a função de monitoramento do processo em tempo real.

Tabela 7.9 – Matriz de análise e seleção de concepções de sistema de controle, sendo apresentados os requisitos de projeto utilizados para seleção, assim como as ilustrações descritivas de concepções

Requisitos/características	Concepções		
	CP 1	CP 2	CP 3
Custo de implementação	Referência	-1	1
Robustez do sistema		1	1
Precisão		1	1
Flexibilidade de sistema (alteração de processo)		-1	-1
Velocidade máxima de		1	-1
Torque máximo de acionamento		-1	1
Portabilidade de sistema (tamanho do dispositivo)		-1	-1
possibilidade de adição de		-1	-1
monitoramento de processo		-1	-1
		0	0
Peso total	Referência 0	-3	-1

Como resultado desta análise, foi possível observar que, conforme critérios apresentados nesta tabela, a concepção de referência (concepção 1) foi indicada como a mais adequada para ser utilizada neste projeto.

A partir da determinação desta concepção, foi possível desenvolver os principais sub-sistemas que compõem o controle do equipamento, como o controle do sistema de posicionamento e controle de processo.

Com relação ao controle do sistema de posicionamento, foi utilizado um drive virtual para simular a porta paralela do computador pessoal (porta LPT), proporcionando com que comunicação entre computador e interface de controle NC fosse realizada através de porta USB.

Desta forma, sendo possível utilizar o programa TurboCNC como software de controle PC-NC do equipamento. Adicionalmente, este programa permite o controle de motores de passo de forma direta e fracionada, cujo acionamento é realizado através de drives de controle. Adicionalmente, foi utilizado um interface de controle que permitisse o acionamento de até 6 dispositivos através de relê, como pode ser observado na Figura 7.11.

Figura 7.11 – Layout de interface de controle de sistema de posicionamento

Com o objetivo principal de permitir o monitoramento do processo, assim como a flexibilidade do processo, foi utilizado um CLP para realização do acionamento de sistema de alimentação de substrato e sistema de deposição, assim como controle temperatura, entre outros.

Para a implementação deste projeto, foi escolhido um CLP com 12 entradas analógicas, 14 entradas digitais e 8 saídas digitais, (CLP APB 22MRDL) (ANNELECTRICS, 2011).

Com relação à linguagem de programação PC-NC, optou-se por modificar a linguagem ISO G de forma adequar a linguagem à aplicação em questão. Na Tabela 7.10, é apresentada uma relação de códigos e suas respectivas funções na máquina.

Tabela 7.10 – Relação de comandos de acionamento de equipamento e suas funcionalidades

G91	Define deslocamento relativo
G90	Define deslocamento absoluto
G71	Define sistema métrico
M03	Liga fonte luminosa (Laser 20mW ou 100mW)
M05	Desliga fonte luminosa
M70	Desativa rotina do CLP deposição e alimentação de material)
M71	Aiva rotina do CLP (deposição e alimentação de material)
G04	Liga tempo de espera
P	Determina tempo de espera em segundos
G00	Deslocamento em velocidade máxima
G01	Deslocamento de cabeçote
F	Determina velocidade de deslocamento do laser mm/min

7.5 Projeto Preliminar de Equipamento

Para a validação do processo proposto neste trabalho, fez-se necessário o desenvolvimento e implementação de um projeto funcional preliminar (equipamento protótipo). Desta forma, sendo possível a identificação de viabilidade funcional e caracterização preliminar do processo.

Com relação ao sistema de posicionamento, utilizou-se o os parâmetros de projeto encontrados no resultado ótimo balanceado do estudo de otimização de sistema de posicionamento (Secção 7.3.5).

Para a composição da estrutura do equipamento, foram empregados perfis extrudados de alumínio, permitindo a fixação dos mancais e suportes dos sistemas de forma rápida, modular e ainda mantendo tolerância geral inferior a 0,7mm e de planicidade inferior a 0,3mm.

Na Figura 7.12, é apresentado o desenho isométrico de projeto preliminar que foi desenvolvido para a validação deste trabalho. Nesta figura, é apresentado o layout dos os principais elementos que constituem a proposta de equipamento, como por exemplo: a plataforma de construção, suporte de laser de polimerização, reservatório de material fotopolimérico, sistema de alimentação de substrato; rolo de substrato (papel) e régua de posicionamento e fixação de substrato.

Figura 7.12 – Vista isométrica de projeto preliminar de equipamento protótipo

Com relação às principais etapas deste processo, a Figura 7.13 apresenta um fluxograma relacionando o fluxo de operação do processo proposto. Cabe destacar que a cada camada, é utilizada uma trajetória específica relativa à secção transversal do objeto. Adicionalmente, os processos relacionados à alimentação de substrato e deposição de material são controlados por CLP, enquanto a formação seletiva de compósito e o recuo de plataforma, por controlador PC-NC.

Figura 7.13 – Fluxograma de funcionamento de proposta de processo

7.5.1 Sistema de Posicionamento

Para implementação e validação do projeto, o sistema de posicionamento do projeto preliminar (equipamento protótipo) foi composto de um sistema de

movimentação do laser dependente, linear e ortogonal nas direções X, Y. Enquanto ao longo do eixo Z, a plataforma de construção se movimenta independentemente aos outros eixos.

Adicionalmente; o desenho isométrico deste sistema, assim como suas principais medidas, pode ser observado na Figura 7.14.

Figura 7.14 – Vista isométrica do sistema de posicionamento do projeto preliminar de equipamento protótipo

Para a movimentação no eixo X, foram empregados 2 fusos de esferas de C10 e 2 eixos lineares (IT 08), sendo utilizado um par de cada lado do eixo de movimentação em Y. O objetivo deste recurso é de diminuir o erro de ortogonalidade entre eixos X e Y dinamicamente e quase-estaticamente, implicando

consequentemente na redução dos erros lineares em X (δx) e angulares em Z (Θ_z). Neste caso, o sincronismo dos 2 fusos foi realizado por meio de correia sincronizadora T10.

Com relação à movimentação ao longo de Y, foram utilizados 2 eixos lineares e 1 fuso de esferas de C10 centralizado, evitando a incidência de erros lineares em Y (δy) e angulares em Z (Θ_z). Desta forma, os erros de posicionamento do suporte de laser de polimerização são reduzidos, visto que este sistema de posicionamento em X e Y permite, adicionalmente; a calibração de ortogonalidade e linearidade.

Já o sistema movimentação ao longo de Z consiste no deslocamento da plataforma de construção por meio de 2 fusos de esferas de C10 e 4 eixos lineares (IT 08). Neste caso, o sistema de movimentação é composto por 2 sistemas de deslocamento linear, sendo cada sistema composto de 2 eixos posicionados nas extremidades da plataforma com 1 fuso centralizado. Desta forma, evita-se a incidência de erros de ortogonalidade entre Z e XY. Ou seja, erros angulares em X (Θ_x) e Y (Θ_y) e lineares em Z (δz).

Perante a ausência de forças resultantes do processo sobre os eixos, como forças de corte, foi optado por utilizar motores de passo híbridos, que são extremamente compactos que proporcionam torque 1.7N.m. Em adição, o acoplamento entre eixo de motor e fuso foi proporcionado por acoplamento flexível, permitindo a compensação de um possível desalinhamento entre eixo de motor e fuso.

7.5.2 Plataforma de Construção

Ao considerar que processos de manufatura aditiva se baseiam principalmente em sistema CNC de 2 eixos e meio, a planicidade da plataforma de construção se torna um dos pontos mais cruciais no projeto do equipamento.

Com objetivo de garantir esta planicidade, a plataforma de construção foi dividida em 2 níveis, sendo a movimentação realizada num nível e o empilhamento

de camadas em outro. Este conceito pode ser observado na Figura 7.15, onde são expostos os principais elementos da plataforma de construção.

Neste caso, plataforma de construção é fixada na plataforma de movimentação por meio de um sistema de nivelamento constituído por 9 apoios. Cada um dos apoios é composto de: sapata de posicionamento, parafusos de nivelamento, porca de nivelamento e contraporca.

Figura 7.15 – Vista frontal de sistema de regulação de nível e calibração de plataforma de construção do projeto preliminar de equipamento protótipo

Adicionalmente, este conceito permite que sistemas de deposição de material fotopolimérico, régua de fixação de substrato e sistema de alimentação de substrato sejam posicionados mais próximos da plataforma de construção. Da mesma forma, sensores de fim de curso são acionados pela plataforma de movimentação, não interferindo na plataforma de construção.

7.5.3 Suporte do laser de polimerização

Com relação ao suporte do laser de polimerização, foi elaborado um conceito de suporte que permitisse o emprego em diversos lasers de diodo e vários diâmetros de feixe, conforme apresentado na Figura 7.16.

Figura 7.16 – Desenho esquemático de suporte de laser de polimerização do projeto preliminar de equipamento protótipo

Neste conceito, além de um suporte de fixação de laser de diodo, foi estabelecida a utilização de um elemento de restrição de feixe de laser por orifício para controle do diâmetro de feixe de laser de saída.

Nesta figura, são também apresentados os principais elementos deste sistema, podendo ser utilizados lasers de 20mW (SHARP, 2006) e 100mW (SHARP, 2007) e o orifícios de restrição de feixe de laser de Ø2mm e Ø4mm. Desta forma, permitindo a realização de estudo de identificação dos efeitos de intensidade de laser (múltiplos lasers) e diâmetro de feixe de laser (restrição por orifício) para o processo.

7.5.4 Sistema de Alimentação de Substrato

Com relação ao sistema de alimentação de substrato, este foi dividido em 3 funcionalidades principais: a alimentação de substrato; o posicionamento e fixação do substrato; e a segregação de substrato para futuras camadas.

Na Figura 7.17, pode-se observar um esquemático das réguas de fixação de substrato. Logo, para todas as camadas construídas, haverá margens sem material residual. As réguas são fixas na estrutura do equipamento, sendo compostas de acrílico, em sua maioria, e álcool polivinílico (PVA) na interface com substrato.

Figura 7.17 – Desenho esquemático de réguas de posicionamento e fixação de substrato do projeto preliminar de equipamento protótipo

O princípio de funcionamento deste sistema consiste na compressão do substrato contra as réguas e plataforma de construção devido à movimentação da plataforma. Logo, ao término de cada camada, a plataforma de construção recua, permitindo a alimentação da próxima camada. Da mesma forma, em cada começo

de construção de camada, a plataforma se desloca comprimindo o substrato contra as réguas de fixação.

O sistema de alimentação, apresentado no esquemático da Figura 7.18, consiste em duas esteiras de borracha, que comprimem e movimentam o substrato vindo do rolo de papel (posicionado no inferior do equipamento) para a plataforma de construção.

Figura 7.18 – Desenho esquemático de sistema de alimentação de substrato do projeto preliminar de equipamento protótipo

Neste caso, foi escolhido utilizar um sistema de correias ao invés de rolos de alimentação devido à simplicidade de construção e implementação, visto que o deslocamento do substrato é controlado inteiramente pelo sistema de alimentação.

Já para a segregação de substrato para próximas camadas, foi optado por alocar um laser de corte no suporte de laser de polimerização de forma a realizar o corte do substrato no início da construção de cada camada

7.5.5 Sistema de Deposição de Material Fotopolimérico

Para a deposição de material fotopolimérico, foi empregado sistema semelhante à litografia (secção 7.1). Este sistema consiste no deslocamento de um rolo de deposição ao longo da camada de substrato após coletar material fotopolimérico líquido no reservatório. Um esquemático deste sistema é apresentado na Figura 7.19, onde é possível destacar que o revestimento do rolo de deposição é de PVA, permitindo a transferência do material para o substrato.

Figura 7.19 – Desenho esquemático de sistema de deposição de material fotopolimérico do projeto preliminar de equipamento protótipo

7.5.6 Calibração de Sistema de Posicionamento

Para a calibração do sistema de posicionamento, inicialmente foi realizado o alinhamento da ortogonalidade dos eixos X Y e Z, ajustando o erro Abbé ($Abbé = d_{eixo} \cdot \sin \theta$) em X e Z. Em relação à calibração de alinhamento ao longo do eixo Y este foi observado erro de *Abbé* ser inferior a 1µm, devido à distância entre guias lineares (*offset*) ser muito pequena (inferior a 35mm).

Inicialmente, foi estabelecido o paralelismo inferior a 10µm entre os eixos lineares e fusos que proporcionam movimento X através do posicionamento dos mancais. Para o ajuste da ortogonalidade entre eixos X e Y, foram medidos os suportes de cada um dos lados, e regulado o deslocamento dos fusos de forma a perpendicularidade entre X e Y fosse estabelecida num valor inferior a 20µm, conforme apresentado na Figura 7.20. Neste caso, foi também analisada a resolução máxima do sistema, sendo obtido valor de 1µm.

Figura 7.20 – Esquamático de calibração de ortogonalidade entre eixos X e Y de sistema de posicionamento

Esta figura também apresenta os pontos de medição do eixo Y de acordo com referencial externo (A, B, C e D), onde foi realizada a aferição para que A, B e C apresentassem divergência de no máximo 50µm ao longo do deslocamento em X e Y. Através desta aferição foi também possível definir, via controle NC-PC, a compensação de resolução mínima (deslocamento incremental mínimo). Adicionalmente, foi verificado através de goniômetro, a perpendicularidade entre X e Y, de forma que se apresentasse tolerância inferior a 0.01°.

Pode-se também destacar que estas medições foram realizadas com auxílio de paquímetro de 0.01mm de precisão, relógio comparador digital de 1µm de precisão e sensor de distância infravermelho de 1µm de precisão.

Ao final do processo de calibração, foram posicionados os sensores fim-de-curso, de forma a impedir a movimentação fora da área de interesse (290 x 390 mm)

Para ajuste de ortogonalidade de eixo Z (plataforma de construção), os eixos lineares e fusos foram primeiramente alinhados paralelamente de forma a proporcionar perpendicularidade de $10\mu\text{m}$ com plano XY, conforme apresentado na Figura 7.21.

Figura 7.21 – Esquático de calibração de ortogonalidade entre eixo Z e plano XY de sistema de posicionamento e planicidade de plataforma de construção

Em seguida, a plataforma de construção foi ajustada a partir de pontos A e C, posicionados nos fusos de deslocamento em Z. Este ajuste foi realizado com referencial interno (eixos X e Y) visto que no caso de equipamentos de fabricação aditiva o alinhamento entre Z e XY se mostra como um dos fatores mais importantes. Para a identificação da resolução máxima de deslocamento da plataforma, foram também utilizados os pontos A e C, sendo encontrado valor de $1\mu\text{m}$.

Adicionalmente, a plataforma de construção foi ajustada matricialmente com relação ao deslocamento do laser (ponto de medição B) com auxílio de relógio comparador de precisão igual a $1\mu\text{m}$, de forma a não ser observada divergência superior a $20\mu\text{m}$.

Para realização deste ajuste, foi estabelecida uma matriz de medição com 25 pontos onde os apoios permitem nivelamento e correção de resultados obtidos nesta aferição (Figura 7.22).

Figura 7.22 – Esquematismo de calibração de planicidade de plataforma de construção em relação a suporte de laser (ferramenta)

O procedimento realizado neste ajuste inicia-se pela medição dos pontos localizados sobre os apoios, sendo estes ajustados para proporcionar valores inferiores a $10\mu\text{m}$. Em seguida, os outros pontos de medição foram aferidos de forma a identificar o erro de planicidade da plataforma de construção igual a $20\mu\text{m}$.

Por fim, foi observada a precisão do sistema através da análise do erro planar obtido através da medição de pontos provenientes de caneta hidrocolor de bico com diâmetro de 1mm fixada em suporte de laser. Neste caso, foi estabelecido como padrão, uma matriz de 45x25mm sendo espaçada em células de 5mm a ser gravado em papel fixado em plataforma de construção Figura 7.23. Adicionalmente, este

padrão foi repetido 5 vezes de forma a ser observada a repetibilidade do sistema. Como resultado desta análise, não foi evidenciada divergência geral superior a 250 μ m.

Figura 7.23 – Sobreposição de foto e Padrão 45x25mm utilizado para a análise de precisão e repetibilidade planar de sistema de posicionamento

7.6 Sistema de pós-processamento

Em função de este projeto apresentar caráter preliminar, tendo como objetivo principal a identificação da viabilidade funcional do processo proposto, foi optado em utilizar um sistema de pós-processamento e acabamento manual. Sendo, neste caso, utilizado jatos de água para remoção do material residual.

8 CARACTERIZAÇÃO DA PROPOSTA

Neste capítulo, são descritas as atividades relacionadas à implementação e caracterização do processo proposto, como sua validação funcional e identificação de faixas viáveis de operação do processo. São também apresentados os descritivos dos experimentos de caracterização do processo proposto, considerando as etapas de fabricação de camada única e múltiplas camadas, assim como a confecção de corpo de prova para identificação de viabilidade funcional de processo proposto.

8.1 Materiais e Métodos de Caracterização

Em adição aos materiais apresentados na Secção 4.1, foram utilizados recursos adicionais para a análise e caracterização do processo de manufatura aditiva proposto neste trabalho.

Para construção dos corpos de prova e caracterização do processo proposto, foi utilizado parcialmente o projeto preliminar de equipamento (Secção 7.5). Neste caso, os sistemas de posicionamento e de polimerização foram utilizados integralmente e de forma automatizada, enquanto os sistemas de deposição e de alimentação de substrato foram substituídos por operações manuais. Foi tomada esta decisão devido à automatização desses sistemas não contribuir ativamente para a validação do processo, mesmo apresentando grande complexidade de configuração. E conseqüentemente, por não ser foco principal deste trabalho, devem ser implementados em trabalhos futuros.

Para o estudo de caracterização, foram também utilizados dois lasers de diodo com intensidades diferentes e mesmo comprimento de onda (405nm). Onde um proporciona potência de 20mW (SHARP, 2006) e outro de 100mW (SHARP, 2007). Neste caso, estas potências podem ser representadas de acordo com área de incidência do feixe de laser, sendo $1,6\text{mW/mm}^2$ para o laser de 20mW, e 8mW/mm^2 para o laser de 100mW.

Para o processo de deposição, foi utilizado um dispositivo de tampografia com área de 5000mm² e revestimento de álcool polivinílico (PVA) (Figura 8.1). Assim, o dispositivo tampográfico realizada manualmente a coleta e transferência de material fotopolimérico contido em reservatório para o substrato.

Figura 8.1 – Desenho esquemático de dispositivo de tampografia utilizado para deposição de material fotopolimérico em substrato

Adicionalmente, o substrato foi previamente preparado com formato de 100x100mm, de forma a existir regiões de fixação.

Com relação ao material fotopolimérico utilizado na validação e caracterização do processo, foi utilizada a formulação de material baseada no resultado de otimização do desenvolvimento de material (Capítulo 6). Neste caso, o teor de cada um dos componentes do material é de: 5ml de monômero (MMA), 5 ml de oligômero (TMPTA) e 2% no peso de fotoiniciador IGS CureALL 2500.

Para a identificação do comportamento microestrutural dos materiais, foi utilizado um Microscópio Ótico Digital Bresser LCD-Microscope 8.9cm. Este microscópio de bancada permite a amplificação de até 1600x de magnitude, sendo a aquisição e processamento das imagens micrograficas realizadas através do software MATLAB.

Para a remoção de material fotopolimérico residual e contraste de regiões polimerizadas em corpos de prova, foi utilizado álcool isopropílico (Secção 4.1.3), sendo o processo de secagem realizado em ambiente com temperatura controlada (20°C).

8.2 Planejamento de Experimentos de Caracterização

Em relação à fabricação do protótipo da concepção de equipamento concebido neste trabalho (Capítulo 7), foram determinados processos não definitivos ou não ferramentados para a fabricação destes componentes. Desta forma, foram empregadas técnicas de ferramental rápido e fabricação aditiva, assim como a utilização de estruturas modulares e componentes de prateleira (padronizados).

Para a caracterização do processo, foram identificadas características de sistema de deposição, formação seletiva de compósito, influência de formação de compósito em múltiplas camadas e caracterização de funcionalidade da proposta de processo.

8.2.1 Caracterização de sistema de deposição

Para a caracterização da proposta, foi utilizado um sistema de tampografia manual para a deposição de material fotopolimérico em substrato celulósico. Contudo, para não haver divergências relacionadas à quantidade de material depositado por área, foi realizado um estudo para caracterizar a quantidade de material depositado por este processo manual.

O dispositivo de tampografia utilizado neste estudo (secção 8.1) é composto por camada de álcool polivinílico (PVA), proporcionando a transferência do material do reservatório para o substrato por meio da adsorção de material por seus poros.

Nesse estudo, 30 amostras de substrato previamente pesadas foram submetidas à deposição (um passe de dispositivo de tampografia) e pesadas ao final do processo através de balança de precisão. Com isto, permitindo identificar a quantidade e repetibilidade do processo de deposição. Foi determinado que as amostras de substrato (papel seda 18g/mm²) deveriam ter dimensão de 150x80.

Desta forma, permitindo a fixação de substrato, além de cobrir a área inteira do dispositivo de tampografia.

8.2.2 Caracterização de Formação de Compósito em uma Camada

Para análise de formação seletiva de compósito, foram inicialmente estudados os principais parâmetros de controle de este processo em uma camada. Neste estudo, a intensidade luminosa (I), diâmetro de feixe de laser (W_d), velocidade de deslocamento (V_d) foram consideradas variáveis, enquanto o comprimento de onda (λ), espessura de substrato, tipo de substrato, e tipo de material fotopolimérico foram mantidos constantes. Como respostas as serem analisadas, foram definidos largura de linha de polimerização (W_p) e a definição de linha de polimerização, sendo que esse pode ser indefinido por ser apresentada polimerização em excesso ou em falta. Outra resposta que também foi analisada é a aderência à plataforma, onde foram submetidos testes sobre plataforma de Poli (metil metacrilato) (PMMA) e Polipropileno (PP).

Na Tabela 8.1, são apresentados os valores dos fatores de controle utilizados sendo aplicada metodologia univariável para identificação de repetibilidade, variabilidade e impacto de variáveis para o processo.

Tabela 8.1 – Matriz de experimento de estudo de formação seletiva de compósito em uma camada

Fatores de Controle							
Intensidade luminosa	Vel. Deposição (mm/min)	Diâmetro feixe (mm)	Aderência em Plataforma	Substrato/ espessura (mm)	Material Fotopolimérico	Comprimento de onda de Laser	quantidade de material depositado
20mW (1,6mW/mm2)	50	2	Aderência em Plataforma de PP	Papel Seda 18g/m2 - espessura = 0,03mm	M - 5ml/ 0-5ml/ PI - 2%wt	405nm	1 passe = 20µg/mm²
	100						
	150						
	200						
	250						
	450						
	50	4					
	100						
	150						
	200						
	250						
	450						
100mW (8mW/mm2)	50	2					
	100						
	150						
	200						
	250						
	450						
	50	4					
	100						
	150						
	200						
	250						
	450						

Para identificação das respostas, foram realizadas análises microscópicas para a identificação de homogeneidade e largura de linha de polimerização, assim como do nível de definição de linha de polimerização (definida ou indefinida).

O procedimento utilizado na realização deste estudo compreende o posicionamento do substrato na plataforma, deposição de material fotopolimérico por meio de dispositivo de tampografia, exposição seletiva de luz através de laser, análise de aderência em plataforma, remoção de material residual (não polimerizado) por meio de álcool, secagem de camada, análise microscópica de área polimerizada. Este procedimento pode ser também observado na Figura 8.2.

Figura 8.2 – Procedimento de fabricação de corpo de prova para estudo de formação seletiva de compósito em uma camada

Com relação à exposição seletiva à luz UV coerente, foram utilizados 2 lasers de comprimento de 405nm e intensidades de 20mW e 100mW, onde o diâmetro do feixe de laser foi delimitado por orifícios de 2 e 4mm.

Foi escolhido um caminho em zig-zag como trajetória de exposição do laser, permitindo a análise microscópica em 3 regiões distintas do trajeto. Para a análise da repetibilidade e normalidade do processo, foram coletadas 10 medidas de cada uma destas regiões totalizando 30 medidas por corpo de prova e 90 por experimento. A Figura 8.3 apresenta uma ilustração da trajetória percorrida pelo laser, indicando, adicionalmente, as regiões analisadas microscópicamente. Como este estudo previu dois diâmetros distintos de feixe de laser, foi escolhida uma trajetória para cada dimensão.

Figura 8.3 – Ilustração e dimensionamento geral de trajetórias de deslocamento percorridas por laser de diâmetro de feixe 4mm (a) e 2mm (b), tipo de polimerização esperada (largura “w”) e indicação de regiões de análise microscópica (marcações “A”, “B” e “C”)

Para remoção da camada de substrato, resina e compósito da plataforma, foi utilizado 1ml de álcool isopropílico. Foi também especificado que no caso de ruptura de substrato no ato da remoção da plataforma, a força para remoção do compósito da plataforma é superior à 2MPa, evidenciando a aderência entre componentes. Já no caso contrário, não foi possível observar aderência significativa.

A remoção do material (resina) residual da camada foi caracterizada pela imersão de camada de substrato impregnado de resina e com regiões polimerizadas em 10ml de álcool isopropílico durante 20 minutos. Com isso, buscou-se a solubilização de material não polimerizado ou com baixo grau de polimerização, e consequentemente, a separação deste resíduo no momento de secagem.

Este procedimento se mostra necessário para a visualização da região polimerizada, assim como para garantir a integridade dos corpos de prova ao longo do tempo. Sem o emprego deste procedimento, além das áreas dos corpos de prova que não foram expostas à luz UV do laser ficarem suscetíveis à polimerização, não seria possível distinguir áreas polimerizadas de não polimerizadas.

Por outro lado, a utilização deste método não possibilita a identificação de níveis intermediários de polimerização. Logo, conversão superior à 50% são consideradas polimerizadas. Foi também definido que linha de polimerização é indefinida quando regiões não expostas diretamente exposta à luz apresentam valor de conversão inferior a 50% (falta de polimerização) ou superior a 50% (polimerização periférica excessiva).

8.2.3 Caracterização de Formação de Compósito em para Múltiplas Camadas

Continuando a caracterização do processo de formação seletiva de compósito, foi realizado um estudo com objetivo de identificar o grau de interferência da formação de compósito para camadas anteriores. Este estudo pode também ser chamado de profundidade de penetração em outras tecnologias, como SLA.

Neste estudo, foram identificados os efeitos dos parâmetros de processo para a profundidade de penetração. As variáveis de controle, como no estudo anterior, são intensidade luminosa (I), diâmetro de feixe de laser (Wd), velocidade de deslocamento (Vd). O tipo de experimento é de dois níveis (2^3), sem pontos centrados nas faces e nem corpo.

A Tabela 8.2 apresenta a matriz de experimentos deste estudo, onde são expostas as variáveis de controle e constantes utilizadas neste estudo.

Tabela 8.2 – Matriz de experimento de estudo de formação seletiva de compósito em múltiplas camadas

Intensidade luminosa	Vel. Deposição (mm/min)	Diâmetro feixe (mm)	Substrato/ espessura (mm)	Material Fotopolimérico	Comprimento de onda de Laser	quantidade de material depositado
(-) 20mW (1,6mW/mm ²)	(-) 100	(-) 2	Papel Seda 18g/m ² - espessura = 0,03mm	M - 5ml/ O-5ml/ PI - 2%wt	405nm	10 camadas de substrato com 1 passe =20µg/mm ²
(+) 100mW (8mW/mm ²)	(+)450	(+) 4				

De maneira geral, o procedimento empregado consiste no empilhamento prévio de 10 camadas de substrato com material fotopolimérico depositado antes da

exposição à luz e consequente formação de compósito. Como objetivo principal, destaca-se a identificação do número de camadas aderidas umas nas outras após exposição seletiva à luz e remoção de material residual.

Na Figura 8.4, é apresentado um fluxograma que descreve em detalhes as etapas realizadas neste procedimento. Cabe ressaltar que esta figura também apresenta um laço lógico com contador, indicando o processo empregado para empilhamento das camadas de substrato impregnado com resina fotopolimérica.

Neste estudo, foram utilizadas as mesmas trajetórias de deslocamento do laser que no estudo anterior (Figura 8.3), visto que o aumento da proximidade entre trajetória do zig-zag poderia interferir no grau de conversão de percursos anteriores. Isto inviabilizaria a análise cruzada entre resultados dos dois estudos.

Como observado em resultados de estudo anterior (Seção 8.2.2), não foi observada a aderência entre a plataforma de PP e substrato. Logo, foi utilizado neste estudo apenas a plataforma de PP, eliminando a etapa remoção de corpo de prova da plataforma. Já a remoção de material residual foi realizada pela imersão dos corpos de prova em 10ml de álcool isopropílico durante 20min, sendo os mesmos secos ao longo de 3 horas em ambiente.

Para a contagem de camadas com aderência, foi utilizado 1ml de álcool isopropílico para o início da remoção das camadas. Neste momento, buscou-se identificar o número de camadas que apresentavam aderência entre si superior à resistência do substrato molhado (2MPa). Ou seja, foi contado o número de camadas que apresentavam ruptura de qualquer tipo no substrato.

Figura 8.4 – Procedimento de fabricação de corpo de prova para estudo de formação seletiva de compósito múltiplas camadas

8.2.4 Caracterização de Funcionalidade de Conceito

Para a caracterização funcional do conceito de processo proposto, foram construídos corpos de prova retangulares com dimensões esperadas de 12 x 62 x 1,5 mm. Neste estudo, foram consideradas como variáveis, velocidade de deslocamento de laser (Vd), o ângulo de trajetória de varredura e intensidade luminosa. Como constantes, foram mantidos o diâmetro de feixe de laser, a distância entre linha de polimerização, número de camadas (50), tipo e espessura de substrato, e formulação de material fotopolimérico.

Neste estudo, foi aplicado um planejamento de experimentos completo de $2^{(3)}$ e sem pontos centrais para investigar a viabilidade do processo. Na Tabela 8.3, é apresentado uma relação dos principais parâmetros utilizados para a construção dos

corpos de prova, assim como a ilustração da trajetória utilizada em cada camada, número de camadas e dimensional final esperado. Neste caso, apesar da espessura de substrato ser de 30 μ m, a espessura de camada esperada é de 36 μ m, conforme observado na secção 6.3.3.

Tabela 8.3 – Relação de valores de parâmetros utilizados no estudo de caracterização de funcionalidade de processo

		Níveis	
		-	+
Fatores de Controle	Trajectoria de formação de composto (polimerização)
	Velocidade de Deslocamento	250mm/min	450mm/min
	Intensidade luminosa	20mW (1,6mW/mm ²)	100mW (8mW/mm ²)
	número de camadas	50	
	Espessura esperada	1,8 mm	
	Diâmetro feixe	2 mm	
	Aderência em Plataforma	Aderência em plataforma de PMMA / Aderência em Plataforma de PP	
	Substrato/espessura	Papel Seda 18g/m ² - espessura = 0,03mm	
	Material Fotopolimérico	M - 5ml/ O-5ml/ PI - 2%wt	
	Comprimento de onda de Laser	405nm	
	quantidade de material depositado	1 passe = 20 μ g/mm ²	

Adicionalmente, a matriz de experimento deste estudo é apresentada na Tabela 8.4, onde são apresentados os valores das variáveis utilizados em cada um dos experimentos.

Tabela 8.4 – Matriz de experimentos utilizados no estudo de caracterização de funcionalidade de processo (2^{3-1})

exp	Trajectoria de formação de compósito (polimerização)	Velocidade de Deslocamento	Intensidade luminosa
1	(-) 0°	(-) 250mm/min	(+) 100mW (8mW/mm ²)
2	(-) 0°	(+) 450mm/min	(-) 20mW (1,6mW/mm ²)
3	(+) 90°	(-) 250mm/min	(-) 20mW (1,6mW/mm ²)
4	(+) 90°	(+) 450mm/min	(+) 100mW (8mW/mm ²)
5	(-) 0°	(-) 250mm/min	(-) 20mW (1,6mW/mm ²)
6	(-) 0°	(+) 450mm/min	(+) 100mW (8mW/mm ²)
7	(+) 90°	(-) 250mm/min	(+) 100mW (8mW/mm ²)
8	(+) 90°	(+) 450mm/min	(-) 20mW (1,6mW/mm ²)

Como respostas deste estudo, foram definidas as dimensões gerais do objeto final (altura, profundidade e largura) e resistência mecânica a tração. Desta forma, torna-se possível observar a anisotropia e resistência mecânica proporcionada por este novo processo em relação aos processos convencionais, além de evidenciar deficiências e dificuldades para implementação deste processo em escala comercial.

O procedimento utilizado para a obtenção destes corpos de prova pode ser observado na Figura 8.5. Nesta figura, são expostas tanto as etapas decorrentes do processo (formação seletiva de compósito) quanto do pós-processamento (remoção de material e substrato residual).

Figura 8.5 – Procedimento de fabricação de corpo de prova para estudo caracterização funcional de conceito

8.3 Resultados e Discussões

Nesta secção serão apresentados os resultados relacionados aos estudos de caracterização do processo de manufatura aditiva proposto neste trabalho, assim como os resultados relacionados à caracterização do processo de deposição tampográfico manual empregado nos estudos. Adicionalmente, serão discutidos aspectos do processo que indicam potenciais e dificuldades para implementação e viabilização do processo.

8.3.1 Caracterização de sistema de deposição

Com relação à caracterização de sistema de deposição manual utilizado para a validação do processo, foi observado que o dispositivo tampográfico proporciona a transferência e deposição média total de aproximadamente 100mg de material fotopolimérico por passe. Isto é equivalente a uma deposição de $20\mu\text{g}/\text{mm}^2$ e a um percentual polímero/papel aproximado de 1.5.

Na Tabela 8.5, é apresentado a relação de resultados da estatística descritiva deste estudo, considerando número de amostras igual a 30.

Nesta tabela é possível observar que a um valor de desvio padrão baixo, de apenas $7\mu\text{g}/\text{mm}^2$, enquanto os valores de curtose e assimetria se mostram próximos de 0. Isto significa que a distribuição de valores tende levemente para esquerda da média, enquanto o formato da distribuição é semelhante a uma distribuição normal.

Pode-se também observar um intervalo de valores de $29\mu\text{g}/\text{mm}^2$, indicando que o mínimo de material depositado por este método é de $84\mu\text{g}/\text{mm}^2$ e máximo de $113\mu\text{g}/\text{mm}^2$. Ou seja, pode-se indicar que este processo apresenta grande repetibilidade seguindo uma distribuição normal.

Tabela 8.5 – Relação de dados de estatística descritiva de estudo de caracterização de sistema de deposição manual (tampografia)

	<i>Deposição de dispositivo tampográfico ($\mu\text{g}/\text{mm}^2$)</i>	<i>Deposição total de dispositivo tampográfico (mg)</i>	<i>Percentual de polímero/papel</i>
Média	97,87867049	19,5757341	1,453141993
Erro padrão	1,403636128	0,280727226	0,006498315
Mediana	96,85766736	19,37153347	1,448415127
Desvio padrão	7,6880317	1,53760634	0,035592739
Variância	59,10583143	2,364233257	0,001266843
Curtose	-0,124811946	-0,124811946	-0,124811946
Assimetria	0,413288848	0,413288848	0,413288848
Intervalo	29,69244116	5,938488231	0,137465005
Mínimo	84,14277407	16,82855481	1,38954988
Máximo	113,8352152	22,76704304	1,527014885
Soma	2936,360115	587,2720229	43,59425979

8.3.2 Caracterização de Formação de Compósito em uma Camada

Como resultado dos experimentos realizados para caracterização de formação de compósito em uma camada, foi realizado uma análise microscópica em três regiões de cada uma das três amostras.

Na Figura 8.6, é apresentada imagens microscópicas do experimento 3, tendo como variáveis de processo: Laser -- 20mW - $1,591549\text{mW/mm}^2$, feixe Ø 2 mm, Vd - 150 mm/min. Nesta figura, a imagem “a” apresenta uma foto sem contraste, enquanto a “b” apresenta com contraste. Este recurso foi empregado de forma a facilitar a identificação de limites entre partes polimerizadas e não polimerizadas.

Pode-se observar que o perfil de aresta de linha polimerização não é inteiramente constante devida a distribuição de fibras de celulose. Contudo, foi identificado que, em sua maioria, a largura da linha de polimerização segue uma distribuição normal. Pode-se também destacar que não foram identificadas zonas de transição (média polimerização), visto que para identificação desta linha de polimerização, os corpos de prova foram imersos em não-solvente. Com isto, solubilizando qualquer indicativo de zona de transição.

Figura 8.6 – Imagem microscópica de linha de deposição de experimento 3 (Laser - 20mW - $1,591549\text{mW/mm}^2$, feixe $\varnothing$ 2 mm, Vd -150 mm/min), onde a) é a imagem microscópica sem contraste e b) é a imagem microscópica com contraste

Os resultados estatísticos deste estudo são apresentados na Tabela 8.6. Nesta tabela, são expostos valores de largura média de linha de polimerização, assim como desvio padrão e variância. Como os dados de cada um dos experimentos foram submetidos a teste de normalidade (teste de Shapiro Wilk ou Teste W), são apresentadas as conclusões sobre o teste, assim como o p-value dos mesmos. Para resultados de teste W que não apresentaram evidências estatísticas contra a hipótese nula (amostras seguem distribuição normal), foi atribuído, em tabela, a descrição igual a “normal”. Por outro lado, para resultados de teste W que apresentaram evidências estatísticas contra a hipótese nula, foi atribuída descrição igual a “Anormal”.

Neste estudo, foram identificados poucos casos de anormalidade, contudo, estas indicam uma tendência de limite de janela de operação. Ao analisar os experimentos de 7 a 12 (intensidade de laser 20mW, diâmetro de feixe de 4mm) a anormalidade foi identificada para velocidades de deslocamento próximas das que resultaram em linha de polimerização indeterminada. Adicionalmente, para estas mesmas velocidades, foram observados os maiores valores de variância de largura.

Por outro lado, foi também evidenciada uma quantidade grande de anormalidades para alto nível de intensidade de laser.

Com relação à indeterminação de linha de deposição, foi observada sua ocorrência em todas as condições que apresentavam velocidade de deslocamento igual ou inferior a 50 mm/min. Neste casos, não foi possível observar uma linha de polimerização em função da polimerização periférica ser muito acentuada.

Tabela 8.6 – Relação de variáveis e resultados de estudos de formação de compósito em uma camada

Exp	Intensity	Lw (mm)	Vd (mm/min)	Média (μm)	Desvio Padrão	Variância	Aderência em PMMA	Aderência em PP	Teste W - p-value	Teste W - resultado
1	Laser - 20mW - 1,591549mW/mm ²	2	50	Indetermined polymerization line -excess of periferical polymerization						
2			100	1.505	45	245.709	Sim	Não	0,0311308	Normal
3			150	1.459	35	149.496	Sim	Não	0,0992441	Normal
4			200	1.438	43	219.465	Sim	Não	0,077947	anormal
5			250	Indetermined polymerization line -lack of polymerization						
6			450							
7		4	50	Indetermined polymerization line -excess of periferical polymerization						
8			100	3.416	37	165.056	Sim	Não	0,0050183	Anormal
9			150	3.416	74	648.934	Sim	Não	0,0992441	Normal
10			200	3.442	16	29.068	Sim	Não	0,077947	Normal
11			250	2.969	140	2.346.187	Sim	Não	0,0001694	anormal
12			450					Não		
13	Laser - 100mW - 7,957745mW/mm ²	2	50	Indetermined polymerization line -excess of periferical polymerization						
14			100	1.613	44	228.865	Sim	Não	0,6706644	Normal
15			150	1.687	22	59.344	Sim	Não	0,1172899	Normal
16			200	1.635	35	143.612	Sim	Não	0,1604423	Normal
17			250	1.540	23	64.880	Sim	Não	0,8880507	Normal
18			450	1.517	35	149.054	Sim	Não	0,7880507	Normal
19		4	50	Indetermined polymerization line -excess of periferical polymerization						
20			100							
21			150	3.356	188	1.063.887	Sim	Não	0,1957074	Normal
22			200	3.224	77	177.219	Sim	Não	0,0016628	anormal
23			250	3.168	123	456.861	Sim	Não	1,861E-05	anormal
24			450	2.715	188	1.056.357	Sim	Não	3,861E-05	anormal

A variação de larguras médias observadas para diâmetro de feixe de laser de 2 mm foi de: 1438 a 1505μm para intensidade de laser de 20mW e 1540 a 1687μm para intensidade de laser de 100mW. Enquanto para diâmetro de feixe de laser de 4mm, foi de 2969 a 3442μm para intensidade de laser de 20mW e 3168 a 3356μm para intensidade de laser de 100mW.

Apesar da possibilidade de identificação de linha de polimerização, os experimentos que utilizaram laser de intensidade maior apresentaram maior nível de

polimerização periférica (regiões não expostas diretamente ao laser), assim como maior incidência de anormalidades.

Este tipo de comportamento pode ser observado na Figura 8.7, onde são apresentadas imagens microscópicas a) experimento 16 (Laser - 100mW - 7,957745mW/mm², feixe Ø 2 mm, Vd -200 mm/min), e b) experimento 3 (Laser - 20mW - 1,591549mW/mm², feixe Ø 2 mm, Vd -150 mm/min). Visto que foram aplicados os mesmos filtros de contraste em ambas as imagens, pode-se observar claramente a acentuação de polimerização periférica para o experimento 16. E consequentemente, interferindo na homogeneidade da linha de polimerização.

Cabe ressaltar que este comportamento foi observado para todas as intensidades e diâmetros de feixe de laser estudados neste trabalho ao considerar velocidade de deslocamento igual ou inferior a 50mm/min.

Figura 8.7 – Imagens microscópica de linhas de deposição de: a) experimento 16 (Laser - 100mW - 7,957745mW/mm², feixe Ø 2 mm, Vd -200 mm/min), e b) experimento 3 (Laser - 20mW - 1,591549mW/mm², feixe Ø 2 mm, Vd - 150 mm/min), sendo que ambos apresentam mesmo grau de contraste

Como consequência deste comportamento, pode-se indicar um comportamento diferente de tecnologias com princípio funcional semelhantes, como estereolitografia (SLA). Ao contrário da SLA, cujo perfil de linha de polimerização é parabólico, o

processo proposto apresenta uma propagação de luminosidade ortogonal ao feixe de laser. Isto pode ser explicado ao considerar que o substrato é composto por fibras orientadas aleatoriamente, proporcionando a difração dos raios de luz e, conseqüentemente, a propagação da polimerização em zonas periféricas (regiões não expostas diretamente à luz).

Adicionalmente, a incidência de polimerização periférica não pode ser observada devido à intensidade luminosa ser inferior. Com isto, a taxa de propagação ortogonal da luz é reduzida, assim como a energia de iniciação da polimerização. Logo, considerando que esta energia é reduzida ao ponto do iniciador não alcançar o estado triplo de excitação, o material não é polimerizado.

Como conseqüência de tal comportamento, pode-se observar um indicativo problema em potencial para o processo de formação seletiva de compósito a ser analisado. Entre os diversos problemas que resultariam deste comportamento, destaca-se a redução de controle dimensional. Contudo, este comportamento poderia ser minimizado ou solucionado através da redução do tempo de exposição do laser (aumento de velocidade de deslocamento). Sobretudo, este tipo de estudo de otimização do processo deve ser realizado em estudos futuros.

Por outro lado, pode-se utilizar este tipo de técnica aliada a utilização de fonte de luz extensa para a fabricação de chapas de compósito de acrílico celulose em múltiplas camadas.

Com relação à aderência com plataforma, esta tabela apresenta o resultado positivo ou negativo obtido para plataforma de PMMA e de PP. Em todos os experimentos foi observada aderência de compósito recém polimerizado com plataforma de PMMA, sendo também observada a situação oposta para a plataforma de PP.

Adicionalmente, o comportamento de largura de polimerização em relação à velocidade de deslocamento, intensidade de laser e diâmetro de feixe de laser pode ser observado graficamente na Figura 8.8.

Pode-se observar que para diâmetro feixe de laser de 2mm, a diferença de intensidade de laser proporcionou o aumento da largura de linha de deposição. Contudo, para diâmetro de 4mm, isto não pode ser evidenciado.

Para ambos os casos onde foi utilizada uma intensidade de laser igual a 20mW, foi observada uma tendência de queda da largura da linha de polimerização em função da velocidade de deslocamento. Adicionalmente, foi observado que para o diâmetro de feixe de 2mm a velocidades inferiores a 50mm/min e superiores a 250mm/min proporcionaram indeterminação de linha de polimerização. Para valores superiores a 250mm/min, a indeterminação da linha de polimerização se deve pelo baixo nível de conversão resultante da baixa intensidade luminosa por área por tempo. Adicionalmente, estes baixos níveis de polimerização não puderam ser observados pois foram removidos junto com material residual na imersão dos corpos de prova em não solvente.

Figura 8.8 – Relação de largura de linha de polimerização em função de velocidade de deslocamento, intensidade de laser e diâmetro de feixe de laser

Para os casos onde o diâmetro de feixe de laser foi de Ø4mm, foi realizado um teste T (*student test*), que permite identificar estatisticamente se duas condições experimentais apresentam as mesmas médias e variâncias. Como resultado, foi identificando que os lasers de 20 e 100mW apresentaram a média e variância.

Sobretudo, este estudo apresentou um indicativo de viabilidade do processo, visto que foram encontrados diversos resultados com comportamento normal, repetibilidade, baixa polimerização periférica e controle dimensional de linhas de polimerização.

8.3.3 Caracterização de Formação de Compósito em Múltiplas Camadas

Com relação ao estudo de formação de compósito em múltiplas camadas, foi realizado um levantamento do número máximo de camadas aderidas em função de velocidade de deslocamento, intensidade de laser e diâmetro de feixe de laser.

Na Tabela 8.7, são expostos os resultados de profundidade de penetração (número de camadas com aderência superior a 2MPa), assim como os valores de variáveis: intensidade de laser, diâmetro de feixe de laser (Lw) e velocidade de deslocamento.

Tabela 8.7 – Matriz de variáveis e resultado de número de camadas aderidas em passe único (profundidade de penetração)

Exp	Potência/ Intensidade	Lw (mm)	Vd (mm/min)	Nº de camadas
1	Laser - 20mW - 1,591549mW/mm ²	2	100	1
4		4	100	1
5		2	450	0
6		4	450	0
1	Laser - 100mW - 7,957745mW/mm ²	2	100	4
4		4	100	4
5		2	450	0
6		4	450	0

Pode-se observar que para a faixa de valores estudada, o diâmetro de feixe de laser não apresentou efeito sobre o número de camadas aderidas (profundidade de penetração). Já o aumento da velocidade de deslocamento proporcionou a falta de aderência entre camadas anteriores. Outra variável que também apresentou efeito sobre a profundidade de penetração é a intensidade de laser. Contudo, deve-se ressaltar que apesar desta aderência estar em torno de 4 camadas para laser de 100mW, pode-se observar a incidência de polimerização periférica.

Através destes resultados, pode-se ressaltar que a profundidade de penetração esta ligada à intensidade luminosa por área, sendo que o tempo de exposição contribui para o aumento do nível de conversão, e não da profundidade. Consequentemente, pode-se atribuir uma taxa de número de camadas por intensidade igual a ($n = 0.471239 \cdot I + 0,25$), onde, n é o número de camadas e a intensidade (I) é expressa em $[mW/mm^2]$.

Este tipo de comportamento se mostra semelhante ao da estereolitografia, que indica a profundidade de penetração D_p como a nível máximo de espessura que efetivamente é possível polimerizar com um nível de conversão superior a 30% (GIBSON *et al.*, 2010). Logo, mesmo que se reduza a velocidade de deslocamento do laser, a espessura polimerizada continuará constante.

8.3.4 Caracterização de Funcionalidade de Conceito

Com relação à caracterização de funcionalidade do conceito de processo proposto neste trabalho, foi realizado um estudo com objetivo de identificar a possibilidade de fabricação de objetos. Neste estudo, foram concebidos 4 corpos de prova conforme planejamento de experimentos apresentado na seção 8.2.4.

Foi observado que entre a faixa de valores de parâmetros de processo estudados, o laser de intensidade 100mW proporcionou distorção dimensional muito grande, inviabilizando o processo nas faixas de valores de parâmetros estudados.

Na Figura 8.9 são apresentadas imagens de corpo de prova confeccionado com Intensidade de laser 100mW, diâmetro de feixe de laser 2mm, velocidade de deslocamento 700mm/min e ângulo de orientação de varredura 90°.

Figura 8.9 – Fotos de secção transversão de corpo de prova confeccionado com Intensidade 100mW, diâmetro de feixe de laser 2mm, velocidade de deslocamento 700mm/min e ângulo de orientação de varredura 90° antes de remoção de material residual, onde a) parte interior do corpo de prova e b) parte superior do corpo de prova

Por este motivo, os experimentos que apresentavam intensidade de laser de 100mW como variável não foram realizados. Contudo, cabe ressaltar que esta intensidade de laser somente inviabiliza o processo para a faixa de valores estudados, devendo ser estudado futuramente faixas diferentes.

Uma explicação para a ocorrência deste problema pode ser relacionado ao perfil de polimerização gerado por este processo. Ao contrario da SLA, cujo perfil de polimerização é parabólico, foi observado que o processo proposto apresenta uma dispersão luminosa lateral proveniente da incidência dos raios de luz nas fibras de celulose. Consequentemente, pode ser observada uma polimerização periférica à área de incidência do laser (linha de polimerização).

Uma comparação entre o perfil de polimerização observado no processo proposto e a SLA é ilustrado na Figura 8.10. Contudo, esta figura apresenta uma estimativa deste perfil, devendo este ser apurado em trabalhos futuros.

Figura 8.10 – Representação genérica de perfil de cura gerados por deslocamento de laser em a) processo de formação seletiva de compósito (proposta do trabalho) e b) estereolitografia (SLA)

Sobretudo, ao analisar os corpos de prova confeccionados com valores intensidade de laser inferiores (20mW), torna-se possível observar a viabilidade funcional do processo. A Figura 8.11 apresenta imagens de corpos de prova confeccionados com Intensidade de laser igual a 20mW, diâmetro de feixe de laser igual a 2mm, velocidade de deslocamento 250mm/min e ângulo de orientação de varredura igual a 90° (a) e 0° (b).

Figura 8.11 – Imagens de corpos de provas confeccionados com Intensidade 20mW, diâmetro de feixe de laser 2mm, velocidade de deslocamento 250mm/min e a) ângulo de orientação de varredura 90°; b) ângulo de orientação de varredura 0°; antes de remoção de material residual

Em contraste com a viabilidade funcional observada, cabe também ressaltar a dificuldade encontrada no início do processo de exposição de laser. Devido ao circuito eletrônico de controle do laser, o início direto (via relê) proporciona um pico de corrente, e, conseqüentemente, um pico de intensidade luminosa. Desta forma, foi ocasionado um foco de formação periférica de polímero na região de início de fabricação de camada, como pode ser observado na Figura 8.12.

Para solucionar este problema, foi incluído um circuito de amortecimento eletrônico resistivo-capacitivo (RC) após o acionamento do relê. Desta forma, fazendo com que o laser aumente e diminua sua intensidade gradativamente após acionamento do relê do CLP.

Figura 8.12 – Imagens de foco de polimerização periférica em início de polimerização de corpos de provas confeccionados com Intensidade 20mW, diâmetro de feixe de laser 2mm, velocidade de deslocamento 250mm/min e ângulo de orientação de varredura 90°; antes de remoção de material residual

A Tabela 8.8 apresenta a relação dos resultados encontrados no estudo de caracterização de funcionalidade do conceito. Nesta tabela, pode-se observar a variação dimensional dos corpos de prova, assim como os valores de tensão de ruptura obtidos por esforço de tração.

Foi possível observar que a para velocidades de 450mm/min, foi evidenciada a falta de aderência entre camadas, inviabilizando a funcionalidade do processo para construção de objetos 3d.

Da mesma forma, foi observada a inviabilidade do processo em função de altos valores de intensidade de laser (100mW). Neste caso, foi observada uma deformação excessiva provocada por polimerização periférica.

Tabela 8.8 – Relação de valores de respostas do estudo de caracterização de funcionalidade de conceito

exp	Orientação de varredura	Velocidade de Deslocamento	Intensidade luminosa	W (mm)	L(mm)	h(mm)	Tensão (Mpa)
1	(-) 0°	(-) 250mm/min	(+) 100mW (8mW/mm²)	Distorção dimensional excessiva			
2	(-) 0°	(+) 450mm/min	(-) 20mW (1,6mW/mm²)	Falta de aderência entre camadas			
3	(+) 90°	(-) 250mm/min	(-) 20mW (1,6mW/mm²)	12	62,5	1,83	31,67
4	(+) 90°	(+) 450mm/min	(+) 100mW (8mW/mm²)	Distorção dimensional excessiva			
5	(-) 0°	(-) 250mm/min	(-) 20mW (1,6mW/mm²)	12	61,5	1,8	15,46
6	(-) 0°	(+) 450mm/min	(+) 100mW (8mW/mm²)	Distorção dimensional excessiva			
7	(+) 90°	(-) 250mm/min	(+) 100mW (8mW/mm²)	Distorção dimensional excessiva			
8	(+) 90°	(+) 450mm/min	(-) 20mW (1,6mW/mm²)	Falta de aderência entre camadas			

Neste estudo, foi possível observar apenas uma combinação de intensidade de laser e velocidade de deslocamento que torna o processo viável, onde: a velocidade de deslocamento é igual a 250mm/min e a potência do laser é de 20mW.

Com relação às respostas do planejamento de experimentos, foi possível encontrar valores dimensionais de corpo de prova com variação dimensional máxima de 0.5mm, enquanto os valores máximos e mínimos de resistência mecânica à tração foram de 31,67 e 15,46 MPa, respectivamente. Em adição, as curvas de tensão-deformação destas duas combinações de parâmetros de processo são apresentadas na Figura 8.13.

Figura 8.13 – Curva de tensão-deformação de corpos de provas fabricados nos experimentos 3 e 5, sendo a variável de processo avaliada igual ao ângulo de varredura da trajetória do laser.

Com relação à variação da resistência mecânica à tração encontrada em função da angulação da estratégia de varredura do laser, foi possível observar que a

anisotropia do material ao longo do plano XY pode ser controlada através de um parâmetro de processo.

Foi também observada variação dimensional em função do ângulo de varredura da trajetória de deslocamento, sendo o desvio padrão do comprimento (L) igual a 0.5mm. Outra variação dimensional observada esta relacionada à altura (h) do objeto. Neste caso, um dos corpos de prova apresentou variação de 0.03mm.

Sobretudo, através desta investigação, foi possível identificar a viabilidade funcional da proposta de processo apresentada neste trabalho.

Outro aspecto que também foi observado na construção dos corpos de prova é a ocorrência de bolhas e micro-bolhas de ar provenientes de espaços vazios entre as fibras. Estas bolhas podem ser observadas na Figura 8.14.

Figura 8.14 – Imagens de micro-bolhas observadas em corpos de prova

Logo, a redução de incidência de bolhas é um ponto importante a ser estudado em trabalhos futuros, visto que estas bolhas acentuam a heterogeneidade do material, e assim, a perda de resistência mecânica.

9 ANÁLISE DE VIABILIDADE E FUNCIONALIDADE

Neste capítulo são apresentadas discussões sobre a viabilidade funcional e posicionamento tecnológico do processo de manufatura aditiva proposto neste trabalho. São expostas características que mostram a funcionalidade e potencialidade da proposta, assim como problemas intrínsecos da concepção. São adicionalmente comparadas estas características com as de outras tecnologias como Estereolitografia (SLA), Modelagem por Fusão e deposição (FDM), Modelagem de objeto laminado (LOM) e Sinterização seletiva por laser (SLS). Desta forma, é permitida a identificação da aplicabilidade do processo proposto, assim como do posicionamento de mercado.

É também apresentado o posicionamento tecnológico da proposta, indicando os pontos a serem desenvolvidos para que esta proposta seja efetivamente um produto. Como por exemplo, a automatização do sistema de alimentação de substrato e sistema de alimentação.

9.1 Análise de Viabilidade Funcional

Com relação ao estudo de viabilidade do processo proposto, teve-se como objetivo principal a caracterização básica do processo de forma a identificar a possibilidade de fabricação de um objeto de forma simples.

Como observado na secção 8.3.4, foi possível confeccionar corpos de prova com precisão equivalente a processos convencionais, assim como processos de manufatura aditiva. Com relação ao controle dimensional, foi obtida distorção máxima de 0,5mm no processo proposto, enquanto para SLA, esta distorção pode-se chegar a até 0.4mm (MAHESH *et al.*, 2004). Adicionalmente, a divergência encontrada em processos SLS e FDM pode chegar a até 0.9mm e 0.5mm, respectivamente (MAHESH *et al.*, 2004). Já para LOM, esta distorção pode chegar a 0.97mm (MAHESH *et al.*, 2004), evidenciando a equivalência da proposta com tecnologias correntes em estágios iniciais de desenvolvimento.

Com relação à linha de forma de geração de camadas, foi identificado que o processo proposto gera linhas de polimerização mínima de aproximadamente 1.5mm. Apesar de este valor aparentar ser alto, fases iniciais de desenvolvimento de tecnologias FDM apresentam valores de largura de filamento entre 0,254 de 2,54mm (NG *et al.*, 2002). Estes valores também se apresentam próximo da faixa recomendada pelo fabricante do equipamento FDM 1650, onde é recomendada faixa de largura de filamento entre 0,254 e 1,47mm (COMB *et al.*, 2003; GIBSON *et al.*, 2010).

Já, ao comparar com tecnologias de SLA atuais, onde o diâmetro de feixe de laser varia de 80 a 760 μ m (GIBSON *et al.*, 2010), a proposta de processo se mostra mais bruta. Contudo, ao considerar que a largura de linha de polimerização é dependente do diâmetro de feixe de laser, a aplicação direta de diâmetro de orifício de restrição inferior proporcionaria um valor de largura de polimerização menor.

Com relação à resolução de camadas, a proposta de processo apresenta valor de camada de 33 μ m, sendo um valor inferior ao padrão de FDM (254 μ m), SLA (50 μ m), SLS (150 μ m) e LOM (200 μ m) (GIBSON *et al.*, 2010).

Pode-se ressaltar que ao contrário de tecnologias de SLA e FDM, a proposta apresentada neste trabalho não necessita de material suporte, e desta forma, assemelhando-se de processos de SLS, LOM e 3D Printing. Por outro lado, é evidenciada a incidência de material residual não reutilizável, assim como LOM. No caso de em Processos SLS e 3D Printing, este material é reaproveitado, visto que o substrato empregado é à base de pó.

Ao comparar esta proposta de processo com processo LOM, torna-se também possível identificar que a forma de remoção de material residual (água) é mais ágil e tende a causar menor dano aos objetos. É também possível observar que, ao contrário de processos LOM a base de papel, esta proposta de processo também proporciona peças com resistência à água. Foi também observada uma resistência mecânica pelo menos duas vezes superior às resistências encontradas em tecnologias LOM.

Ao comparar a velocidade de fabricação obtida nesta proposta, até o momento, com concepções comerciais, pode-se observar que o processo proposto (250mm/min) é quase 10 vezes mais lento que os valores baixos da SLA ou FDM

(2000mm/min) (3DSYSTEMS, 2010b; GIBSON *et al.*, 2010; 3DSYSTEMS, 2011b; a). Desta forma, faz-se ainda necessária a otimização e aumento da velocidade de varredura para viabilizar a tecnologia a nível comercial.

Por outro lado, esta proposta de processo apresentou a ocorrência de bolhas de ar provenientes de espaços vazios entre as fibras de celulose, indicando a falta potencial de homogeneidade de objetos fabricados por esta tecnologia. Logo, devem-se investigar formas de deposição de resina que proporcionem o escape de ar retido e a conseqüente eliminação de bolhas de ar.

Ao considerar os valores de resistência à tração encontrados neste estudo (entre 15,46 e 37,67MPa), foi possível identificar valores próximos aos de processos convencionais, como molde de injeção (20 e 60 MPa), ou mesmo processos aditivos, como FDM (entre 22 e 71 MPa) (REDEYE, 2011) e SLA (entre 28 a 78 MPa) (JACOBS *et al.*, 1992; COOPER, 2001; LIOU, 2007; 3DSYSTEMS, 2008e; d; b; c; a; f; 2009; 2010b; a; GIBSON *et al.*, 2010).

Outro aspecto que também deve ser ressaltado é a tendência de melhoria de comportamento mecânica do material devido às fibras de celulose. Entre estas características está o aumento a resistência a impacto e o aumento de resistência à temperatura, contudo, estas propriedades, entre outras, devem ser analisadas em estudos futuros.

9.2 Análise de Posicionamento Tecnológico

A proposta de processo apresentada neste trabalho se encontra ainda em fase preliminar, sendo apenas avaliada a funcionalidade desta nova concepção. Desta forma, para que esta proposta se torne um produto, faz-se ainda necessário que sejam implementados e automatizados os sistemas de deposição e sistema de alimentação de substrato.

Adicionalmente, após a implementação destes sistemas, torna-se possível analisar a potencialidade do processo, assim como suas restrições. Neste caso, é necessário que seja avaliada a capacidade de construção de geometrias

complexas, geometrias suspensas, geometrias formadas por cascas, espessura mínima de parede e degraus formados por em superfícies rasas.

Para identificar a aplicabilidade do processo, é também importante que seja realizada uma caracterização detalhada das propriedades físico-mecânicas do material compósito. Desta forma, é possível observar a contribuição desta tecnologia para uma aplicação ou indústria específica. E da mesma forma, o aumento da velocidade de construção de camada é necessário para viabilização da aplicabilidade do conceito.

Outro aspecto que deve ser também observado em estudos futuros é a viabilidade econômica do processo e da matéria prima. Cabe ressaltar que não há tecnologia de manufatura aditiva nacional, sendo apenas fabricados nacionalmente FDM de baixo custo e baixa precisão. Sobretudo, o lançamento de um processo industrial nacional baseado em compósitos visa um novo nicho de mercado ainda não explorado.

10 CONCLUSÕES

Neste capítulo são apresentadas as conclusões obtidas nos estudos de pesquisas de fundamentação desenvolvidas ao longo deste trabalho, assim como das atividades experimentais referentes à validação da concepção de processo aditivo proposto.

Adicionalmente, são apresentados alguns estudos em potencial a serem desenvolvidos no futuro, dando , desta forma, continuidade a este projeto.

10.1 Desenvolvimento de Material

10.1.1 Material Celulósico

Em relação ao desenvolvimento de material, pode ser observada a indicação de materiais celulósicos apropriados para ser utilizado no processo de fabricação aditivo proposto, papel tipo seda, sendo seguido de papel vegetal.

Para a determinação deste material, foram identificadas as propriedades dos papéis: Vegetal, Sulfite, Sulfurizé e seda. Sendo identificada a menor opacidade para o papel vegetal. Neste caso, foi identificado o papel tipo seda como o segundo menos opaco. Em adição, os valores de opacidade deste material molhado se aproximaram dos valores do papel vegetal seco, sendo estes inferiores a 65%.

Em relação à opacidade dos papéis sulfurizé e sulfite, ambos apresentaram valores superiores à 85% mesmo em presença de água, implicando na utilização de fonte luminosa 2.3 vezes mais potente para implementação do projeto proposto.

Já em relação dos valores de resistência à tração, foram encontrados os maiores valores de tensão de ruptura para o papel vegetal (27.32MPa), sendo seguido do papel tipo seda (15.22MPa). Contudo ao considerar os materiais em presença de água, pode-se indicar o papel sulfurizé como o mais resistente, sendo encontrado valor de tensão de ruptura em presença de água igual aproximadamente

2MPa. Isto se deve ao fato deste material apresentar baixos valores de absorção devido ao tratamento químico e branqueamento do processo de fabricação do papel.

Em contraste com estes resultados, a taxa de absorção do papel seda se mostrou muito superior aos outros papéis, indicando o maior nível de porosidade deste papel. Isto pode ser consequência da utilização de processo mecânico para a geração de polpa de celulose.

No papel seda, também pode ser observada através de análise micrográfica a abstinência de tratamento químico e branqueamento em adição a apresentar a menor espessura e gramatura entre os materiais celulósicos estudados. Através deste estudo, foi possível também observar que o papel do tipo seda mostra o maior comprimento de fibras entre os quatro materiais celulósicos analisados.

10.1.2 Material Polimérico

Com referência ao desenvolvimento do material polimérico, foi possível observar a influência dos teores dos componentes químicos constituintes do material fotopolimérico para a viscosidade, taxa de polimerização, resistência mecânica à tração, módulo de elasticidade por flexão e temperatura de trabalho do material. Em adição, foi identificada a formulação de material mais adequada para ser utilizada neste trabalho a partir de estudo de otimização estatístico.

Foi possível observar menores valores de viscosidade para formulações cuja relação entre monômero e oligômero (M/O) é igual a 3.34. Neste estudo, foi também identificado um baixo efeito proporcionado pelo iniciador, enquanto o maior valor de viscosidade foi obtido para formulações com M/O igual a 1. Para este caso, os valores de viscosidade encontrados variaram entre 1.525 e 2.959cP, contendo nesta faixa, valores de viscosidade adequados para serem utilizados em sistemas de deposição por jato de tinta.

Em relação à taxa de polimerização, foi observada conversão dos materiais através de análise fotométrica, sendo encontrados valores de polimerização superiores a 60% em 30 segundos de exposição em luz UV de intensidade luminosa igual a 120mW. Adicionalmente, ao considerar fontes luminosas de maior potência,

pode-se observar que este material apresenta valores de conversão similares em tempos muito inferiores, como por exemplo, 3 segundos para lâmpadas UV de 9W.

Para o início de polimerização, pode-se observar o maior efeito proporcionado pelo iniciador em conjunto ao monômero, enquanto para a terminação da polimerização, a combinação entre iniciador e oligômero apresentou maior efeito.

Contudo, para ambos os casos, o aumento da concentração de iniciador proporcionou a redução da taxa de polimerização. Este comportamento pode ser explicado pelo aumento excessivo da taxa de absorção da solução, inibindo a chegada do iniciador ao estado de excitação triplo.

Este comportamento pode ser observado mais claramente ao analisar as curvas de conversão, onde foi identificada a estagnação da polimerização para as formulações de materiais com relação M/O igual a 1.

Foi também possível identificar diagramas de contorno de valores de polimerização em 30 e 60 segundos em função do teor de monômero, oligômero e fotoiniciador. Através destes diagramas, foi possível identificar o aumento da taxa de polimerização para concentrações de iniciador próximas a 2%, sendo que altos níveis de monômero proporcionaram maiores valores em fases iniciais de polimerização. Em contrapartida, altos valores de oligômero proporcionaram maiores valores de conversão para fases finais de polimerização.

Em relação à resistência mecânica à tração, foi observada a maior influência do iniciador tanto para a tensão de ruptura quanto para o alongamento na ruptura. Adicionalmente, os materiais apresentaram comportamento frágil, não sendo observada região de deformação hookeana.

Foi possível também ser observado o aumento da fragilidade do material para níveis altos de oligômero e iniciador, sendo este efeito provavelmente proporcionado pelo grande gradiente de polimerização do material ao longo da espessura. Em conjunto, pode-se também indicar a grande acumulo de tensão superficial e a grafitização e interamarração de cadeias poliméricas do material devido aos múltiplos grupos funcionais presentes no oligômero.

O maior valor de tensão de ruptura encontrado neste estudo foi de aproximadamente 48MPa, obtido para a formulação que apresentava 10ml de monômero, 3 ml de oligômero e 2% de fotoiniciador.

Em relação ao módulo de elasticidade, foram encontrados valores médios entre 1.62 e 5.84 GPa, sendo que os maiores valores foram encontrados para concentrações altas de iniciador e relação entre monômero e oligômero (M/O) igual a 1.

Por outro lado, ao analisar os valores de temperatura de trabalho (HDT) do material, foi observado o maior efeito proporcionado pela interação entre os três componentes formuladores do material, sendo o segundo maior efeito proporcionado pelo iniciador.

Neste estudo, foram encontrados valores de temperatura de amolecimento do material (HDT - 30% do valor inicial do módulo de elasticidade) entre 37 e 81°C, onde o maior valor foi encontrado para formulação de 5ml de monômero, 3ml de oligômero e 5% de fotoiniciador. Esta tendência de resultados pode ser explicado pelo menor grau de cristalinização obtida por esta formulação de material, visto que são encontrados baixos valores de interamarrasções (*crosslinking*) proporcionadas pelo oligômero, assim como maior homogeneidade do material devido às baixas taxas de polimerização.

Adicionalmente, foram encontrados altos níveis de cristalinidade para formulação de materiais cuja relação entre monômero e oligômero próxima de 1, como por exemplo os materiais C e G.

Com o objetivo de identificar uma formulação de material adequada para ser utilizada neste projeto, foi realizada uma otimização desta formulação, sendo encontrado como valor otimizado, 10 ml de monômero, 4,38 ml de oligômero e 2% de iniciador. Para esta formulação, foram encontrados como valores de resposta: viscosidade de 1,53 cP, conversão em 60 segundos de 79,92%, resistência mecânica à tração de 43,39 MPa, Módulo de flexão de 4,55 GPa e Temperatura de HDT (30%) de 49,79°C.

10.1.3 Material compósito

Em relação ao desenvolvimento do material compósito, foram identificadas a resistência mecânica à tração do material em presença ou não de água, assim como identificada a influência da quantidade de polímero impregnado em substrato celulósico para esta resistência. Em adição, foi identificada uma das características essenciais para a viabilização deste projeto, a aderência entre camadas.

Inicialmente, foi identificada a contribuição da quantidade de polímero por material celulósico. Os resultados deste estudo foram encontrados entre 15 e 30MPa, conforme quantidade percentual de polímero impregnado em papel. Como resultado, foi obtida uma curva de segundo grau como regressão polinomial desta função, sendo obtido mínimo quadrado igual a 0.981. Através deste estudo, foi possível estabelecer como parâmetro a relação entre polímero e papel de 5 para realização dos estudos de identificação de formulação de material compósito.

Para a resistência mecânica média à tração, foi identificado o iniciador como o principal componente que contribui para a resistência do compósito, sendo encontrados valores de tensão de ruptura superiores a 28MPa para concentrações baixas de iniciador. Adicionalmente, este valor é obtido para valores baixos de oligômero e altos de monômero. Em outras palavras, estas tensões de ruptura são observadas para índices de relação entre monômero e oligômero entre 2 e 3, indicando a maior contribuição do monômero para a resistência mecânica à tração do compósito. Cabe ressaltar que a formulação de polímero utilizada neste compósito proporcionou o maior valor de resistência à tração entre os polímeros estudados.

Em contrapartida, quando em presença de água, os maiores valores de tensão de ruptura foram encontrados para concentrações baixas de iniciador. Isto pode ser facilmente evidenciado em função do maior efeito ser proporcionado pelo iniciador.

Uma das explicações para isto é relacionado ao grau de conversão do polímero, visto que estes níveis baixos de iniciador proporcionaram os maiores valores de conversão. Adicionalmente, cabe ressaltar que apesar da água ser um

não solvente do polimetacrilado de metila (PMMA), esta é um solvente do monômero e oligômero que geram este polímero.

Em relação à adesividade entre camadas de compósito, foram encontrados valores entre 0.117 e 0.140 kgf. O maior efeito foi encontrado para interação entre monômero e iniciador, sendo seguido pelo iniciador. Adicionalmente, foram analisados os modos de ruptura desta junta adesiva, sendo encontrada a falha no substrato para todos os materiais estudados. Contudo, foram também observadas diferenças de homogeneidade de rompimento devido ao gradiente de polimerização proporcionado pela fonte luminosa.

Por fim, foi identificada através de estudo de otimização a formulação de compósito mais adequada para ser empregada na implementação deste projeto. Neste resultado, foi encontrado para a formulação otimizada: 0.132kgf de força de adesividade; 29 MPa de tensão de ruptura e 13,60 MPa de tensão de ruptura em presença de água. Esta formulação é composta por 10ml de monômero; 4,40 de oligômero e 2% de iniciador, sendo impregnado em papel do tipo seda numa relação de polímero por papel igual a 5.

10.2 Análise de Viabilidade e Funcionalidade

Com relação à validação da concepção do projeto, foi possível observar a viabilidade funcional da concepção através do processo de geração e transformação do material, conforme apresentado nos estudos de apoio.

Ao longo deste trabalho, foi possível realizar o desenvolvimento e a implementação do sistema de posicionamento, sistema de polimerização e sistema de controle PC-NC, enquanto o sistema de deposição, sistema de alimentação de material celulósico foi desenvolvido conceitualmente e implementado manualmente.

Em relação ao desenvolvimento do sistema de posicionamento, foram analisadas concepções de sistemas através de matriz morfológica e matriz de análise relativa. A partir de layout identificado neste estudo, foi elaborado modelo matemático para estimativa de erros assim como de custo relativo total do equipamento. Neste estudo, foi também validado este modelo matemático através

da comparação com a precisão de um equipamento FDM equivalente (Fortus 250mc), sendo encontrado um desvio de $1\mu\text{m}$.

Adicionalmente, foi realizado um estudo de otimização numérica empregando a função de custo e de erro do modelo matemático encontrado, sendo identificada a função de compromisso (*Optimal Pareto*) das soluções ótimas deste problema. Para a solução balanceada (mesma importância para função de custo e de erro) foi encontrada a configuração de equipamento cujos parâmetros de projeto são: fabricação de suportes e componentes com tolerância IT4, utilização de rolamentos lineares, fusos de esfera de C7 para eixos X e Y; e fuso de esferas C10 para eixo Z.

Esta configuração de equipamento proporcionou um custo 1.57 vezes superior ao custo da opção mais barata estudada, sendo encontrado um erro médio de $141.46\mu\text{m}$.

Em relação ao sistema de controle PC-NC, foi desenvolvido um sistema que contempla a utilização de interface de comunicação USB, tendo interface de controle e para acionamento de drives de controle de motores de passo assim como de CLP.

Por fim, foi elaborado e construído um projeto preliminar do protótipo do equipamento a ser validado, sendo agrupados os sistemas desenvolvidos neste trabalho.

Para a análise da viabilidade do processo proposto, foi caracterizada a forma de geração seletiva de compósito, sendo observada uma linha de polimerização com largura entre 1438 e $3442\mu\text{m}$. Foi possível identificar que a potência de laser de 100mW implica em polimerização periférica. Adicionalmente, foi observado que a linha de polimerização apresenta comportamento normal para algumas faixas de parâmetros de processo.

Para diâmetro de feixe de laser de 2mm e potência de laser de 20mW , a faixa entre 100 e 200mm/min ocasionou linha de polimerização determinada, sendo os limites inferiores implicam em indeterminação de linha de polimerização devido ao excesso de polimerização e polimerização periférica, enquanto a indeterminação observada nos limites superiores, pela falta de polimerização (baixo grau de conversão).

Foi também observada a diminuição da largura de linha de polimerização em função da velocidade de polimerização. Contudo,

Com relação à interferência do processo formação de perfil de camadas para camadas anteriores, foi observado que a intensidade de laser de 1,591549 mW/mm² e velocidade de laser entre 100 e 250mm/min implica em aderência de 1 camada anterior. Já para intensidade de laser de 7,957745 mW/mm² implica em aderência de 4 camadas. Foi também visto que para velocidade de laser de 450mm/min, não houve aderência entre camadas.

Para validação da funcionalidade do conceito de processo proposto, foram avaliadas faixas de parâmetro de processo através de um planejamento de experimentos. O objetivo deste estudo foi de investigar faixas viáveis de processo, sendo encontradas 2 faixas onde o desvio dimensional é de 0.5mm do valor esperado. Foi também observado que para laser de potência de 100mm/min, houve excesso de distorção dimensional ocasionada por polimerização periférica.

Para valores de velocidade de laser de 450mm/min e potência de laser de 20mW, o processo não se apresentou viável devido à falta de aderência entre camadas.

Com relação ao ângulo de varredura do laser, foi observado que este ocasiona uma variação da anisotropia do objeto. A resistência mecânica à tração observada nos corpos de prova (15,46 e 31,67MPa) indicou que o processo proposto permite a construção de objetos com resistência similar à de processos convencionais, como molde de injeção, e processos de manufatura aditiva, como FDM e SLA.

Por fim, foi possível identificar a viabilidade funcional do conceito de processo proposto, sendo necessário estudo mais aprofundado do processo, da caracterização do material, da viabilidade econômica e do potencial de geração de geometrias complexas em trabalhos futuros.

10.3 Pesquisas Futuras

Visto que esta pesquisa tem caráter pioneiro na área, tem-se ainda muitos desafios para serem superados. Sendo possível o desenvolvimento e

aperfeiçoamento de material, caracterização do material, projeto e otimização do equipamento e caracterização e otimização do processo proposto.

Entre os principais assuntos a serem abordados futuramente, cabe ressaltar:

- Desenvolvimento de novas formulações de material polimérico;
- Identificação de material compatível com tecnologias jato de tinta;
- Desenvolvimento de novos substratos;
- Caracterização e desenvolvimento de material compósito;
- Implementação de sistema de alimentação automatizado;
- Implementação de sistema de deposição de material automatizado;
- Desenvolvimento de novas concepções de sistemas de posicionamento;
- Desenvolvimento de novas concepções de sistemas de deposição;
- Desenvolvimento de novas concepções de sistema de alimentação de substrato;
- Desenvolvimento de processo de acabamento e remoção de material residual automatizado;
- Caracterização e otimização de processo;
- Análise de capacidade de geração de geometrias complexas;
- Caracterização dimensional, mecânica, térmica e química do objeto final;
- Determinação de nicho de aplicação de peça final.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO (FEV 2010 – FEV 2014)

CUNICO, M. W. M. . Development of New Rapid Prototyping Process. Rapid Prototyping Journal, v. 17, p. 138-147, 2011.

CUNICO, M. W. M. . Estudo de caracterização de deposição aérea em tecnologias de prototipagem rápida suprimindo necessidade de material suporte. In: VII edição do Plastshow 2012, 2012, São Paulo. Anais da VII edição do Plastshow 2012. São Paulo: Aranda Eventos, 2012.

CUNICO, M. W. M. . ESTUDO DE CARACTERIZAÇÃO DE DEPOSIÇÃO AÉREA EM TECNOLOGIAS DE PROTOTIPAGEM RÁPIDA SUPRIMINDO NECESSIDADE DE MATERIAL SUPORTE. In: CONEM 2012 - VII Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, 2012, São Luis. Anais do VII Congresso Nacional de Engenharia Mecânica. São Paulo: ABCM, 2012.

CUNICO, M. W. M. . STUDY OF FDM PROCESS PARAMETER FOR DEPOSITION OF FILLAMENT IN AREA WITH NO SUPPORT MATERIAL. In: European Forum on Rapid Prototyping and Manufacturing, 2012, Paris. Proceedings of AEPR 12, 17th European Forum on Rapid Prototyping and Manufacturing. Paris: AFPR - Association Française de Prototypage Rapide, 2012.

CUNICO, M. W. M. ; CARVALHO, J. . OPTIMIZATION OF RAPID PROTOTYPING PROCESS BASED ON SIMULTANEOUS DEPOSITION AND PHOTOPOLYMERIZATION USING ANALYTIC APPROACH. In: COBEM 2011 - 21st INTERNATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING, 2011, Natal. Green Mechanical Engineering, 2011.

CUNICO, M. W. M. ; CARVALHO, J. . DETERMINATION OF DEGREE OF PHOTOPOLYMERIZATION RATE BY PHOTOMETRIC METHOD BASED ON UV LED AND PHOTODIODE. In: COBEM 2011 - 21st INTERNATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING, 2011, Natal. Green Mechanical Engineering, 2011.

CUNICO, M. W. M. ; CARVALHO, J. . OPTIMIZATION OF POSITIONING SYSTEM OF FDM MACHINE DESIGN USING ANALYTICAL APROACH. Rapid Prototyping Journal, 2013. (*In press*)

CUNICO, M. W. M. ; CARVALHO, J. . Optimization of thick layers photopolymerization systems and analytical aproach. Rapid Prototyping Journal, 2013. (*In press*)

CUNICO, M. W. M. ; CARVALHO, J. . DESIGN OF AN FDM POSITIONING SYSTEM AND APPLICATION OF AN ERROR-COST MULTIOBJECTIVE OPTIMIZATION APPROACH. Rapid Prototyping Journal, 2013. (*In press*)

CUNICO, M. W. M. ; CARVALHO, J. . Desenvolvimento de um novo critério para a caracterização da temperatura de amolecimento de termoplásticos por meio de deflexão sob carga (HDT). Plástico Industrial, 2013. (*In press*)

CUNICO, M. W. M. ; CARVALHO, J. . Development of acrylate-based material using a multivariable approach: additive manufacturing applications. Rapid Prototyping Journal, 2013. (*In press*)

CUNICO, M. W. M. . STUDY AND OPTIMIZATION OF FDM PROCESS PARAMETER FOR DEPOSITION OF FILLAMENT IN AREA WITH NO SUPPORT

MATERIAL AND INCREASE OF LAYER. Virtual and Physical Prototyping (Print), 2013. (*In press*)

CUNICO, M. W. M. .Otimização resistência mecânica de peças fabricadas por processo de fabricação aditivo por planejamento de experimentos (DoE) In: 7 Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, 2013, Itatiaia. VII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO, 2013 (*In press*)

REFERÊNCIAS

- 3DSYSTEMS. Accura® 25 Plastic. 3D Systems. 2008a. Disponível em: <http://production3dprinters.com/sites/production3dprinters.com/files/downloads/DS_Accura_25_US.pdf>. Acesso em: setembro de 2011.
- 3DSYSTEMS. Accura® 48HTR Plastic. 3D Systems. 2008b. Disponível em: <http://production3dprinters.com/sites/production3dprinters.com/files/downloads/DS_Accura_48HTR_US.pdf>. Acesso em: setembro de 2011.
- 3DSYSTEMS. Accura® 55 Plastic. 3D Systems. 2008c. Disponível em: <http://production3dprinters.com/sites/production3dprinters.com/files/downloads/DS_Accura_55_US.pdf>. Acesso em: setembro de 2011.
- 3DSYSTEMS. Accura® 60 Plastic. 3D Systems. 2008d. Disponível em: <http://production3dprinters.com/sites/production3dprinters.com/files/downloads/DS_Accura_60_US.pdf>. Acesso em: setembro de 2011.
- 3DSYSTEMS. Accura® Amethyst Plastic. 3D Systems. 2008e. Disponível em: <http://production3dprinters.com/sites/production3dprinters.com/files/downloads/DS_Accura_Amethyst_US.pdf>. Acesso em: setembro de 2011.
- 3DSYSTEMS. Accura® Bluestone™ Plastic. 3D Systems. 2008f. Disponível em: <http://production3dprinters.com/sites/production3dprinters.com/files/downloads/DS_Accura_Bluestone_US.pdf>. Acesso em: setembro de 2011.
- 3DSYSTEMS. Accura® e-Stone™ Material. 3D Systems. 2009. Disponível em: <http://production3dprinters.com/sites/production3dprinters.com/files/downloads/DS_Accura_estone_US.pdf>. Acesso em: setembro de 2011.
- 3DSYSTEMS. Accura® CeraMAX™ Composite. 3D Systems. 2010a. Disponível em: <http://production3dprinters.com/sites/production3dprinters.com/files/downloads/DS_Accura_CeraMAX_US.pdf>. Acesso em: setembro de 2011.
- 3DSYSTEMS. Accura® PEAK™ Plastic. 3D Systems. 2010b. Disponível em: <http://production3dprinters.com/sites/production3dprinters.com/files/downloads/DS_Accura_PEAK_US.pdf>. Acesso em: setembro de 2011.
- 3DSYSTEMS. iPro™ 8000 & 9000. 3D Systems. 2011a. Disponível em: <<http://production3dprinters.com/sites/production3dprinters.com/files/downloads/iPro-Family-US-EN.pdf>>. Acesso em: setembro de 2011.
- 3DSYSTEMS. ProJet™ 6000. 3D Systems. 2011b. Disponível em: <http://printin3d.com/sites/printin3d.com/files/downloads/Projet_6000_brochure_USE_N.pdf>. Acesso em: setembro de 2011.

3DSYSTEMS. V-Flash. 3D Systems. 2011c. Disponível em: <http://printin3d.com/sites/printin3d.com/files/downloads/V-Flash_Brochure_USEN.pdf>. Acesso em: setembro de 2011.

ALBERT, A. **Understanding CNC Routers**. Vancouver: FPInnovations. 2008. 116 p.

ANDREAJEWSKA, E. Photopolymerization Kynetics of Multifuntional Monomers. **Progress in Polymer Science**, v.22, p.6. 2001.

ANDRZEJEWSKA, E. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. **Progress in Polymer Science**, v.26, n.4, p.605-665. 2001.

ANNELECTRICS. Analog PLC APB 22MRDL - datasheet. Ann Electric Co. 2011. Disponível em: <www.annelectric.com/>. Acesso em: agosto de 2011.

ARCHER, R. D. **Inorganic and Organometallic Polymers**: Wiley-VCH, Inc. 2001

ASTM, D. 5573-99. Standard practice for classifying failure modes in fiber-reinforced-plastic (FRP) joints. **Annual Book of ASTM Standards**, v.15. 2002.

ATHANI, V. V. **Stepper motors: fundamentals, applications and design**: New Age International (P) Ltd., Publishers. 2007. 214 p.

ATTOH-OKINE, N. O. e B. M. AYYUB. **Applied research in uncertainty modeling and analysis**: Springer Verlag, v.20. 2005. 545 p.

BANEA, M. e L. DA SILVA. Adhesively bonded joints in composite materials: an overview. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications**, v.223, n.1, p.1-18. 2009.

BARTON, J. M. D. e M. C. FULTON. Mechanical properties of a typical stereolithography resin. **Journal of Strain**, v.36, p.6. 2000.

BATCHELDER, J. S. SYRINGE TIP ASSEMBLY AND LAYERED DEPOSITION SYSTEMS UTILIZING THE SAME. PCT: Stratasy 2008.

BEAMAN, J. J. e C. R. DECKARD. Selective laser sintering with assisted powder handling. United States: Board of Regents, The University of Texas System (Austin, TX) 1990.

BERG, W. M. **The theory and application of precision mechanical components: a guide for engineers, designers, draftsmen, and technicians**: R. Sacken. 1965. 166 p.

BEY-OUESLATI, R., S. PALM, *et al.* High speed direct-write for rapid fabrication of three dimensional microfluidic devices. **International Journal of Heat and Technology**, v.26, n.1, p.125-131. 2008.

BIBB, R., D. EGGBEER, *et al.* Rapid manufacture of removable partial denture frameworks. **Rapid Prototyping Journal**, v.12, n.2, p.95-99. 2006.

BITSFROMBYTES. BFB 3000 Plus Brochure. 3D System. 2011. Disponível em: <<http://www.bitsfrombytes.com/>>. Acesso em: agosto de 2011.

BLAYO, A. Formulation des Encres Pour l'impression **Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés**, v.JC1, n.J2290, p.1-17. 2007.

BODDAPATI, A., S. B. RAHANE, *et al.* Gel time prediction of multifunctional acrylates using a kinetics model. **Polymer**, v.52, n.3, p.866-873. 2011.

BRACELPA. Relatório estatístico anual de 2009/2010. Associação Brasileira de Celulose e Papel. 2010. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra2/index.php>>. Acesso em: agosto de 2011.

BRANDRUP, J., E. H. IMMERGUT, *et al.*, Eds. **Polymer Handbook**: John Wiley & Sons, Inc., p.2370 ed. 1999.

BURWASH, W., W. FINLAY, *et al.* Deposition of Particles by a Confined Impinging Jet onto a Flat Surface at $Re = 10^4$. **Aerosol Science and Technology**, v.40, n.3, p.147-156. 2006.

CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: an Introduction**: John Wiley & Sons, Inc. 2003

CIBA. Photoinitiators for UV Curing: Key Products Selection Guide. Ciba Specialty Chemicals Inc. 2003. Disponível em: <http://www.ciba.com/pf/docMDMS.asp?targetlibrary=CHBS_CE_MADS&docnumber=1803>. Acesso em: 10 jul 2008.

COMB, J. W., W. R. J. PRIEDEMAN, *et al.* High Precision Modeling Filament. **World Intellectual Property Organization** S. Inc. USA: 39 p. 2003.

CONDIT, R. e D. W. JONES. Stepping motors fundamentals. Microchip Technology Inc. 2004. Disponível em: <www.microchip.com>. Acesso em: agosto de 2011.

COOPER, K. G. Rapid Prototyping Technology Selection and Application. NY: CRC Press 2001.

COYLE, J. D. **Introduction to Organic Photochemistry**: John Wiley & Sons Ltd. 1986. 190 p.

CRUMP, S., S. BATCHELDER J, *et al.* SYSTEM AND METHOD FOR BUILDING THREE-DIMENSIONAL OBJECTS WITH METAL-BASED ALLOYS. US: Stratasy, Inc. : 22 p. 2009.

CRUMP, S. S. Apparatus and method for creating three-dimensional objects. US: Stratasy, Inc. : 15 p. 1989.

CUNICO, M. M. W. M. Development of New Rapid Prototyping Process. **Rapid Prototyping Journal**, v.17, n.2, p.6-6. 2011.

CUNICO, M. W. M. e J. D. CARVALHO. **DETERMINATION OF DEGREE OF POLYMERIZATION BY LOW COST PHOTOMETRIC SYSTEM: APPLICATION OF UV LED AND PHOTODIODE**. 21st Brazilian Congress of Mechanical Engineering. Natal: ABCM, 2011. p.

D'ALMEIDA, M. L. O. e C. T. E. C. E. PAPEL. **Celulose e papel**: SENAI, Departamento Regional de São Paulo, Escola Theobaldo De Nigris, v.2. 1981. 964 p.

DATAQ. DI-158 Datasheet. Dataq Instruments. 2011. Disponível em: <<http://www.dataq.com/support/documentation/pdf/datasheets/158ds.pdf>>. Acesso em: agosto de 2011.

DECKER, C., T. NGUYEN THI VIET, *et al.* UV-radiation curing of acrylate/epoxide systems. **Polymer**, v.42, n.13, p.5531-5541. 2001.

DECKER, C., T. N. T. VIET, *et al.* UV-radiation curing of acrylate/epoxide systems. **Polymer**, v.42, p.11. 2001.

DEVONALD, D. P. M., GB) Inks for ink jet printing comprising a tris-azo dye **United States Patent**. USA: Fujifilm Imaging Colorants Limited (Manchester, GB) US7153351: 6 p. 2006

DONG, H. **DROP-ON-DEMAND INKJET DROP FORMATION AND DEPOSITION**. School of POLYMER, TEXTILE AND FIBER ENGINEERING, Georgia Institute of Technology, 2006. 136 p.

DORNFELD, D. e D. E. LEE. **Precision Manufacturing**: Springer. 2007. 775 p.

DROBNY, J. G. **Radiation Technology for Polymers**: Taylor and Francis. 2010. 283 p.

DRURY, B. e I. O. E. ENGINEERS. **The Control Techniques drives and controls handbook**: Institution of Electrical Engineers. 2001. 373 p.

EDGAR. Stock chart - Stratasys. 2011. Disponível em: <<http://www.stratasys.com/>>. Acesso em: agosto de 2011.

EEKELS, J. e N. F. M. ROOZENBURG. A methodological comparison of the structures of scientific research and engineering design: their similarities and differences. **Design Studies**, v.12, n.4, p.197-203. 1991.

EMIC. Especificação técnica de maquina de ensaio universal DL10000. EMIC. 2011. Disponível em: <<http://www.emic.com.br/>>. Acesso em: agosto de 2011.

ENVISIONTEC. Desktop Digital Shell Printer (DDSP). EnvisionTec. 2009a. Disponível em: <http://www.envisiontec.com/fileadmin/pdf/MachineDatasheet_DDSP.pdf>. Acesso em: setembro de 2011.

ENVISIONTEC. Perfactory DSP. EnvisionTec. 2009b. Disponível em: <http://www.envisiontec.com/fileadmin/pdf/Prod.Folder_DSP_en_DIN.pdf>. Acesso em: setembro de 2011.

ENVISIONTEC. envisionTEC e-Shell 200 Series. EnvisionTec. 2011a. Disponível em: <http://www.envisiontec.com/fileadmin/pdf/MatSheet_eShell200_en_s.pdf>. Acesso em: setembro de 2011.

ENVISIONTEC. envisionTEC e-Shell 300 Series. EnvisionTec. 2011b. Disponível em: <http://www.envisiontec.com/fileadmin/pdf/MatSheet_eShell300_en_s.pdf>. Acesso em: setembro de 2011.

ENVISIONTEC. envisionTEC PIC 100 Series. EnvisionTec. 2011c. Disponível em: <http://www.envisiontec.com/fileadmin/pdf/MatSheet_PIC100_en_DIN.pdf>. Acesso em: setembro de 2011.

ENVISIONTEC. envisionTEC RC 25 (NanoCure). EnvisionTec. 2011d. Disponível em: <http://www.envisiontec.com/fileadmin/pdf/MatSheet_NanoCureRC25_en_DIN.pdf>. Acesso em: setembro de 2011.

ENVISIONTEC. envisionTEC WIC 100 G Series. EnvisionTec. 2011e. Disponível em: <http://www.envisiontec.com/fileadmin/pdf/MatSheet_WIC100_en.pdf>. Acesso em: setembro de 2011.

ENVISIONTEC. Perfactory DDP. EnvisionTec. 2011f. Disponível em: <<http://www.envisiontec.com/fileadmin/pdf/DigitalDentalPrinting.pdf>>. Acesso em: setembro de 2011.

EOS. Material Overview. EOS e-manufacturing solutions. 2011. Disponível em: <<http://eos.materialdatacenter.com/eo/standard/main/compare/?mdc5=rg22u1mdi92599lrjdl8111b00>>. Acesso em: agosto de 2011.

EXONE. Material Overview. Exone. 2011. Disponível em: <http://www.exone.com/eng/technology/x1-prometal/materials_prometal.html>. Acesso em: agosto de 2011.

FOGGIATTO, J. A., C. H. AHRENS, *et al.* Moldes de ABS Construídos pelo Processo de Modelagem por Fusão e Deposição para Injeção de PP e PEBD. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. 2004.

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

FOUASSIER, J. P., X. ALLONAS, *et al.* Photopolymerization reactions under visible lights: principle, mechanisms and examples of applications. **Progress in Organic Coating**, v.47, p.20. 2003.

FOUASSIER, J. P. e J. RABEK. **Radiation Curing in Polymer Science and Technology: Fundamentals and Methods**. London: Springer. 1993. 563 p.

GATES. Timing Belt Theory. Gates Mectrol. 2006. Disponível em: <<http://www.gates.com/>>. Acesso em: junho de 2011.

GATES. Urethane Timing Belts and Pulley. Gates Mectrol. 2011. Disponível em: <<http://www.gates.com/>>. Acesso em: junho de 2011.

GIBSON, I., Ed. **Advanced manufacturing technology for medical applications: Reverse Engineering, Software Conversion and Rapid Prototyping**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, p.257 ed. 2005.

GIBSON, I., L. CHEUNG, *et al.* The use of rapid prototyping to assist medical applications. **Rapid Prototyping Journal**, v.12, n.1, p.53-58. 2006.

GIBSON, I., D. W. ROSEN, *et al.* **Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing**: Springer. 2010. 473 p.

GOTHAIT, H. APPARATUS AND METHOD FOR THREE DIMENSIONAL PRINTING **World International Patent Office**: Objet Geometries Inc. 2000.

HALE, L. C. **Principles and techniques for designing precision machines**. (Ph.D Thesis). Department of Mechanical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, 1999. 493 p.

HEVNER, A. R., S. T. MARCH, *et al.* Design science in information systems research. **Mis Quarterly**, v.28, n.1, p.75-105. 2004.

HIWIN. Linear Bearing Technical Information. HIWIN Linear Motion Products & Technology. 2006. Disponível em: <<http://www.hiwin.com/>>. Acesso em: junho de 2011.

HIWIN. Ball Screw Technical Information. HIWIN Linear Motion Products & Technology. 2008. Disponível em: <<http://www.hiwin.com/>>. Acesso em: junho de 2011.

HOCKING, M. B. Production of Pulp and Paper. In: (Ed.). **Handbook of Chemical Technology and Pollution Control (Third Edition)**. San Diego: Academic Press, 2005. Production of Pulp and Paper, p.453-504

HOUTMANN, Y., B. DELEBECQUE, *et al.* Adaptive local slicing in Stratoconception by using critical points. **Advances in Production Engineering & Management J**, v.4, p.59-68. 2009.

HU, W. e D. XUE. New production cost-tolerance models for tolerance synthesis. **Journal of engineering for industry**, v.116, p.199. 1994.

HUDGIN, D. E., Ed. **PLASTICS TECHNOLOGY HANDBOOK**: TAYLOR & FRANCIS USA, p.866 ed. 2006.

HULL, C. W. A., CA). Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography. United States: UVP, Inc. (San Gabriel, CA) 1986.

IGM. Omnirad CureAll 2500 Photo-initiator Compound. IGM Resins - UV Radcure Specialities. 2005. Disponível em: <www.igmresins.com/>. Acesso em: agosto de 2011.

IMF. World Economic Outlook (setember 2011) - Nominal GDP. International Monetary Fund. 2011. Disponível em: <<http://www.imf.org/>>. Acesso em: setembro de 2011.

INTERNATIONALPAPERS. Chamequinho White. International Papers do Brasil. 2011. Disponível em: <<http://www.internationalpaper.com/BRAZIL/EN/Products/Chamequinho/WhiteA4.html>>. Acesso em: agosto de 2011.

JACOBS, P. F., D. T. REID, *et al.* **Rapid prototyping & manufacturing: fundamentals of stereolithography**: Society of Manufacturing Engineers. 1992

JASTY, S. Aldrich Polymer Products Application and Reference Information. Sigma-Aldrich. 1999. Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/aldrich/brochure/al_pp_applications.pdf>. Acesso em: 10 jul. 2008.

JONSSON, S., P. SUNDELL, *et al.* Radiation chemistry aspects of polymerization and crosslinking. A review and future environmental trends in [] non-acrylate'chemistry. **Progress in Organic Coatings**, v.27, n.1-4, p.107-122. 1996.

JUNIOR, A. P. D. C., V. D. P. P. D. CUNHA, *et al.* Modelo de Calibração da Concentração de Metilmetacrilato em Solução Aquosa Utilizando Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta. **Química Nova**, v.26, n.6, p.4. 2003.

KABATC, J. e J. PACZKOWSKI. Acceleration of the free radical polymerization by using N-alkoxypyridinium salt as co-initiator in hemicyanine dye/borate salt photoinitiating system. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.184, p.9. 2006.

KELLY, A. e C. H. ZWEBEN. **Comprehensive Composite Materials: Polymer matrix composites**: Elsevier. 2000. 1152 p.

KELLY, A. E. Theme issue: The role of design in educational research. **Educational Researcher**, v.32, n.1, p.3. 2003.

KIPPHAN, H. **Handbook of Print Media: Technologies and Production Methods**: Springer. 2001. 1206 p.

KIRWAN, M. J. **Paper and paperboard packaging technology**: Blackwell Pub. 2005. 453 p.

KLANG, J. e J. BALCERSKI. **UV Curing Technology: Issues for Inkjet Formulations**, 2002. p.

KLANG, J. A. e J. S. BALCERSKI. New Developments in the Commercialization of UV Curable Inkjet Inks. Sartomer. 2002. Disponível em: <www.sartomer.com/>. Acesso em: agosto de 2011.

KRICHELDORF, H. R., O. NUYKEN, *et al.*, Eds. **Handbook of polymer Synthesis**: Marcel Dekker Inc, p.945 ed. 2005.

KRUNIĆ, S., M. PERINIĆ, *et al.* NA INI BRZE IZRADE PREDSERIJSKIH PROIZVODA - RAPID PROTOTYPING APPLICATION. **Eng. Rev**, v.30, n.2, p.91-100. 2010.

LEE, T. Y., T. M. ROPER, *et al.* The kinetics of vinyl acrylate photopolymerization. **Polymer**, v.44, p.7. 2003.

LEMEE, V., J. P. FOUASSIER, *et al.* Structure/properties relationships in photoinitiators of polymerization: 10. The behaviour of bichromophoric derivatives. **European Polymer Journal**, v.35, p.12. 1999.

LIGHT, G. M. e H. KWUN. Nondestructive Evaluation of Adhesive Bond Quality: State of the Art Review. DTIC Document. 1989. Disponível em: <<http://handle.dtic.mil/100.2/ADA210051>>. Acesso em: agosto de 2011.

LINDQVIST, U., K. ANDERSEN, *et al.* **Innovations in Ink-Jet Technology**. VTT Information Technology. Metallimiehenkuja, Finland. 2003

LIOU, F. W., Ed. **Rapid prototyping and engineering applications: a toolbox for prototype development**: CRC Press ed. 2007.

LOVESTEAD, T. M., A. K. O'BRIEN, *et al.* Models of multivinyl free radical photopolymerization kinetics. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.159, n.2, p.135-143. 2003.

MAGDASSI, S. **The Chemistry of Inkjet Inks**: WORLD SCIENTIFIC PUB CO (2009. 345 p.

MAHESH, M., Y. WONG, *et al.* Benchmarking for comparative evaluation of RP systems and processes. **Rapid Prototyping Journal**, v.10, n.2, p.123-135. 2004.

MALMSTRIJM, E., P. E. SUNDELL, *et al.* Mechanisms of radiation induced cationic polymerization in the presence of onium salts. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v.105, p.7. 1995.

MALONE, E. e H. LIPSON. Fab@ Home: the personal desktop fabricator kit. **Rapid Prototyping Journal**, v.13, n.4, p.245-255. 2007.

MARGOLIN, L. **Ultrasonic droplet generation jetting technology for additive manufacturing: an initial investigation**. School of Mechanical Engineering Georgia Institute of Technology, 2006. 185 p.

MATYJASZEWSKI, K. e T. P. DAVIS, Eds. **Handbook of Radical Polymerization**: John Wiley and Sons, Inc., Hoboken., p.935 ed. 2002.

MEZAKI, R. e G.-H. MA. **Rate Equations of Polymerization Reactions**: ChemTec Publishing. 1997. 334 p.

MILLER, C. Perspectives in Chemistry: Searching for the Cure. RADTECH. 2005. Disponível em: <http://radtech.org/members/member_documents/Perspectives%20in%20Chemistry%20-%20Searching%20for%20the%20Cure.pdf>. Acesso em: 01 de dezembro de 2010.

MINIPA. Fonte de Alimentação regulável MPL-1305M. Minipa. 2011. Disponível em: <<http://www.minipa.com.br/>>. Acesso em: agosto de 2011.

MIYASAKA, H., S. R. KHAN, *et al.* Photoinduced electron transfer dynamics in aromatic vinyl polymers and related systems: time-resolved detection of primary events. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v.4, p.20. 2003.

MORITA, S. e K. SUGIYAMA. Sheet lamination modeling method and sheet lamination modeling apparatus: Kira Corporation: 27 p. 2000.

MORTARA, L., J. HUGHES, *et al.* Proposed classification scheme for direct writing technologies. **Rapid Prototyping Journal**, v.15, n.4, p.299-309. 2009.

MUELLER, T. Truly functional testing; selecting rapid prototyping materials so that prototypes predict the performance of injection molded plastic parts. 3d Systems. 2004. Disponível em: <www.3dsystems.com/>. Acesso em: janeiro de 2011.

MUKHERJEE, K. K. R. **Fundamentals of photochemistry** Wiley. 1978. 347 p.

NAOMI LUFT, C. Ink-Jet Printing. In: (Ed.). **Coatings Technology Handbook, Third Edition**: CRC Press, 2005. Ink-Jet Printing, p.25-1-25-4

NG, P., P. S. V. LEE, *et al.* Prosthetic sockets fabrication using rapid prototyping technology. **Rapid Prototyping Journal**, v.8, n.1, p.6. 2002.

OBJET. Products Overview. OBJET. 2011. Disponível em: <http://www.objet.com/3D-Printer/Products_Overview/>. Acesso em: setembro de 2011.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**: John Wiley & Sons, Inc. 2004. 840 p.

OHTA, N. e M. ROSEN. **Color desktop printer technology**: CRC Press/Taylor & Francis Group. 2006. 279 p.

PACKHAM, D. E. **Handbook of adhesion**: John Wiley. 2005. 677 p.

PAHL, G., W. BEITZ, *et al.* **Engineering design: a systematic approach**. London: Springer-Verlag London Limited. 2007. 617 p.

PHAM, D. e R. GAULT. A comparison of rapid prototyping technologies. **International Journal of Machine Tools and Manufacture**, v.38, n.10-11, p.1257-1287. 1998.

PHILIPS. Ultraviolet purification application information. Philips. 2006. Disponível em: <www.philips.com/>. Acesso em: agosto de 2011.

PHILIPS. Product family description: Compact single-ended low-pressure mercury vapour fluorescent lamps. Philips Electronics UK Ltd. 2008. Disponível em: <<http://www.primaecat.lighting.philips.com/FredhopperPDFWebServiceInter/docts/1e81c91d-bab9-460a-bba9-890752fed984/product.pdf>>. Acesso em: 09 jul. 2008.

PIZZI, A. e K. L. MITTAL, Eds. **Handbook of Adhesive Technology, Revised and Expanded**: CRC Press, p.1024 ed. 2003.

POLYSCIENCES. Methyl Methacrylate Casting & Embedding Kit for making hard, clear castings. Polysciences, Inc. 2009. Disponível em: <www.polysciences.com/>. Acesso em: agosto de 2011.

PRINZ, F. B., C. L. ATWOOD, *et al.* Rapid Prototyping in Europe and Japan. **Center for Advanced Technology**, v.102. 1997.

RADTECH. Membership directory. Radtech Europe. 2008. Disponível em: <<http://www.radtech-europe.com/>>. Acesso em: 10 jul. 2008.

RAMESH, R., M. A. MANNAN, *et al.* Error compensation in machine tools -- a review: Part I: geometric, cutting-force induced and fixture-dependent errors. **International Journal of Machine Tools and Manufacture**, v.40, n.9, p.1235-1256. 2000.

REDEYE. Prototype & Production Materials Comparison Chart. Stratasys. 2011. Disponível em: <<http://www.redeyeondemand.com/downloads/chart-horizontal.pdf>>. Acesso em: setembro de 2011.

RODRIGUES, M. R. e G. M. NEUMANN. Fotopolimerização: Princípios e Métodos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, p.10. 2003.

SACHS, E. M., J. S. HAGGERTY, *et al.* Three-dimensional printing techniques. **US Patent Office**. USA: Massachusetts Institute of Technology 1989.

SANDERS, R. C., J. L. FORSYTH, *et al.* 3-D model Making. **US Patent Office**: Sanders Prototypes Inc. 1998.

SARTOMER. Product Bulletin: ESACURE KIP100F. Sartomer Company. 1998. Disponível em: <<http://www.sartomer.com/wpapers/2708.pdf>>. Acesso em: 09 jul. 2008.

SARTOMER. Product Catalog. Sartomer Company. 2004. Disponível em: <<http://www.sartomer.com/TechLit/3000.pdf>>. Acesso em: 09 jul. 2008.

SARTOMER. Technical Data Sheet: CN501. Sartomer Company. 2007. Disponível em: <<http://www.sartomer.com/wpapers/2717.pdf>>. Acesso em: 09 jul. 2008.

SARTOMER. Material Safety Data Sheet: CN501. Sartomer Company. 2008. Disponível em: <<http://www.sartomer.com/msds/0000FD28.pdf>>. Acesso em: 09 jul. 2008.

SCHMIDT, K. A. SELECTIVE DEPOSITION MODELING WITH CURABLE PHASE CHANGE MATERIALS. **World Intellectual Property Office**. Pct: 3D SYSTEMS, INC. 2004.

SCIMAGO. Country Comparison. 2011. Disponível em: <<http://www.scimagojr.com/>>. Acesso em: setembro de 2011.

SEEDSSTUDIO. DSO Nano Manual. Seeds Studio Works. 2009. Disponível em: <<http://www.seeedstudio.com/depot/images/product/dsomanual.pdf>>. Acesso em: 01 de dezembro de 2010.

SHARP. Laser Diode GH04020A2GE. Sharp Corporation. 2006. Disponível em: <http://combinlasers.com/3Sharp/Sharp_Blue_Laser_Diode_GH04020A2GE_405nm_20mW.pdf>. Acesso em: 01 de dezembro de 2011.

SHARP. Laser Diode GH04P21A2GE. Sharp Corporation. 2007. Disponível em: <http://combinlasers.com/3Sharp/Sharp_Blue_Laser_Diode_GH04P21A2GE_405nm_105mW.pdf>. Acesso em: 01 de dezembro de 2011.

SIGLENT. Datasheet SDS1000CM serial. Siglent. 2011. Disponível em: <http://www.siglent.com/en/product_show.asp?articleid=159>. Acesso em: agosto de 2011.

SIGMA-ALDRICH. Methyl Methacrylate, 99%. Sigma-Aldrich Co. 2008a. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/ALDRICH/M55909>>. Acesso em: agosto de 2011.

SIGMA-ALDRICH. Trimethylolpropane triacrylate. Sigma-Aldrich Co. 2008b. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/ALDRICH/246808>>. Acesso em: agosto de 2011.

SIGMA-ALDRICH. Isopropyl alcohol - I9030 - meets USP testing specifications. SIGMA-ALDRICH. 2011. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/>>. Acesso em: agosto de 2011.

SLOCUM, A. H. **Precision machine design**: Society of Manufacturing Engineers. 1992. 750 p.

SMOOK, G. A. **Handbook for pulp & paper technologists**: Angus Wilde Publications. 2002. 419 p.

SPERLING, L. H. **Introduction to Physical Polymer Science**: John Wiley & Sons, Inc. 2006. 866 p.

STRATASYS. FORTUS 250mcTM System Specifications. Stratasys. 2011. Disponível em: <<http://www.fortus.com/Fortus900mc.aspx>>. Acesso em: junho de 2011.

STRONG, W. N., M. A. VIDAL, *et al.* Liquid dispensing apparatus. **US Patent office**. USA: Nordson Corporation. US 2007/0287965 A1 2007.

SUH, S. H., S. K. KANG, *et al.* **Theory and Design of CNC Systems**: Springer. 2008. 455 p.

TAN, K. K., T. H. LEE, *et al.* **Precision motion control: design and implementation**: Springer. 2008. 272 p.

TEXAS. OPT-101 Monolithic Photodiode and Single-Supply Transimpedance Amplifier. 1994. Disponível em: <www.ti.com>. Acesso em: 01 de dezembro de 2010.

THABOUREY, J., C. BARLIER, *et al.* STRATOCONCEPTION CONTRIBUTION FOR RAPID TOOLING IN DIE CASTING: FROM THE DESIGN TO EXPERIMENTS. **Advances in Production Engineering & Management**, p.121. 2010.

THOMSON. Lead Screws, Ball Screws and Ball Splines. Thomson Linear. 2009a. Disponível em: <<http://www.thomsonlinear.com/>>. Acesso em: junho de 2011.

THOMSON. Thomson RoundRail Linear Guides and Components. Thomson Linear. 2009b. Disponível em: <<http://www.thomsonlinear.com/>>. Acesso em: junho de 2011.

TONG, K., S. JOSHI, *et al.* Error compensation for fused deposition modeling (FDM) machine by correcting slice files. **Rapid Prototyping Journal**, v.14, n.1, p.4-14. 2008.

TONG, K., E. A. LEHTIHET, *et al.* Parametric error modeling and software error compensation for rapid prototyping. **Rapid Prototyping Journal**, v.9, n.5, p.301-313. 2003.

TONG, K., E. A. LEHTIHET, *et al.* Software compensation of rapid prototyping machines. **Precision Engineering**, v.28, n.3, p.280-292. 2004.

TRACTON, A. A., Ed. **Coatings Technology Handbook**: CRC Press, p.936, third ed. 2005.

UEC. UEC –1005 A TENSILE STRENGTH TESTER (Electro-Mechanical). Universal Engineering Corporation (UEC). 2011. Disponível em: <<http://www.uecin.com/>>. Acesso em: agosto de 2011.

VANDRESEN, M. **Aplicação da técnica do núcleo perdido na injeção de peças complexas, em moldes de ferramental rápido, a partir da estereolitografia**. Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2004.

VCC, O. UV LED LAMP - VAOL-5EUV0T4. VCC, Optoelectronics. 2009. Disponível em: <<http://vcclite.com/wp-content/files/VAOL-5EUV0T4-LED-5mm-UV.pdf>>. Acesso em: 01 de dezembro de 2010.

VENKATESH, V. C. e S. IZMAN. **Precision Engineering**: McGraw-Hill. 2008. 418 p.

VESELOVSKIĬ, R. A. e V. N. KESTEL'MAN. **Adhesion of polymers**: McGraw-Hill. 2002. 404 p.

VISWANATH, D. S. **Viscosity of liquids: theory, estimation, experiment, and data**: Springer. 2007. 660 p.

VOLPATO, N., Ed. **Prototipagem Rápida : Tecnologias e Aplicações**: EDGARD BLUCHER, p.272, 1st ed. 2007.

VOZZI, G., A. PREVITI, *et al.* Microsyringe-based deposition of two-dimensional and three-dimensional polymer scaffolds with a well-defined geometry for application to tissue engineering. **Tissue Engineering**, v.8, n.6, p.1089-1098. 2002.

WEBSTER, J. G. **The measurement, instrumentation, and sensors handbook**: CRC Press. 1999. 1500 p.

WEI, T., S. CHOI, *et al.* **Development of a sheet-based material handling system for layered manufacturing**. Robotics and Automation, 2001. Proceedings 2001 ICRA. IEEE International Conference on. 2001, 2001. 1352-1357 vol.2 p.

WESTON, C. K. Liquid dispensing apparatus. **US Patent office**. USA: Nordson Corporation. 5348585 1993.

WILLIAMS, C. B. **Design and development of a layer-based additive manufacturing process for the realization of metal parts of designed mesostructure.** (Dissertation). Mechanical Engineering, Georgia Institute of Technology, 2008. 421 p.

WILLIAMS, G. **CNC robotics: build your own workshop bot:** McGraw-Hill. 2003. 311 p.

WIPO. International Patent Classification (IPC). 2011. Disponível em: <<http://www.wipo.int/>>. Acesso em: julho de 2011.

WU, M., W. ZHAO, *et al.* A novel stereolithography technology with conventional UV light. **Rapid Prototyping Journal**, v.7, n.5, p.268-275. 2001.

YURTERI, S., A. ONEN, *et al.* Benzophenone based addition fragmentation agent for photoinitiated cationic polymerization. **European Polymer Journal**, v.38, p.6. 2002.

YURTERI, S., A. ONEN, *et al.* Yurteri, S.; Onen, A.; Yagci, Y. **European Polymer Journal**, v.38, p.5. 2002.