UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**“Efeito da velocidade de polimerização na qualidade da impressão 3D DLP
de uma resina odontológica experimental fotopolimerizável”**

BRUNO PASQUINI PIVESSO

São Carlos
2018

BRUNO PASQUINI PIVESSO

**Efeito da velocidade de polimerização na qualidade da impressão 3D DLP
de uma resina odontológica experimental fotopolimerizável**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Físico-Química.

Orientadora: Prof. Dra. Carla Cristina Schmitt Cavalheiro

**São Carlos
2018**

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Celia e Fernando, por sempre me apoiarem e me suportarem em todos os passos da longa caminhada até o presente momento. Sou eternamente grato pela brilhante educação e amizade de pais para filho.

AGRADECIMENTOS

Deixo aqui meu muito obrigado à Professora Dra. Carla Cristina Schmitt Cavalheiro por todo o apoio, orientação e amizade ao longo deste período, e ao Dr. Marco Antonio Horn Junior pela grande parceria e paciência em me auxiliar, ensinar, debater, corrigir e, principalmente, levar tudo isso como uma grande amizade ao longo destes meses. Vocês foram, de fato, os grandes idealizadores deste belo trabalho.

Sou muito grato também a todos presentes na rotina deste trabalho, por todas as conversas e momentos bons aos lados dos amigos de IQSC/Lab de Fotoquímica, em especial, Vi, Mari, Alessandra, Brenda, Ju, Henrique, Silvano, Anderson e Bia. Vocês fizeram esta etapa ser muito mais divertida.

Agradeço também ao Marcelo Del Guerra e a toda a equipe da MMTech/Smart Dent pela flexibilidade, oportunidade e incentivo em realizar o mestrado, pela bolsa ao longo de 12 meses, pelos equipamentos cedidos para a pesquisa e pela grande troca de conhecimento.

Foi desde lá, desde 2010, e isso é pouco para agradecer a presença de cada um de vocês para mim. Jade, Ricardo, Rafa, Tati e Gabi, meu muitíssimo obrigado por somarem tantos momentos bons e uma amizade invejável. Preciso agradecer também àqueles que foram os parceiros de rep Ponto V, vocês irão deixar saudade e obrigado por me *des*-ensinarem tanta coisa.

Aos amigos de infância e de pedal, de forma indireta vocês contribuíram para estes anos da minha vida, estando presentes em finais de semanas e encontros curtos, porém valiosos. Realmente, ver nossa turma sempre unida me faz bem.

Gazi, Gabi, Gaah. Uma frase é muito pouco para dizer o quão grato sou a tudo o que passamos juntos até hoje. Obrigado pelos conselhos, discussões, ideias, parceria, amizade, carinho, atenção, amor e, principalmente, por me fazer querer mais dias sorrindo ao seu lado.

Por fim, agradeço novamente à minha família, meus pais, Celia e Fernando, e minha irmã Letícia. Se hoje eu sou o que sou é porque tenho vocês como minha fonte de energia, felicidade, sonhos e REALIZAÇÕES.

Muito obrigado!

“The only thing I can advise is that try to have right people around you,... who really support you and try to help you to reach your best level, practice every day with motivation and passion.” Rafael Nadal

RESUMO

Este trabalho apresenta o estudo da influência da cinética de fotopolimerização na qualidade de peças impressas por meio de impressão 3D DLP e como este fator afeta propriedades físicas e químicas, tais como dureza e grau de conversão. A introdução de resinas para uso odontológico se estabeleceu como alternativa à restauração desde meados de 1930, quando a tentativa de utilizar resinas autocuráveis fracassou, porém fortaleceu a pesquisa e esforço em busca de uma alternativa mais viável. Atualmente, a maior parte das resinas odontológicas são fotocuráveis ou termocuráveis e neste trabalho será dado enfoque nas resinas fotopolimerizáveis, que são constituídas, principalmente, por um sistema iniciador (fotoiniciador), monômeros, oligômeros (cadeias maiores formada pela junção de monômeros), aditivos (como cargas, absorvedores de luz, entre outros) e pigmentos. Na última década, um setor que ganhou largas proporções e interesses tecnológicos é o da impressão 3D. Por se tratar de uma técnica aditiva (camada-a-camada) esta forma de impressão revolucionou o modo de se projetar e aplicar diversas estruturas na solução de problemas, inclusive na área odontológica. Dentre os diversos tipos de impressora 3D, a DLP (digital light projection) foi a que apresentou melhor relação de benefícios em função do seu custo reduzido, alta resolução e praticidade na impressão. Os experimentos de p-DSC juntamente com FT-IR mostraram como a presença de um bloqueador pode afetar a cinética de fotopolimerização e o grau de conversão a curto e longo prazo, para o BAPO observa-se uma baixa contribuição deste composto na redução da velocidade, mas para o TPO o resultado é mais acentuado. Com os dados de dureza, foi possível observar que a presença do bloqueador leva a uma diminuição do valor obtido. As fotomicrografias obtidas revelaram que o absorvedor UV apresentou grande contribuição para a resolução das peças impressas, com resultado mais significativo para o fotoiniciador TPO. Dados de DSC foram analisados para correlacionar com o monômero residual presente e foi observado um pico exotérmico com área praticamente constante em situações otimizadas, levando a uma conclusão que o máximo de resolução está diretamente relacionado com o grau de conversão obtido no processo de impressão 3D.

ABSTRACT

This work presents a study of how the photopolymerization kinetics can affect the quality of 3D printed parts and how it affects some physical-chemical properties, like hardness and degree of conversion. The introduction of resins for the dental Market was established around 1930, where the self-cure resins development failed and lead the world to develop a new alternative for dental application. Recently, most of the dental resin are photo curable or thermal curable and in the present work the first one will be the focus and are composed of an initiation system (photo-initiator), monomers, additives and pigments. In the past decade, another sector, which achieve large proportion and technological interest, is the one about 3D printing. Due to the fact of being an additive technique, this type of 3D printing made a revolution in the way of projecting and building complex structures, even in the dental business. Among all the available 3D printers, the DLP (digital light projection) is the one who showed the best relationship between price, resolution and convenience in 3D printing. The p-DSC experiments within the FT-IR showed that the presence of an UV blocker might affect the photopolymerization kinetics and the degree of conversion in a short and long term, in which for BAPO it shows a lower contribution from this compound in the reaction rate, but for TPO it is more marked. According to the hardness data, it was possible to observe that the presence of an absorber leads to a lower value. In respect to the photomicrographs, it reveals the good contribution of an UV blocker in the resolution obtained for the printed parts, with a better performance when added to the TPO case. For the DSC experiments, the observation is that there is a correlation with residual monomer, where an exothermic spike with constant area was present for the same optimized conditions, leading to the fact that to achieve the best resolution it is necessary to reach a certain degree of conversion during the process of 3D printing.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de uma impressora tipo SLS (adaptado de Ref.(12) e (13))	18
Figura 2: Esquema de uma impressora tipo LOM (adaptado de Ref.(13))	19
Figura 3: Esquema de técnica aditiva por extrusão (adaptado de Ref.(14)).....	19
Figura 4: Modelos de impressão 3D, a-SLA, b-DLP, c-2photon (adaptado de Ref.(9))	22
Figura 5: Sistema de iniciação com fotoiniciador tipo I (adaptado de Andrzejewska (20)).....	24
Figura 6: Etapa de iniciação com fotoiniciador tipo II (adaptado de Andrzejewska (20)).	25
Figura 7: Esquema simplificado da fotopolimerização radicalar iniciada por um radical tipo II na presença de um co-iniciador.	27
Figura 8: Estrutura molecular dos absorvedores de luz.	29
Figura 9: Estrutura química – BAPO.....	36
Figura 10: Estrutura química – TPO.	36
Figura 11: Estrutura química dos monômeros utilizados.	37
Figura 12: Estrutura química – Datilux OB.....	37
Figura 13: Esquema do espectrômetro de infravermelho com acessório ATR (Extraído de Escripatorio (38))......	39
Figura 14: Espectros de FTIR para uma condição experimental obtido em função do tempo de irradiação.	40
Figura 15: Esquema do processo de micro-fabricação e imagem de uma coroa dentária impressa 3D....	42
Figura 17: Potência dos LEDs utilizados e espectro UV-Vis das espécies TPO, BAPO e Datilux OB.....	46
Figura 18: Grau de conversão vs tempo de irradiação obtido para as condições experimentais utilizando fotoiniciador BAPO.....	48
Figura 19: Grau de conversão vs tempo de irradiação obtido para as condições experimentais utilizando fotoiniciador TPO.	48
Figura 20: Velocidade de polimerização vs tempo de irradiação para o fotoiniciador BAPO obtido por PCA.	50
Figura 21: Conversão vs tempo de irradiação para o fotoiniciador BAPO obtido por PCA.	50
Figura 22: Velocidade de polimerização vs tempo de irradiação para o fotoiniciador TPO obtido por PCA.	51
Figura 23: Conversão vs tempo de irradiação para o fotoiniciador TPO obtido por PCA.....	51
Figura 24: Esquema para otimização do tempo de impressão.....	54

Figura 25: Imagens obtidas para as impressões com fotoiniciador TPO no tempo otimizado.	55
Figura 26: Imagens obtidas para as impressões com fotoiniciador TPO + AUV no tempo otimizado.	55
Figura 27: Imagens obtidas para as impressões com fotoiniciador BAPO no tempo otimizado.....	56
Figura 28: Imagens obtidas para as impressões com fotoiniciador BAPO + AUV no tempo otimizado.	57
Figura 29: Tratamento estatístico Anova para o fotoiniciador TPO.	59
Figura 30: Tratamento estatístico Anova para o fotoiniciador BAPO.....	60
Figura 31: Imagem do arquivo de pilha de troncos.	61
Figura 32: Imagens de MEV para o fotoiniciador BAPO.	62
Figura 33: Imagens de MEV para o fotoiniciador TPO.....	63
Figura 34: Curva TGA para as condições utilizando TPO como fotoiniciador.....	65
Figura 35: Curva TGA para as condições utilizando BAPO como fotoiniciador.	66
Figura 36: Curva DTG para as condições utilizando TPO como fotoiniciador.....	66
Figura 37: Curva DTG para as condições utilizando BAPO como fotoiniciador.	67
Figura 38: Exemplo das curvas DSC obtidas para a amostra TPO 1%.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 01. Lista de reagentes utilizados no trabalho.	34
Tabela 02. Lista de equipamentos utilizados no trabalho.	35
Tabela 03. Grau de conversão após 90s.	49
Tabela 04. Grau de conversão obtido por PCA.	53
Tabela 05. Compilação dos resultados de impressão 3D.	57
Tabela 06. Valores médios e desvio-padrão para as medidas de Dureza ShoreD.....	60
Tabela 07. Valor da integral linear (100 - 225°C) obtido do experimento de DSC.	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BAPO – Óxido de bis (2,4,6-trimetilbenzoilfenil) fosfina
TPO – Óxido de (2,4,6-trimetilbenzoilfenil) fosfina
AUV – Absorvedor UV / Branqueador óptico
OB – Datilux OB - 2,5-bis (5'tercio butil 2-benzoxazolil) tiofeno
BISGMA – Bisfenol A glicol metacrilato
TEGDMA – Trietilenoglicol dimetacrilato
UDMA – Uretana dimetacrilada
BISEMA – Bisfenol A dimetacrilato etoxilado
UV-Vis – Espectroscopia na região do Ultra-Violeta e visível
FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho
PCA – Fotocalorimetria
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
DSC – Calorimetria diferencial exploratória
DMA – Análise dinâmico-mecânica
TGA – Análise termogravimétrica
DTG – Derivada da curva de análise termogravimétrica
DLP – *Digital Light Projection*
SLA – *Stereolithography*
FDM – *Fused deposition modeling*
LOM – *Laminated object modeling*
SLS – *Selected laser sintering*
LED – *Light-emitting diode*
CAD – Computer-aided design
T.O. – Tempo otimizado

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
1.1. RESINAS COMPOSTAS	14
1.2. CONSIDERAÇÕES SOBRE MANUFATURA ADITIVA	15
1.3. O POTENCIAL DA IMPRESSÃO 3D	20
1.4. IMPRESSÃO 3D DLP	21
1.5. CINÉTICA DE FOTOPOLIMERIZAÇÃO.....	23
1.6. ADIÇÃO DE UM ABSORVEDOR DE LUZ.....	28
1.7. O ESTADO DA ARTE.....	30
2. OBJETIVO.....	33
3. METODOLOGIA.....	34
3.1. REAGENTES UTILIZADOS	34
3.2. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.....	34
3.3. PREPARO DA RESINA ODONTOLÓGICA EXPERIMENTAL.....	35
3.4. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL	38
3.5. AVALIAÇÃO DO GRAU DE CONVERSÃO POR FT-IR	38
3.6. ANÁLISE DA CINÉTICA POR FOTOCALORIMETRIA.....	40
3.7. TESTES DE IMPRESSÃO 3D	42
3.8. AVALIAÇÃO DA DUREZA DA RESINA ODONTOLÓGICA EXPERIMENTAL.....	43
3.9. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	44
3.10. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	44
3.11. ANÁLISE DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA	45
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1. ESPECTROS NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL	46
4.2. GRAU DE CONVERSÃO POR FT-IR	47

4.3.	CINÉTICA DE FOTOPOLIMERIZAÇÃO POR PCA	49
4.4.	TESTES DE IMPRESSÃO 3D	53
4.5.	DUREZA SHORE D	58
4.6.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV	61
4.7.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	64
4.8.	CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA.....	67
5.	CONCLUSÕES.....	70
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72

1. INTRODUÇÃO

1.1. RESINAS COMPOSTAS

As resinas fotocuráveis à base de monômeros acrilatos multifuncionais vem sendo utilizadas como filmes finos, por exemplo, em revestimentos de proteção, tintas de impressão, entre outros. Mais recentemente são também utilizados para a fabricação de objetos, tais como próteses dentárias e peças impressas em 3D. A cura rápida e boa resolução espacial são vantagens para esses sistemas, já fragilidade e baixa resistência ao impacto devido à arquitetura de polímero não homogênea e alta densidade de ligações cruzadas são problemas ainda a ser solucionados. Assim, novas estratégias vêm sendo desenvolvidas para reduzir a fragilidade dos materiais obtidos. Dentre estas, pode-se destacar a escolha dos monômeros, que intrinsecamente geram polímeros mais duros, aditivos de partículas e formas alternativas de arquitetura de polimerização. Todas estas estratégias têm vantagens e ainda um rigor específico da aplicação também deve ser considerado antes e durante o desenvolvimento da formulação. A presente proposta visa desenvolver uma resina composta experimental e correlacionar a cinética de polimerização desta com as propriedades físicas mecânicas (1-4).

As primeiras resinas autopolimerizáveis para uso na odontologia foram utilizadas na Alemanha por volta de 1934. Porém, o desempenho clínico destas resinas ficou aquém do desejável. Apresentavam baixa estabilidade de cor e um grau elevado de contração de polimerização. Assim, estudos foram direcionados para se obter uma melhoria nas propriedades físicas de resinas acrílicas (5).

Paffenbarger, em 1940, adicionou uma carga à resina acrílica com a finalidade de eliminar o coeficiente de dilatação e aumentar sua resistência. Em 1951, Knock e Gleenn, juntaram 15 % de silicato de alumínio à resina acrílica, obtendo um material que foi denominado de resina composta. Esta denominação foi estabelecida porque o produto obtido era constituído por dois componentes que não reagiam entre si (silicato de alumínio e resina acrílica). Este material não obteve sucesso, pois o silicato de alumínio funcionava como uma cunha na resina acrílica, fraturando-a com facilidade. Dessa maneira, estas resinas passaram a ser denominadas de pseudocompostas (6, 7).

O avanço neste campo ocorreu por volta de 1960, quando Bowen, após várias pesquisas, juntou a resina epóxi com a resina acrílica, obtendo o BISGMA. O éter, glicidila do bisfenol A, reage com o metacrilato da resina acrílica, dando origem à resina de Bowen, que é parte orgânica unida à matriz através de um agente de união (silano, com o objetivo de melhorar as propriedades físicas e mecânicas deste material. A maioria dos compósitos comercializados na atualidade é baseada neste conceito (8).

Dessa maneira, uma resina odontológica é composta por uma base, geralmente acrílica, que compõe monômero e oligômero, carga, uma fração inorgânica adicionada para fins de obtenção de propriedades mecânicas melhoradas, sistema de iniciação de polimerização, este pode ser tanto térmico quanto fotoquímico, e aditivos, os quais incluem pigmentos, bloqueadores de luz UV e outros. Além disso, resinas acrílicas devem preencher alguns requisitos, tais como: não tóxica, insípida, inodora, não irritante aos tecidos da mucosa bucal, insolúvel na saliva. Em relação ao comportamento é necessário que sejam estáveis, mantendo a cor e as propriedades físico- mecânicas desejáveis para seu uso. Em adição, devem permitir polimento e desinfecção.

Estas resinas compostas dentárias fotocuráveis junto com o desenvolvimento destas para Impressão 3D com base na polimerização camada por camada tem propiciado um grande avanço na área de desenvolvimento desses materiais. Porém, ainda existem limitações, especialmente com relação a dureza. Assim, para reduzir a fragilidade, pesquisadores tentam empregar estratégias de endurecimento de sistemas entrecruzados à base de epóxi e acrilatos e também procedimentos de pós-cura da peça impressa.

Avanços em pesquisa nessa área tem levado ao melhoramento da dureza de novas resinas compostas principalmente devido a seleção apropriada de monômeros e aditivos, bem como das condições de cura.

1.2. CONSIDERAÇÕES SOBRE MANUFATURA ADITIVA

Atualmente, o nome Manufatura Aditiva (MA) é o termo que melhor descreve o processo de fabricação camada a camada, e, até então conhecido como prototipagem

rápida e também impressão 3D, isso porque houve uma necessidade de se formalizar a referência a esta técnica que está ganhando cada vez mais espaço nos canais de ciência, tecnologia e pesquisa & desenvolvimento.

A fim de contextualizar esta técnica, será abordado neste item uma breve descrição do processo referido como manufatura aditiva, assim como os materiais utilizados atualmente e também as barreiras e desafios a serem enfrentadas diante deste cenário.

O processo de manufatura aditiva consiste, basicamente, de oito etapas segundo Gibson reporta em seu livro. O primeiro passo seria a geração de um modelo CAD da peça a ser obtida, no qual todos os detalhes e dimensões 3D devem ser descritos. Há alguns casos em que se faz uso da engenharia reversa para se obter um modelo CAD, e para isso, um scanner 3D é necessário junto a um software apropriado. Em seguida, o modelo deve ser convertido para um arquivo tipo STL, que permite a conversão do modelo em uma base para o fatiamento. Posteriormente, o arquivo é enviado ao equipamento de manufatura aditiva, que pode ser uma impressora 3D, para então ter seus parâmetros de manufatura ajustados. O quinto passo consiste da construção da peça camada-a-camada seguido da remoção do objeto de forma segura, evitando danos à superfície do material ou até mesmo uma possível quebra da peça impressa. O sétimo passo é fundamental para finalizar a peça obtida, o pós-processamento pode ser caracterizado apenas pela limpeza e remoção de estruturas de suporte do objeto, assim como, pela realização de etapas de processamento térmico ou fotoquímico. Um exemplo é quando se obtém uma peça via impressão 3D de uma resina fotopolimerizável e há a necessidade de realizar uma pós-cura do objeto, garantindo um melhor intercruzamento dos polímeros e possibilitando a obtenção das propriedades mecânicas desejadas. Por fim, a última etapa consiste na aplicação da peça obtida **(9)**.

Ainda sobre a técnica descrita como manufatura aditiva, esta pode ser classificada de acordo com o processo envolvido na fabricação do objeto em questão. Desta forma, o tipo de manufatura aditiva pode ser dividido em quatro sistemas tradicionalmente conhecidos. O primeiro consiste em partículas sólidas uniformes que em um processo de sinterização por camadas constroem o objeto desejado. A sigla utilizada para este sistema é a SLS, do inglês Selective Laser Sintering, no qual um feixe de laser é utilizado para o processamento do material. A figura 1 representa um esquema deste processo

de manufatura aditiva. Um outro sistema conhecido como LOM, Laminated Object Manufacturing, confecciona o objeto a partir de lâminas de papel cortado via laser e empilhados para a formação tridimensional do objeto desejado. Esta técnica é descrita como uma das primeiras técnicas de manufatura aditiva e foi desenvolvida nos Estados Unidos. Um esquema dessa montagem pode ser observado na figura 2. O processo mais popular hoje no cenário brasileiro é o terceiro descrito neste momento. Conhecido como técnica aditiva por extrusão (e também patenteada sob o nome de FDM - Fused Deposition Modeling pela empresa Stratasys), esta técnica se resume ao processamento de um polímero fundido, onde um cabeçote deposita o material camada-a-camada até total montagem do objeto desejável. Por ser de fácil operação e um sistema relativamente simples, o custo relativamente baixo deste equipamento contribuiu para sua popularidade entre as empresas de prototipagem rápida e também centros de pesquisa que necessitem testar modelos de protótipos (muito comum em faculdades de engenharia). A figura 3 ilustra uma máquina de técnica aditiva por extrusão. O último método de processamento utiliza um polímero líquido como matéria prima, proporcionando o enrijecimento (polimerização) para a obtenção do objeto necessário. A via de polimerização mais utilizada é a fotoquímica que pode ser subdividida em dois métodos distintos: SLA (Stereolithography), DLP (Digital Light Processing). Como o trabalho aqui descrito propôs o uso de uma impressora 3D tipo DLP há um item dedicado a expandir os conceitos e detalhar o processamento via rota fotoquímica de manufatura aditiva.

Toda a descrição apresentada até este momento gera uma ótima impressão sobre esta técnica em desenvolvimento, mas justamente por estar em desenvolvimento a técnica de manufatura aditiva ainda apresenta algumas oportunidades de aprimoramento. Segundo Gao et. al. (2015) podemos destacar pelo menos quatro barreiras que devem ser vencidas para que a técnica seja consolidada. A produção alcançada com uma impressora 3D ainda é baixa e necessita ser otimizada, um dos principais fatores a serem melhorados neste quesito é o custo da fabricação, que ainda é maior do que o tradicional método via injeção. Algumas aplicações acabam por ficar restrita também devido à resolução de camada, uma vez que modelos comerciais possuem resolução máxima de 15 μ m aliado a um alto tempo de fabricação. Outro tópico

que demanda atenção e pesquisa é com relação à disponibilidade de materiais aplicáveis à manufatura aditiva e sua homogeneidade. Alguns métodos, como o FDM e DLP/SLA possuem grande restrição de materiais em mercado, prejudicando a aplicação em casos específicos. O último desafio abordado consiste no desenvolvimento de um método padrão para garantia da qualidade dos materiais e peças impressas 3D e também a garantia da propriedade intelectual, uma vez que o acesso a plataformas livres força as empresas a caminharem no sentido de desenvolver sistemas cada vez mais fechados e restritos (10).

Adicionalmente, alguns esforços para a padronização da manufatura aditiva de maneira geral já estão encaminhados. A ASTM F2792 apresenta terminologias sugeridas para termos, nomenclaturas e acrônimos relacionados com a manufatura aditiva, com a intenção de facilitar a comunicação e entendimento por parte dos usuários, fabricantes, pesquisadores e adeptos da técnica aqui apresentada (11).

Figura 1: Esquema de uma impressora tipo SLS (adaptado de Ref.(12) e (13))

Figura 2: Esquema de uma impressora tipo LOM (adaptado de Ref.(13))

Figura 3: Esquema de técnica aditiva por extrusão (adaptado de Ref.(14))

1.3. O POTENCIAL DA IMPRESSÃO 3D

Uma boa maneira de demonstrar como este setor vem ganhando proporções no cenário mundial é com números. Segundo Stansbury et. al. (2016) o mercado se tornou muito mais acessível à tecnologia de impressão 3D e entre os anos de 2011 e 2014 cresceu cerca de 33%, sendo responsável por uma movimentação de mais de 4 bilhões de dólares em 2014 (15).

Com um preço variável na faixa de US\$10.000 a US\$100.000 frente a valores próximos de US\$500.000 de um equipamento de prototipagem rápida, a impressão 3D também se destaca pela sua flexibilidade quanto à obtenção dos projetos CAD, no qual o arquivo desenvolvido em formato STL é selecionado e enviado para a impressora – simples e direto. Uma vez rompida a barreira da customização em massa, essa tecnologia já é abordada como uma das tecnologias disruptivas, ao lado dos e-books e toda a oferta de músicas, filmes e entre outros disponíveis para downloads. Além disso, setores como de prototipagem, peças de reposição e a área médica são os principais alvos de aplicações atuais da tecnologia de impressão 3D (16).

Conforme relatório do McKinsey Global Institute de 2013, é estimado um impacto econômico entre US\$230 – US\$550 bilhões pelo uso da técnica de impressão 3D nos mercados de consumidores, manufatura direta e criação de moldes e ferramentas até o ano de 2025, o que indica que a técnica ainda tem muito a oferecer e amadurecer para se consolidar no mercado, permitindo acesso à todos os benefícios esperados, desde a personalização até mesmo a redução do desperdício de matéria prima e geração de resíduos. Segundo ainda este mesmo relatório, o preço dos suprimentos para impressão 3D ainda é elevado – quando com parados a materiais para injeção - mas isso tende a reduzir uma vez que o volume aumente e o desenvolvimento de novos materiais e investimento em pesquisa nesta área ganhem maiores proporções. Os números são cada vez mais otimistas, considerando a projeção de aproximadamente 50% do potencial econômico da técnica ser atribuído à consumidores e que isto geraria uma redução de até 60% no custo do produto, incluindo uma redução também por parte do design do produto que poderá estar disponível online, pronto para impressão. Por fim, os autores do relatório deixam claro que a oportunidade e os desafios envolvendo a impressão 3D

é impactante em economias tanto desenvolvidas quanto ainda em desenvolvimento, e para que os maiores benefícios sejam alcançados o investimento em tecnologia de impressão 3D deve ser mantido e sustentado por órgãos reguladores (17).

1.4.IMPRESSÃO 3D DLP

A técnica de impressão 3D tipo DLP, conforme descrita anteriormente como uma das variações de manufatura aditiva, foi inventada no MIT (Massachusetts Institute of Technology) alguns anos após Charles Hull ter iniciado seus experimentos com a estereolitografia (SLA) em 1980. O mecanismo de cura camada-a-camada de um polímero líquido possibilitou ainda o desenvolvimento de uma técnica muito mais complexa, a chamada 2-fótons, porém o modo de impressão DLP foi o que mais ganhou destaque ao lado do SLA para aplicações odontológicas devido a duas principais vantagens, resolução de camada e diversidade no uso e desenvolvimento de resinas fotopolimerizáveis que se mostram adequadas para este tipo de impressão, atrelados a um preço bem mais em conta do que um equipamento de 2-fótons. A figura 4 ilustra de forma simplificada o funcionamento de cada tipo de impressora com processamento via fotopolimerização.

Para suportar todo este avanço mundial observado pela tecnologia de impressão 3D podemos destacar algumas razões que tornam esta técnica peculiar e altamente desejável. Dentre elas, o fato de se poder simplificar todo o processo de *design* e produção de algo em um equipamento de bancada, por exemplo, garante otimização de tempo, maior controle do processo e flexibilidade do desenvolvimento. Além disso, o baixo custo associado ao processo, tanto energético como material, atrai olhares de diversas áreas, por exemplo, desde o ramo de joalherias até cirurgiões médicos desejando a impressão de um órgão artificial.

Figura 4: Modelos de impressão 3D, a-SLA, b-DLP, c-2photon (adaptado de Ref.(9))

Porém, diversos parâmetros da impressão ainda precisam ser aprimorados e entendidos, assim como a complexidade do sistema envolvido nas técnicas aditivas a partir de uma resina fotopolimerizável composta de pelo menos quatro componentes químicos distintos (18, 19).

Na sequência do que foi citado, o desenvolvimento de materiais apropriados para a impressão 3D via fotopolimerização tem sido alvo de testes corriqueiros. As primeiras tentativas utilizaram uma resina acrílica que apresentava boa reatividade e velocidade de impressão, porém com baixas propriedades mecânicas devido à alta contração apresentada por este tipo de material. Algumas patentes foram publicadas utilizando uma resina a base de epóxi, na qual era possível obter peças com uma baixa contração, mas a velocidade de cura destes materiais era um limitante por ser muito baixa. Atualmente, as resinas voltadas para esta aplicação em manufatura aditiva compreendem a classe de resinas híbridas, no qual há uma mistura de acrilatos e epóxi ou até mesmo a adição de uma fase inorgânica para compensar os pontos negativos de cada tipo de material curável (9).

O mecanismo de fabricação via impressão 3D DLP pode ser dividido em 4 etapas. A primeira etapa consiste no projeto CAD do objeto em que todas as dimensões são projetadas e uma visualização 3D do objeto finalizado é obtida. Em seguida, com um auxílio de um software de fatiamento, a imagem 3D é seccionada em camadas com espessura determinada, e que geralmente varia de 15 a 100 μ m. O arquivo digital é então enviado para a impressora 3D, por meio de um programa de interface, que possui um reservatório contendo a resina, um projetor de imagens com um LED UV (tipicamente 385nm ou 405nm) e um mecanismo de elevação (movimentação do eixo Z). Uma vez projetada cada camada, o objeto finalizado passa por um procedimento de pós-cura de acordo com as necessidades da resina para obtenção das propriedades mecânicas, proporcionado por um aumento no intercruzamento das cadeias poliméricas já presentes.

1.5. CINÉTICA DE FOTOPOLIMERIZAÇÃO RADICALAR

A utilização de radiação como forma de cura de materiais ao invés de uma fonte térmica apresenta grandes vantagens tanto econômica quanto aspectos positivos que reforçam a busca por uma química mais sustentável, uma vez que a reação geralmente não gera um poluente e pode ser feita em ambiente livre de solvente. Quando aplicada

à tecnologia de impressão 3D, o uso de radiação juntamente com a escolha do sistema de iniciação da reação, fotoiniciador, se posicionam como fatores fundamentais no controle da velocidade da reação e, assim, podem implicar em diversas propriedades uma vez que a energia inserida no sistema, proveniente da fonte de radiação, e a concentração de fotoiniciador na amostra guiam as leis da cinética e são alvo de estudos na atualidade para a obtenção de produtos sempre com o máximo de resolução possível.

O sistema iniciador pode ser classificado em dois tipos distintos, tipo I e tipo II. Basicamente, fotoiniciadores tipo I são aqueles que não necessitam de um co-iniciador, ou seja, após a incidência de luz no comprimento de onda específico de absorção pelo cromóforo promove uma excitação eletrônica seguida da quebra de uma ligação gerando radicais reativos que dará início à reação de polimerização, conforme ilustrado na figura 5. Já fotoiniciadores tipo II necessitam de um segundo componente para iniciar a reação, geralmente este sistema é formado por um composto contendo um anel aromático e uma amina. Vide figura 6 para uma representação da etapa de iniciação com um fotoiniciador tipo II.

Figura 5: Sistema de iniciação com fotoiniciador tipo I (adaptado de Andrzejewska (20)).

Figura 6: Etapa de iniciação com fotoiniciador tipo II (adaptado de Andrzejewska (20)).

O mecanismo que descreve a cinética de fotopolimerização nestas resinas fotocuráveis é complexo, porém algumas aproximações podem ser feitas e a taxa de polimerização pode ser entendida como a taxa de consumo dos monômeros, tal equação é função da concentração de monômeros, fotoiniciadores e da eficiência do processo. A eficiência do processo compreende algumas variáveis, tais como as constantes de propagação e terminação, assim como o rendimento quântico.

O processo de fotopolimerização é tratado em três etapas conforme descrito por Rodrigues et. al. (2003). A primeira, a iniciação, é caracterizada pela formação dos radicais livres a partir da irradiação por uma fonte, em outras palavras, ocorre a absorção de fótons pela molécula de fotoiniciador e a excitação do mesmo, que quando retorna ao seu estado fundamental cliva uma ligação dando origem aos radicais.

A etapa de propagação é marcada pelo crescimento da cadeia polimérica, ocorre aqui a adição de monômeros e também um intercruzamento, gerando um maior emaranhamento das cadeias, uma vez que uma cadeia polimérica pode se ligar a outra cadeia polimérica ou a um monômero, sempre mantendo um centro ativo (o radical ainda permanece nesta nova cadeia formada).

Há também a possibilidade de duas cadeias se ligarem por meio de dois radicais, neste caso não há a propagação do radical e a polimerização termina, caracterizando a etapa de terminação por combinação ou desproporção (21).

A figura 7 apresenta um esquema simplificado da fotopolimerização iniciada por um radical tipo II, a canforquinona (CQ), na presença de um co-fotoiniciador.

De acordo com Andrzejewska (2001) e Neumann (2003), a equação que melhor representa a taxa de polimerização pode ser expressa conforme mostrado (Equação 06), na qual $[M]$ é a concentração dos grupos funcionais, R_i a taxa inicial, k_p e k_t as taxas de propagação e terminação, nesta ordem. Já para o caso estudado, em que a polimerização é fotoiniciada, a equação pode sofrer algumas alterações e ser expressa em função de Φ , o rendimento quântico para a iniciação, I_0 a intensidade de luz incidida, ϵ o coeficiente de atenuação molar, $[In]$ a concentração de fotoiniciador e, por fim, b a espessura da camada (20-22).

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{R_i}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (06)$$

$$R_p = \frac{k_p}{k_t^{0.5}} [M] \{ \Phi I_0 (1 - e^{-\epsilon [In] b}) \}^{0.5} \quad (07)$$

especificações do fabricante, a parte do material não-curado deve ser removido e então a altura do cilindro é medida e dividida por 2. O valor final obtido desta operação é reportado como a profundidade de cura. Porém, alguns autores questionaram tal método e abordaram este tópico em suas pesquisas a fim de esclarecer um pouco mais sobre o mesmo. Lee et. al. (2001) observou que o aumento da concentração de fotoiniciador gera um aumento da profundidade de cura até a obtenção de um ótimo e então passa a decrescer, ou seja, a profundidade de cura é maximizada para uma dada concentração de fotoiniciador. Esta informação é de grande utilidade quando o método de fotopolimerização é via impressão 3D DLP, uma vez que é possível controlar a espessura da camada curada por meio da alteração na concentração de fotoiniciador na resina modelo testada. Outro autor, Flury et. al. (2012), comparou os valores obtidos para a profundidade de cura via a norma ISO 4049 e pelo método da dureza Vickers – este método é amplamente utilizado em correlações de profundidade de cura / grau de conversão / dureza em materiais odontológicos – na qual se observou que o método tratado na norma ISO 4049 superestima o valor de profundidade de cura em relação àquele obtido pelo método da dureza Vickers (23-25).

1.6. ADIÇÃO DE UM ABSORVEDOR DE LUZ

A impressão 3D deve apresentar qualidades mecânicas desejáveis e precisão na construção do objeto a ser fabricado. Desse modo, a adição de um bloqueador de luz é de extrema importância, pois permite o controle da espessura da camada a ser curada e garante que a luz incidida responsável pelo início da reação de fotopolimerização não irá alcançar camadas superiores já curadas e resultar em um efeito que pode ser associado a uma cura indireta ou não desejada de uma nova camada. Choi et al. estudou como a concentração de um absorvedor de luz influencia a precisão em impressão do tipo SLA de microestruturas e comprovou que a adição de um componente com o caráter bloqueador é eficiente no controle da profundidade de cura da resina e assim fundamental para a obtenção de estruturas complexas impressas via sistema 3D. É importante destacar que o composto adicionado na forma de bloqueador de luz deve ter

em seu espectro de absorção uma banda de absorção significativa na mesma região de absorção do fotoiniciador a ser utilizado e da emissão do LED utilizado no sistema de projeção da impressora 3D, evitando assim que ocorra o processo de iniciação da fotopolimerização. Para o projeto em questão o projetor emite uma radiação em torno de 405 nm e o absorvedor escolhido deve apresentar uma absorção significativa neste comprimento. Geralmente, estes absorvedores atuam como um branqueador óptico e são empregados industrialmente para a proteção de materiais expostos a radiações como, por exemplo, a solar. A fim de assegurar uma proteção contra a degradação do material, estes bloqueadores possuem uma maior faixa espectral na região do ultravioleta, se estendendo, em alguns casos, à região menos energética do UV-visível (26, 27).

Figura 8: Estrutura molecular dos absorvedores de luz.

Até o presente momento, poucos trabalhos foram realizados envolvendo este tipo de composto como um aditivo à resina fotopolimerizável. Entre eles, Choi et. al. e Qaderi, K. (2015), estudaram a adição dos absorvedores Tinuvin 327; BLS-99 (Hidroxifenil-

benzotriazol) e Tinuvin 326, respectivamente, em matrizes acrílicas sempre em concentrações baixas, variando de 0,05 a 0,20% (% em m/m). As estruturas destes compostos são apresentadas na figura 8 (28, 29).

1.7.O ESTADO DA ARTE

A combinação da técnica de impressão 3D junto com os estudos da química envolvida em um processo de micro-fabricação para um melhor resultado levou à imersão de diversos autores neste ramo de pesquisa. Alguns estudos já realizados ainda remetem a um comparativo de um novo sistema fotoiniciador com aquele mais tradicionalmente empregado, o uso da canforquinona (fotoiniciador tipo 2), visando obter informações sobre grau de conversão, cor e até mesmo a dureza do material. Outros testaram a adição de um bloqueador UV na intenção de se controlar a profundidade de cura do sistema e, conseqüentemente, garantir uma boa impressão. Na sequência, são apresentados alguns exemplos de trabalhos altamente correlacionados com o que este propõe, e que serão explorados como referencias primordiais ao decorrer dos experimentos.

No intuito de observar como o perfil da profundidade de cura em uma resina odontológica experimental se comportava, Lee et. al. (2001) utilizou o monômero BISGMA na presença do fotoiniciador DBMP (2-benzyl-2-N,N-(dimethylamino)-1-(4-morpholinophenyl)-1-butanone para realizar os experimentos de micro-fabricação em uma impressora do tipo SLA e ainda desenvolveu um modelo matemático que estivesse de acordo com os resultados obtidos. Neste trabalho, foi demonstrado que o fotoiniciador apresenta grande colaboração no controle da espessura da camada curada, sendo um artifício no controle desta propriedade, influenciando, inclusive, na qualidade das peças impressas. Os autores ainda apresentam um gráfico 3D bem ilustrativo da profundidade de cura versus a concentração de DBMP e a energia de fotopolimerização (24).

Salgado et. al (2015) compararam o efeito da combinação de diversos fotoiniciadores nas propriedades de dureza, profundidade de cura e cor de uma resina composta modelo. A base da resina utilizada consiste em 60% de uma carga inorgânica e o restante

referente a uma mistura monomérica (60:40) de BISGMA e TEGDMA. Como fotoiniciadores, foram utilizados a tradicional canforquinona (CQ), TPO e BAPO. Os resultados obtidos permitem inferir que as associações de CQ+TPO e CQ+TPO+BAPO apresentaram um ganho na estabilidade de cor e dureza quando comparadas ao uso singular da CQ, porém não houve uma influência significativa com respeito à profundidade de cura (30).

A partir da modificação de um absorvedor UV da classe dos benzotriazóis e sua incorporação em uma resina acrílica experimental, Bail et. al. (2016) buscaram verificar a influência deste composto na impressão de peças via fabricação 3D e obtiveram uma redução bem significativa na profundidade de cura, de 800 para 65µm, na presença de 0,2%M do absorvedor, indicando um grande potencial desta classe de composto no controle do processo de impressão 3D (31).

A fabricação de peças de sílica fundida impressa 3D foi reportada por Kotz et. al. (2017). A equipe mostrou por meio do desenvolvimento de uma resina altamente carregada de sílica que a impressão 3D de sílica fundida pode ser aplicável a uma grande gama de formas, na qual alta transparência e resistência química/mecânica são necessários. Segundo os autores, este processo reúne um dos materiais mais antigos de trabalho do ser humano, a sílica, com uma técnica altamente tecnológica e em evidencia no mercado. O processo descrito neste trabalho se resume ao desenvolvimento de uma resina composta (monômeros, sílica e nanocompósito) que permite um melhor controle da fotopolimerização. Após impressa 3D, a peça é sinterizada em um forno a 1300°C, onde adquire as propriedades mecânicas e também a alta transparência (32).

Ainda na linha de nano aditivos, Han et. al. (2017) avaliaram a contribuição da incorporação de nanopartículas de alumina em uma resina acrílica para impressão 3D. em resumo, os autores reportaram que a acurácia da impressão 3D é melhorada quando o material de suprimento, no caso a resina, é na verdade um compósito de nanopartículas/monômeros. O ganho observado é justificado por uma menor mobilidade no sistema ao se incorporar as nanopartículas, proporcionando a formação de uma rede tridimensional mais rígida e levando a propriedades, tais como, termomecânicas e estabilidade melhoradas (33).

O último trabalho aqui abordado trata de uma inovação para o tipo de impressão 3D FDM, porém os autores trabalharam no desenvolvimento de uma resina dual, na qual um pós processamento com exposição à radiação UV garante propriedades particulares e permite a impressão de materiais até então não aplicáveis ao ramo, como por exemplo a fibra de carbono. Segundo Invernizzi et. al. (2016), as análises de DSC e DMA do compósito obtido mostram uma boa estabilidade térmica e boas propriedades mecânicas do material, além de evidenciar um novo modo de pesquisa na área de manufatura aditiva (34).

2. OBJETIVO

O presente trabalho possui como objetivo principal avaliar a influência da concentração do fotoiniciador e, conseqüentemente, a cinética de fotopolimerização na qualidade de uma resina odontológica experimental para impressão 3D.

Os objetivos específicos foram:

Preparar uma resina odontológica experimental contendo uma combinação de monômeros cuja proporção apresentasse uma viscosidade adequada para operação da impressora 3D.

Avaliar a influência de diferentes fotoiniciadores: TPO (óxido mono-alkil fosfínico) e BAPO (óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfina)) em diferentes concentrações na fotopolimerização e na qualidade da impressão da resina experimental contendo um bloqueador UV (Datilux OB - 2,5-bis (5'tercio butil 2-benzoxazolil) tiofeno) na concentração de 0.1% m/m para todas as concentrações de fotoiniciador.

Acompanhar as cinéticas de fotopolimerização da resina experimental por meio de duas técnicas FT-IR -em tempo real e fotocalorimetria (PCA)

Realizar testes de impressão 3D com as resinas experimentais e caracterizar os materiais **obtidos mecanicamente por meio da dureza, morfologicamente por meio da microscopia eletrônica de varredura, e termicamente** utilizando termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial.

3. METODOLOGIA

3.1. REAGENTES UTILIZADOS

A tabela 01 apresenta os reagentes utilizados neste trabalho com seus fabricantes e peso molecular.

Tabela 01. Lista de reagentes utilizados no trabalho.

Reagente	Fabricante/Fornecedor	Massa Molar (g/mol)
TEGDMA	Sigma Aldrich	286
BISGMA	Sigma Aldrich	512
UDMA	Sigma Aldrich	470
TPO	Sigma Aldrich	348
BAPO	Sigma Aldrich	418
DATILUX OB	Datiquim	431

3.2. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Os principais equipamentos utilizados neste trabalho encontram-se discriminados na tabela 02.

Tabela 02. Lista de equipamentos utilizados no trabalho.

Equipamento	Fabricante/Fornecedor
Espectrofotômetro UV-Vis UV-2550	Shimadzu
Espectrômetro IR Frontier™ com unidade ATR	Perkin Elmer
DSC Q2000	TA Instruments
ZEISS LEO 440	Cambridge, England
DSC Q10	TA Instruments
Termobalança SDT-Q600	TA Instruments
Durômetro M-701DG	Mainard
Impressora MiiCraft	MiiCraft
Spectroradiometer v3.3	Luzchem Research Inc.
Misturador IKA RW20 digital	IKA

3.3. PREPARO DA RESINA ODONTOLÓGICA EXPERIMENTAL

Dentre os diversos monômeros disponíveis no mercado, o TEGDMA (trietilenoglicol dimetacrilato), BISGMA (dimetacrilato de glicidila bisfenol A) e UDMA (uretano dimetacrilato) são aqueles mais empregados em materiais para fins odontológicos. Diversos autores, como Pinto et. al. (2013), Thorat et. al. (2012) e Park et. al. (1999) reportam o uso destes monômeros em estudos correlacionados à aplicação em resinas dentárias. Assim, uma mistura de BISGMA (20% m/m), TEGDMA (53% m/m) e UDMA (27% m/m) foi preparada e utilizada para a obtenção de todas as resinas estudadas –

proporção determinada para um melhor ajuste da viscosidade em função da operação da impressora 3D. Dois fotoiniciadores foram empregados, TPO (óxido mono-alkil fosfínico) e BAPO (óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfina)) nas concentrações de 0.1, 0.5, 1.0 e 2.0% m/m. Além disso, o uso de um bloqueador UV (Datilux OB - 2,5-bis (5'tercio butil 2-benzoxazolil) tiofeno) foi adicionado na concentração de 0.1% m/m para todas as concentrações de fotoiniciador. As figuras 9, 10, 11 e 12 ilustram as estruturas químicas dos fotoiniciadores, monômeros e do bloqueador de luz utilizados, respectivamente (35-37).

Figura 9: Estrutura química – BAPO.

Figura 10: Estrutura química – TPO.

Figura 11: Estrutura química dos monômeros utilizados.

Figura 12: Estrutura química – Datilux OB.

3.4. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

Inicialmente, foram realizadas as análises espectroscópicas na região do ultravioleta visível para todas as amostras de resina contendo as diversas concentrações de fotoiniciador, e também na presença do bloqueador UV na concentração de 0.1% m/m. As análises foram realizadas em triplicatas, num intervalo de 200 a 800nm e com aquisições de absorbância a cada 1nm.

Além disso, obteve-se os espectros da cura do LED utilizado nas análises de FT-IR, testes de impressão 3D e PCA.

3.5. AVALIAÇÃO DO GRAU DE CONVERSÃO POR FT-IR

Neste trabalho, a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foi utilizada como uma técnica para obtenção do grau de conversão da reação de fotopolimerização através do monitoramento do desaparecimento do pico de absorção referente à dupla ligação do monômero acrílico para formação de ligações simples formando o polímero.

O procedimento de obtenção dos espectros se resume ao uso de um espectrômetro Perkin Elmer modelo Frontier™ com uma unidade ATR que contém um cristal de diamante, vide figura 13. Para realizar a fotopolimerização, uma gota da resina é colocada em cima do orifício que contém o cristal e então irradiada com um LED de comprimento de onda igual a 405nm. A aquisição de dados ocorreu no modo simultâneo, com 32 espectros obtidos por ponto, um total de 15 pontos para o intervalo de 120 s de análise e variação de 1cm^{-1} no comprimento de onda.

Figura 13: Esquema do espectrômetro de infravermelho com acessório ATR (Extraído de Escripório (38)).

Para o cálculo do grau de conversão, faz-se uso da equação 08, sendo apenas necessário definir a escolha de qual número de onda será utilizado como banda de medida e banda de referência (39, 40).

$$DC\% = \left(1 - \frac{A_1}{A_1^0} \times \frac{A_2^0}{A_2}\right) \times 100\% \quad (08)$$

Na qual, A_1 (1638 cm^{-1}) e A_2 (1608 cm^{-1}) representam as bandas de absorção a serem utilizadas como banda de medida e banda de referência, respectivamente. A figura 14 exemplifica como foi realizada a análise para obtenção dos valores para grau de conversão no caso de BAPO 1%.

Figura 14: Espectros de FTIR para uma condição experimental obtido em função do tempo de irradiação.

3.6. ANÁLISE DA CINÉTICA POR FOTOCALORIMETRIA

A reação de fotopolimerização é caracterizada por ser exotérmica e, então, libera certa quantidade de calor que pode ser relacionada com a taxa de conversão ou até mesmo a velocidade da reação de polimerização para um dado momento. Neste tipo de estudo, uma fração da amostra é colocada em uma panelinha de alumínio e irradiada com uma luz que emita no comprimento de onda específico de absorção do fotoiniciador para que a reação ocorra e seja monitorado o desprendimento de calor em função do tempo da reação. Os dados coletados podem ser utilizados para o cálculo do grau de conversão (C%) conforme indicado na equação 09 assim como para se obter a velocidade da reação (R_p), segundo a equação 5 (41, 42).

$$C\% = 100 \times \frac{\Delta H_t}{\Delta H_0^{\text{teórico}}} \quad (09)$$

$$Rp = \frac{dH/dt}{\Delta H_0^{\text{teórico}}} \quad (10)$$

Na qual ΔH_t é o calor de reação para um dado tempo t e $\Delta H_0^{\text{teórico}}$ é o calor total teórico para a reação, na equação 09, e dH/dt é o fluxo de calor, para a equação 10. Para este estudo, utilizou-se um fluxo de nitrogênio de 50 mL min^{-1} , abertura da lâmpada igual a 1 e um filtro de corte para $\lambda < 395 \text{ nm}$. A massa de amostra foi de aproximadamente 6 mg colocadas em placas de alumínio para análise. Todas as análises foram realizadas em triplicata. O setup do equipamento corresponde aos passos discriminados a seguir.

- 1: Sampling interval 0.10 sec/pt
- 2: Equilibrate at YY°C
- 3: Isothermal for XX min
- 4: Mark end of cycle 1
- 5: Shutter Open (light on)
- 6: Isothermal for XX min
- 7: Shutter Close (light off)
- 8: Mark end of cycle 2
- 9: Isothermal for XX min
- 10: Mark end of cycle 3
- 11: Shutter Open
- 12: Isothermal for XX min
- 13: Shutter Close
- 14: Mark end of cycle 4
- 15: Isothermal for XX min
- 16: Mark end of cycle 5
- 17: End of method

Onde XX e YY representam tempos e temperaturas específicas para cada programação.

3.7. TESTES DE IMPRESSÃO 3D

Os testes de impressão 3D foram executados numa impressora MiiCraft DLP, com resolução de 56 microns (em X/Y) e 50 microns no eixo Z e área de impressão delimitada pelo tamanho do *picker* (43mm x 27mm x 180mm). O comprimento de onda do LED utilizado é de 405nm. Foram preparadas todas as condições descritas anteriormente para os testes iniciais contendo. Os tempos de impressão testados variaram desde 1 a 60 segundos para uma camada de 50 μm e o arquivo .stl utilizado foi um paralelepípedo de dimensões 1 cm x 1 cm x 0.6 cm, e o tempo otimizado foi obtido a partir do menor tempo possível para se imprimir a peça sem que fosse observado alguma falha. Posteriormente, testou-se a impressão de uma coroa dentária para avaliar a qualidade da impressão num tempo otimizado já pré-estabelecido, além de uma estrutura de pilha de troncos - aproximação de um scaffold – para um grupo que apresentou as melhores condições de impressão, no caso, TPO 1%, 2%, 1% + AUV, 2% +AUV e BAPO 1%, 2%, 1% + AUV, 2% + AUV.

Figura 15: Esquema do processo de micro-fabricação e imagem de uma coroa dentária impressa 3D.

3.8. AVALIAÇÃO DA DUREZA DA RESINA ODONTOLÓGICA EXPERIMENTAL

As análises de dureza foram realizadas segundo a norma técnica ASTM D2240 e expressa em dureza Shore D junto à empresa Afinko, localizada em São Carlos. Para isso, corpos de prova com no mínimo 6 mm de altura foram confeccionados por meio de impressão 3D, simulando exatamente o processo realizado para os ensaios de impressão afim de garantir um resultado mais concreto dessa propriedade mecânica. A norma técnica exige que a análise seja feita utilizando-se um durômetro conforme as especificações designadas e as condições de análise foram temperatura de 23°C, umidade 50%, tempo de aplicação de carga de 1.0 s e carga de 5.0 kg. Todas as análises foram feitas em três corpos de prova distintos, medindo-se cinco pontos de dureza para obtenção da dureza média do corpo de prova. A figura 16 ilustra um exemplo do equipamento descrito anteriormente (43).

Figura 16: Durômetro segundo a norma técnica ASTM D2240 (extraído de (43)).

3.9. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As fotomicrografias de MEV foram obtidas na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP) em um equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, England) com detector OXFORD (modelo 7060), operando com feixe de elétrons de 15kV, corrente de 2,82A e I probe de 200pA. As amostras foram recobertas com 6nm de ouro em um metalizador Coating System BAL-TEC MED 020 (BAL-TEC, Liechtenstein) e mantidas em dessecador até o momento de análise. Condições de metalização: pressão na câmara = $2,00 \times 10^{-2}$ mbar; corrente = 60mA; taxa de deposição 0,60nm/s).

3.10. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica (TGA) se caracteriza pelo estudo da perda de massa em função da temperatura da amostra. No presente trabalho, a técnica termoanalítica foi empregada no modo dinâmico uma vez que a amostra é aquecida a uma taxa de aumento de temperatura constante e linear. Segundo Wendlant, esta técnica pode fornecer informações a respeito da estabilidade térmica da amostra, assim como informações sobre a composição inicial, intermediária e residual da amostra (44).

As condições utilizadas para as análises termogravimétricas foram 6 mg de amostra, em um cadinho de alumina aberto, sob atmosfera de ar com fluxo de 75 mL min^{-1} . A faixa de temperatura analisada foi desde a temperatura ambiente, 25°C , até 1000°C a uma taxa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Apenas as amostras TPO 1%, 2%, 1% + AUV, 2% +AUV e BAPO 1%, 2%, 1% + AUV, 2% + AUV tiveram as análises termogravimétricas realizadas.

3.11. ANÁLISE DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA

Os experimentos de DSC foram realizados em um equipamento TA Instruments Q10. As curvas foram obtidas para as amostras TPO 1%, 2%, 1% + AUV, 2% +AUV e BAPO 1%, 2%, 1% + AUV, 2% + AUV, onde cerca de 5 mg de amostras foram alocadas em uma panelinha hermética de alumínio com furo na tampa e analisadas em uma faixa de temperatura de -50 a 250°C sob uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A atmosfera inerte utilizada foi um fluxo de nitrogênio de 50 mL min⁻¹.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. ESPECTROS NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

A fim de se iniciar os estudos, foram obtidos os espectros na região do UV-Visível para os dois fotoiniciadores utilizados (TPO e BAPO), assim como o espectro do bloqueador UV adicionado às amostras na proporção de 0.1% m/m. O gráfico apresentado na figura 17 traz estas informações em sobreposição com os espectros de emissão das fontes de luz utilizadas para todos os experimentos.

Figura 17: Potência dos LEDs utilizados e espectro UV-Vis das espécies TPO, BAPO e Datilux OB.

Como pode-se observar, na figura 17, os fotoiniciadores absorvem na região de sobreposição com os LEDs utilizados e também em uma faixa do bloqueador UV testado. Tal sobreposição é de grande importância, visto que para a ocorrência dos fenômenos físico-químicos aqui abordados, como fotopolimerização e ação bloqueadora UV, é

necessário que os compostos em discussão tenham absorbâncias significativas na faixa de interesse, neste caso, na região de emissão dos LEDs. Além disso, é válido destacar que o espectro do LED da impressora 3D comercial tem boa coincidência com os LEDs de laboratório utilizados na região de interesse próximo a 405nm.

4.2. GRAU DE CONVERSÃO POR ANÁLISE DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

Análises do grau de conversão por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier mostraram resultados de acordo com o reportado na literatura por Vitale et. al. (2016), onde a adição de um bloqueador UV leva a uma redução na cinética de fotopolimerização e, conseqüentemente, uma redução no valor do grau de conversão para o tempo de análise observado. As figuras 18 e 19 trazem esta redução em função da adição do bloqueador para os dois sistemas estudados, nas quais pode-se notar que é mais acentuado para o fotoiniciador TPO (27).

Para se obter os valores de grau de conversão, observou-se o decréscimo na absorbância da banda vibracional referente a ligação dupla C=C acrílica e tomou-se como referência a banda C-H aromática presente no monômero BISGMA.

Para um melhor efeito comparativo os valores de grau de conversão aos 90 segundos de reação estão reportados na tabela 03. A diminuição do valor de grau de conversão observado se deve ao fato da presença de um bloqueador em impedir/competir no processo de absorção da luz incidida, afetando a velocidade da reação, que neste caso para um tempo fixo implica em um menor GC obtido. Por outro lado, o aumento da concentração de fotoiniciador leva a um aumento da conversão.

Figura 18: Grau de conversão vs tempo de irradiação obtido para as condições experimentais utilizando fotoiniciador BAPO.

Figura 19: Grau de conversão vs tempo de irradiação obtido para as condições experimentais utilizando fotoiniciador TPO.

Tabela 03. Grau de conversão após 90s.

BAPO		TPO	
Condição	GC (%)	Condição	GC (%)
0.1%	53.0	0.1%	55.8
0.1% + AUV	39.6	0.1% + AUV	36.6
0.5%	55.9	0.5%	61.0
0.5% + AUV	46.9	0.5% + AUV	42.4
1.0%	56.1	1.0%	62.2
1.0% + AUV	48.8	1.0% + AUV	44.5
2.0%	54.3	2.0%	63.7
2.0% + AUV	49.7	2.0% + AUV	46.9

4.3. CINÉTICA DE FOTOPOLIMERIZAÇÃO POR FOTOCALORIMETRIA

Para as situações estudadas via foto-calorimetria, os resultados obtidos corroboram com o que está publicado na literatura por Vitale et. al. (2016) No presente estudo, a adição de um bloqueador UV, apesar de demonstrar uma queda na velocidade máxima de polimerização conforme esperado, levou a um aumento no grau de conversão em alguns casos particulares. Este resultado pode ser explicado por um deslocamento do ponto de vitrificação que é caracterizado pelo máximo da curva de velocidade versus tempo, levando a uma maior extensão da reação. Para os casos de BAPO 0.1% e 0.5% este deslocamento é nítido e os valores finais obtidos são consideravelmente maiores para a situação na adição do bloqueador UV. Para o TPO, este comportamento é observado para todas as condições. Nos casos nos quais este deslocamento não é muito acentuado, curvas do BAPO 1% e 1%+AUV, BAPO 2% e 2%+AUV, o grau de conversão final obtido é o mesmo e o resultado segue em concordância com os dados publicados por Vitale et. al. (2016). As figuras 20, 21, 22 e 23 ilustram o que foi discutido anteriormente.

Figura 20: Velocidade de polimerização vs tempo de irradiação para o fotoiniciador BAPO obtido por PCA.

Figura 21: Conversão vs tempo de irradiação para o fotoiniciador BAPO obtido por PCA.

Figura 22: Velocidade de polimerização vs tempo de irradiação para o fotoiniciador TPO obtido por PCA.

Figura 23: Conversão vs tempo de irradiação para o fotoiniciador TPO obtido por PCA.

Levando-se em conta os dados apresentados na figura 17, no qual a banda de emissão da lâmpada do PCA e do LED utilizados estão na mesma região espectral (≈ 405 nm) apresentando dessa maneira uma sobreposição espectral, há evidências de que uma maior potência juntamente com uma maior sobreposição espectral afeta o ponto de vitrificação, justificando os menores graus de conversão obtidos pela análise de espectroscopia na região do infravermelho. No caso do PCA, a menor intensidade da luz em adição a uma menor sobreposição espectral fornece dados de grau de conversão maiores. Assim, os resultados obtidos sugerem que, apesar de existir autores como Dickens et. al. (2003) que afirmam que o uso de uma fonte emissora de radiação de maior potência implica em uma maior conversão, de fato o rendimento quântico deve ser levado em consideração para os casos estudados e, assim, uma correlação entre a intensidade e a velocidade de reação precisa ser estabelecida a fim de se afirmar quando o aumento na intensidade geraria um ganho no grau de conversão (45).

Para fins comparativos com os dados obtidos para grau de conversão, estão reportados os valores em porcentagem para o tempo de 90 segundos e também o valor máximo obtido. Vale ressaltar que nos estudos de fotocalorimetria os experimentos foram planejados para se obter o máximo grau de conversão possível, sendo otimizado o tempo de irradiação até o momento em que se observou um fluxo de calor tendendo a zero. Nestas condições, os resultados de PCA finais foram consideravelmente maiores.

Os resultados aqui apresentados com fontes de irradiações distintas foram obtidos por métodos distintos em equipamentos que analisam sinais distintos. No caso do FT-IR, a absorbância da amostra numa região espectral é acompanhada em função do tempo de irradiação, enquanto que no PCA, o fluxo de calor liberado pela reação exotérmica de polimerização é monitorado em função do tempo. Ambas as técnicas possuem limitações, das quais pode-se destacar uma principal para cada. Na espectroscopia na região do infravermelho utilizando um dispositivo ATR a amostra é irradiada na superfície superior e a detecção é feita no cristal que está na parte inferior da amostra, assim, há grande contribuição dos resultados dependendo da geometria da amostra (considerando o ângulo de contato amostra/cristal). Para a foto-calorimetria, a

amostra deve estar com a maior área possível de contato com o fundo da panelinha de alumina, permitindo uma leitura mais eficiente do fluxo de calor emitido.

Tabela 04. Grau de conversão obtido por PCA.

BAPO			TPO		
Condição	GC _{90s} (%)	GC _{final} (%)	Condição	GC _{90s} (%)	GC _{final} (%)
0.1%	59.0	60.1	0.1%	45.3	48.1
0.1% + AUV	55.0	68.4	0.1% + AUV	11.8	62.3
0.5%	66.1	66.9	0.5%	56.2	57.4
0.5% + AUV	77.6	84.9	0.5% + AUV	31.1	77.0
1.0%	70.5	71.3	1.0%	59.2	60.0
1.0% + AUV	70.4	74.0	1.0% + AUV	47.7	82.0
2.0%	70.8	71.5	2.0%	64.7	65.6
2.0% + AUV	69.1	72.6	2.0% + AUV	53.2	79.0

4.4. TESTES DE IMPRESSÃO 3D

Os experimentos realizados foram para as amostras de BAPO e TPO nas concentrações 0.1% m/m, 0.5% m/m, 1.0% m/m e 2% m/m, com posterior adição do bloqueador UV na concentração fixa de 0.1% m/m para todas as concentrações previamente descritas. Conforme as fotos apresentadas nas figuras 25, 26, 27 e 28, a qualidade da impressão é prejudicada na ausência de um bloqueador UV, o que resulta em uma reflexão da luz e uma cura (fotopolimerização) não uniforme das camadas propostas. A otimização do tempo de exposição por camada de 50 μ m contribui para um ganho na definição da peça impressa, geralmente, este tempo não pode ser baixo para interferir na cura da camada por completo, mas também não pode ser elevado ao ponto de causar uma cura indireta e afetar a qualidade da peça impressa. Assim, como forma de pré-setar e ajustar o tempo de cura, buscou-se o tempo mínimo necessário para imprimir um paralelepípedo de dimensões 10mm x 10mm x 6mm sem que fosse

observado uma falha visual entre as camadas. A figura 24 exemplifica esta situação de otimização do tempo de impressão para o caso utilizando o fotoiniciador BAPO na concentração de 2% m/m.

Figura 24: Esquema para otimização do tempo de impressão.

Nos casos testados, obteve-se um tempo otimizado para a impressão dos paralelepípedos em todas as concentrações. Para 0.1% m/m TPO o tempo otimizado de 30 segundos por camada de 50 μm resultou em uma peça com boa definição, porém é notado um alargamento na base da peça impressa que seria um indício de que a luz refletida na base metálica de impressão (*picker*) gera uma polimerização não controlada como desejável e a impressão de uma coroa dentária modelo ficou completamente desconfigurada. Tal problema não é observado para a peça impressa na concentração de 2% m/m TPO com o tempo otimizado de 10 segundos por camada de 50 μm e pode ser explicado tomando o trabalho de Lee et. al. (2001) como referência, no qual os autores obtêm um controle da profundidade de cura pelo aumento da concentração do fotoiniciador, algo que até então era referenciado para se obter maiores graus de conversão (24). Outra forma eficaz de se melhorar a qualidade da forma impressa é com a adição de um bloqueador UV, nota-se que para o caso 0.1% m/m de TPO na presença de AUV o tempo otimizado foi muito superior, 60 segundos por camada de 50 μm , porém resultou em uma coroa dentária com definição aceitável. Dentre todas as condições testadas, aquelas que apresentaram objetos com melhor definição foram 1% e 2% m/m

de TPO ambas com AUV, destacando que o tempo de impressão por camada é um parâmetro de grande importância nesta otimização, uma vez que afetará diretamente o tempo final de fabricação de uma peça. Exemplificando o que foi comentado anteriormente, a coroa dentária utilizada nos testes possui 230 camadas de 50 μm em seu projeto original, e considerando uma necessidade de, por exemplo, 10 segundos de irradiação a mais por camada, isto implicaria em um aumento em 2300 segundos (aproximadamente 38.5 minutos) no tempo total de impressão. Nestas condições otimizadas, o tempo de impressão total fica estabelecido em torno de 30 minutos. As figuras 25 e 26 mostram fotografias das peças obtidas com os tempos otimizados para cada um dos casos utilizando o TPO como fotoiniciador.

Figura 25: Imagens obtidas para as impressões com fotoiniciador TPO no tempo otimizado.

Figura 26: Imagens obtidas para as impressões com fotoiniciador TPO + AUV no tempo otimizado.

Para os casos estudados com o fotoiniciador BAPO, observou-se que mesmo para a situação na qual não havia a adição de bloqueador UV era possível a obtenção de uma peça com boa definição. O BAPO apresenta uma banda de absorção bastante larga que contribui 405 nm pode agir tanto como fotoiniciador ou como um bloqueador. Além disso, para os casos de 1% e 2% m/m de BAPO não foi observado uma alteração no tempo otimizado de impressão quando adicionado o bloqueador UV, o que indica que para este fotoiniciador a velocidade de reação não sofre uma alteração brusca na presença do composto Datilux OB. A melhor condição observada se deu para os casos de 1%, 2% e também para estas duas concentrações na presença de AUV com os tempos otimizados de 4 e 3 segundos por camada de 50 μ m, respectivamente. As figuras 27 e 28 apresentam imagens dos testes para os tempos otimizados. Um ponto interessante de ser ressaltado aqui é a mudança de coloração das peças obtidas de acordo com a concentração de fotoiniciador, uma vez que o bloqueador é incolor. Nota-se que para o fotoiniciador BAPO, o aumento da concentração leva a um aumento na coloração, enquanto que para o TPO, a alteração na concentração pouco implica em uma mudança de cor nas peças obtidas. Pensando do ponto de vista da aplicação final destes materiais em próteses dentárias, há um maior desafio ao se trabalhar com o fotoiniciador BAPO, uma vez que a coloração amarelada é indesejada, mas o TPO seria um iniciador muito bem aceito esteticamente, onde uma pigmentação não sofreria uma distorção devido à coloração do sistema iniciador.

Figura 27: Imagens obtidas para as impressões com fotoiniciador BAPO no tempo otimizado.

Figura 28: Imagens obtidas para as impressões com fotoiniciador BAPO + AUV no tempo otimizado.

Na tabela 05 é apresentada uma compilação dos tempos otimizados (T.O.) assim como uma classificação dos objetos obtidos entre ruim, razoável, boa, ótima. Vale destacar que esta avaliação foi embasada apenas na observação visual das peças obtidas.

Tabela 05. Compilação dos resultados de impressão 3D.

BAPO			TPO		
Condição	T.O. (s)	Classificação	Condição	T.O. (s)	Classificação
0.1%	15	Ruim	0.1%	30	Ruim
0.1% + AUV	32	Boa	0.1% + AUV	60	Boa
0.5%	5	Boa	0.5%	13	Ruim
0.5% + AUV	6	Boa	0.5% + AUV	14	Boa
1.0%	4	Ótima	1.0%	9	Razoável
1.0% + AUV	4	Ótima	1.0% + AUV	8	Ótima
2.0%	3	Ótima	2.0%	7	Boa
2.0% + AUV	3	Ótima	2.0% + AUV	5	Ótima

Tais resultados deixam em evidência a necessidade de um bloqueador reportada por Fantino et. al. (2016) como forma de controlar a irradiação na região desejada e garantir um controle da camada curada e destaca uma área para novos desenvolvimentos e esforços em pesquisa, desenvolvimento e inovação (46).

4.5. DUREZA SHORE D

A fim de avaliar uma das propriedades mecânicas mais solicitadas na área odontológica, a dureza do material desenvolvido, optou-se por imprimir os corpos de prova no tempo pré-definido e os ensaios foram realizados conforme descrito na seção de metodologias. As figuras 29 e 30 apresentam os resultados individuais por fotoiniciador utilizado, nos quais um tratamento estatístico ANOVA (*one-way*) foi realizado para efeito comparativo com um intervalo de confiança de 0,05. Na tabela 06 são apresentados todos os valores de dureza com seus respectivos desvios padrão. Vale destacar neste momento que os valores dos ensaios de dureza foram utilizados como um dos parâmetros para selecionar as condições que seriam utilizadas para o restante do projeto nos testes subsequentes de MEV (impressão de um modelo de *scaffold* com alto grau de detalhamento), TGA e DSC. Neste caso, pode-se notar que as concentrações de 1% e 2% m/m para ambos os fotoiniciadores forneceram os maiores valores de dureza, além disso, estas também foram as condições que apresentaram melhor qualidade de impressão. Sendo assim, ficou estabelecido que os testes seguintes seriam realizados com as amostras BAPO e TPO 1% e 2% m/m sem e com o bloqueador UV para avaliar como a adição deste composto impactaria na definição e propriedades térmicas de uma peça com alto grau de detalhamento impresso via 3D DLP.

Do ponto de vista estatístico, os valores de dureza encontrados para o fotoiniciador TPO diferem nas concentrações 1% e 2%, porém a adição do AUV a estas concentrações não altera o resultado obtido para 1%, mas reduz o valor de dureza para 2%. No caso do outro fotoiniciador utilizado, o BAPO, os valores de dureza obtidos na ausência de bloqueador UV são estatisticamente iguais, e quando sob influência do bloqueador UV ambas concentrações, 1% e 2%, sofrem uma queda significativa.

Os dados obtidos ainda comprovam com o que foi observado por Ferracane (1985), uma vez que os valores de dureza podem ser correlacionados com o grau de conversão para um dado sistema, porém a utilização da medida de dureza absoluta para prever o resultado de grau de conversão não é aconselhada. Segundo o autor, as propriedades mecânicas apresentadas pelo material dependem muito da estrutura da rede formada durante a polimerização e devido a esta maior estruturação não se dá exclusivamente por um aumento no grau de conversão (47).

Figura 29: Tratamento estatístico Anova para o fotoiniciador TPO.

Figura 30: Tratamento estatístico Anova para o fotoiniciador BAPO.

Tabela 06. Valores médios e desvio-padrão para as medidas de Dureza ShoreD.

BAPO			TPO		
Condição	Média	S.D.	Condição	Média	S.D.
0.1%	77.1	2.10	0.1%	73.2	1.16
0.1% + AUV	73.2	0.75	0.1% + AUV	76.4	1.14
0.5%	78.9	1.26	0.5%	77.6	0.99
0.5% + AUV	78.7	1.06	0.5% + AUV	75.3	1.07
1.0%	84.2	3.55	1.0%	80.6	0.67
1.0% + AUV	78.2	3.59	1.0% + AUV	78.2	0.44
2.0%	78.7	1.18	2.0%	83.7	2.26
2.0% + AUV	70.8	0.69	2.0% + AUV	73.4	0.36

4.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

As microfotografias foram obtidas no intuito de se avaliar a estruturação das camadas fotopolimerizadas durante a impressão 3D das peças com maior grau de complexidade. Para isto, uma estrutura conhecida como pilha de troncos – geralmente utilizada como modelo de *scaffold* – foi impressa utilizando as condições otimizadas para as concentrações 1%, 2% m/m e também na presença de bloqueador UV a 0.1% m/m para os dois fotoiniciadores disponibilizados para a realização deste projeto. A figura 31 apresenta a tela de operação do software *Creation Workshop* utilizado no processamento dos arquivos.stl tridimensionais com o arquivo de pilha de troncos em duas vistas.

Na sequência, são apresentadas nas figuras 32 e 33 as imagens obtidas. Pode-se notar o grande efeito para conferir definição e, assim, garantir uma melhor qualidade da peça impressa. Fica nítido nas imagens que para os casos BAPO 1% m/m, TPO 1% m/m e TPO 2% m/m não há a formação dos poros existente no projeto CAD do objeto, porém com a adição do bloqueador estes poros passam a ser observados e adquirem formas muito bem definidas. Para o caso do BAPO 2% m/m, é possível observar a existência de poros sem a adição do bloqueador UV, porém quando realizada a impressão com AUV temos um ganho significativo de definição nas regiões de contorno da peça. Estes resultados corroboram com as afirmações previamente discutidas a respeito da necessidade da adição de um bloqueador UV que atue na região específica para o sistema de fotoiniciador utilizado uma vez que se busca uma obtenção máxima de qualidade da peça impressa.

Figura 31: Imagem do arquivo de pilha de troncos.

Figura 32: Imagens de MEV para o fotoiniciador BAPO.

Figura 33: Imagens de MEV para o fotoiniciador TPO.

4.7. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As figuras 34, 35, 36 e 37 demonstram o comportamento de degradação térmica dos materiais impressos 3D. São apresentadas as curvas TGA e DTG nas quais pode ser observado uma pequena perda da massa inicial de aproximadamente 1.4%, na faixa de 25 – 200 °C, devido a presença de possíveis solventes remanescente do processo de obtenção dos monômeros utilizados, assim como a perda de água.

Segundo Achilias et. al. (2008), que estudou a degradação térmica dos monômeros BISGMA, TEGDMA, UDMA e BISEMA individualmente, é possível observar um comportamento bem característico na curva TGA e DTG devido a um aumento na flexibilidade ou um maior enrijecimento da cadeia inter cruzada formada, isso porque monômeros como o TEGDMA e UDMA possuem uma estrutura com maior mobilidade e possibilita a formação de ciclos internos na rede polimérica, enquanto o BISGMA é mais rígido e possui uma menor tendência a este processo de ciclização. Desta forma, a curva de degradação térmica do BISGMA apresenta uma única perda bem definida, enquanto para os dois monômeros mais flexíveis esta pode apresentar mais de um estágio, referente à perda destes anéis cíclicos e então responsável pelas primeiras perdas observadas, e as perdas subsequentes seriam atribuídas ao processo de despolimerização do material. Considerando esta breve discussão apresentada, pode-se inferir que o mesmo comportamento apresentado pelos monômeros individuais é esperado quando se trabalha com uma mistura dos mesmos (48).

A degradação térmica para as condições estudadas apresenta três etapas, determinadas pelos intervalos aproximados de temperatura de 215 a 385°C, 385 a 475°C e 475 a 605°C.

Para as condições estudadas com o fotoiniciador TPO, observa-se que o aumento da concentração de fotoiniciador leva a uma maior instabilidade térmica para o primeiro processo de degradação, já a segunda perda característica se desdobra em dois processos de degradação distintos, que podem ser revelados pela presença de dois picos na curva DTG no intervalo de temperatura entre 385 a 475°C.

Nas curvas de degradação térmica para os sistemas utilizando o BAPO como fotoiniciador, o comportamento observado é um pouco atípico, uma vez que para o

incremento da concentração de 1% para 2% é observado um ganho de estabilidade térmica, porém quando este mesmo aumento é realizado na presença do AUV, não é notado uma diferença significativa entre as curvas TGA e DTG para o processo entre as temperaturas de 215 a 385°C. Da mesma forma que foi descrito para o TPO, a segunda etapa de degradação térmica obtida para o BAPO se dá em dois processos como é possível observar dois picos para a curva de DTG entre as temperaturas de 385 a 475°C.

Figura 34: Curva TGA para as condições utilizando TPO como fotoiniciador.

Figura 35: Curva TGA para as condições utilizando BAPO como fotoiniciador.

Figura 36: Curva DTG para as condições utilizando TPO como fotoiniciador.

Figura 37: Curva DTG para as condições utilizando BAPO como fotoiniciador.

4.8. CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA

Alguns trabalhos, como por exemplo o de Ban et. al. (1990), reportam um pico exotérmico associado à polimerização de monômeros acrílicos quando submetidos a um aumento de temperatura gradual. Para o TEGDMA, este pico é bem pronunciado na faixa de 150 a 160°C, enquanto que para o UDMA o intervalo que ocorre a polimerização é um pouco acima, entre 170 e 190°C. Para o monômero BISGMA não foi observado um pico exotérmico que indicasse a polimerização via uma rota térmica (49).

Levando em conta estas observações e também o que foi reportado por Bannach et. al. (2015), foi explorado evidências de uma cura térmica para os corpos de prova, na qual o valor resultante da integral linear da área compreendida abaixo da curva DSC entre as temperaturas de 100 – 225°C (observa-se um pico exotérmico) poderiam ser correlacionadas com um possível índice de monômero residual presente na amostra. Por se tratar de uma mistura complexa, a faixa integrada é um pouco mais branda e pode-

se verificar que só está presente no primeiro ciclo de aquecimento, conforme observado na figura 38 e na tabela 07 com os resultados obtidos da análise de DSC (50).

Figura 38: Exemplo das curvas DSC obtidas para a amostra TPO 1%.

Tabela 07. Valor da integral linear (100 - 225°C) obtido do experimento de DSC.

Fotoiniciador e concentração	Valor da integral (J/g)
BAPO 1%	20.08
BAPO 1% + AUV	15.97
BAPO 2%	22.20
BAPO 2% + AUV	21.44
TPO 1%	12.21
TPO 1% + AUV	50.76
TPO 2%	18.54
TPO 2% + AUV	48.18

Analisando os dados apresentados é possível inferir que, para o fotoiniciador BAPO os valores da integral são muito próximos, evidenciando que nestas condições de concentração e presença ou não de um absorvedor UV o grau de monômero residual é praticamente igual. Além disso, pode-se extrapolar tal hipótese ao ponto de dizer que foi obtido um mesmo grau de conversão nas quatro condições apresentadas e, uma vez que, se tratavam de condições otimizadas, chega-se ao fato de que a otimização do processo está diretamente relacionada com o grau de conversão e também com o valor de monômero residual.

Para as condições utilizando TPO, nota-se um comportamento diferente, no qual os casos sem a presença de um bloqueador UV leva a um maior grau de conversão e, portanto, um menor valor na integral da curva DSC que se relaciona com o monômero residual, mas ainda assim, são obtidos valores muito próximos o que reforça a ideia de que o grau de conversão foi muito próximo também uma vez que a condição está otimizada. Ao adicionar o bloqueador UV, o valor da integral aumenta significativamente e, indiretamente, indica um maior valor de monômero residual, porém novamente em acordo com a questão do grau de conversão otimizado ser próximo, uma vez que os valores obtidos são de ordens muito semelhantes.

Como finalização desta discussão, cabe justificar o comportamento apresentado para os experimentos de DSC nos casos otimizados das melhores condições obtidas ao longo do projeto. Neste momento, faz-se necessário retomar parte da discussão já inserida no item 4.3. a respeito da sobreposição espectral. Nota-se que o fato do BAPO ter uma menor sobreposição espectral com o AUV em relação ao TPO e com uma maior sobreposição em relação ao LED utilizado na micro-fabricação, implica diretamente nos resultados aqui observados. Aquela região de absorção que se estende para maiores comprimentos de onda apresentada no espectro do BAPO na figura 17 garante um rendimento da polimerização independentemente da adição ou não do bloqueador UV, enquanto que o TPO, por apresentar uma cauda mais restrita sofre grande influência do AUV e perda de rendimento na polimerização.

5. CONCLUSÕES

Ao final da elaboração dos resultados para este trabalho, é possível concluir que:

A adição de um bloqueador UV contribui positivamente para a resolução da peça impressa 3D, apesar de prejudicar a conversão e também a dureza do material. O ganho observado é válido, uma vez que o nível de detalhamento das peças na presença do AUV foi aumentado. Vale destacar a maior contribuição no ganho para o fotoiniciador TPO, uma vez que este apresenta maior sobreposição espectral com o absorvedor UV utilizado.

Além da adição do AUV para obtenção de um ganho na resolução, é possível observar que o fotoiniciador BAPO tem uma melhor contribuição para esta propriedade, devido a sua coloração amarelada. Deve ser levado em conta que para a aplicação estética em próteses, por exemplo, tal coloração é indesejada e este é um ponto de futuro trabalho em que se pode investir em pesquisa e desenvolvimento de novos sistemas iniciadores ou compostos bloqueadores UV que confirmem total transparência para o material final. Ainda sobre os fotoiniciadores, foi observado um ganho de resolução e qualidade com o aumento da concentração de fotoiniciador, tal comportamento não é evidenciado pela lei cinética de fotopolimerização, mas uma vez presente em maiores quantidades, o próprio fotoiniciador age como um bloqueador em uma camada previamente curada.

Os experimentos de FT-IR e PCA se mostraram eficazes para o estudo da cinética de fotopolimerização, corroborando com resultados em intervalos de curto tempo, mas apenas o PCA se mostra sensível o suficiente quando deseja-se extrapolar o tempo de reação e observar o comportamento ao final de um alto tempo de exposição a uma fonte de radiação.

Imagens de MEV foram obtidas com sucesso para demonstrar a contribuição do AUV e também o ganho em qualidade em função do tipo/quantidade de fotoiniciador, sendo possível inclusive observar a uniformidade na formação das camadas de 50µm pré-determinadas no setup do equipamento. Um ponto aqui evidenciado seria a possibilidade de um equipamento com maior flexibilidade de setup, onde fosse possível alterar a

potência do LED em função da definição desejada, em que a cura indireta poderia ser minimizada.

Os dados de DSC evidenciam que a otimização das condições realizada leva a um grau de conversão muito próximo e, conseqüentemente, uma taxa de monômero residual também próxima para uma determinada situação comparável. Dessa forma, adiciona-se a hipótese que para a obtenção de uma peça impressa 3D deve-se ter um estudo de qual o grau de conversão otimizado para tal condição.

Como sugestão para continuidade do tema, pode-se investigar um modelo cinético no qual seja possível prever a partir de experimentos de grau de conversão qual a condição otimizada e então a correlação com o tempo otimizado de exposição por camada micro fabricada.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ligon-Auer SC, Schwentenwein M, Gorsche C, Stampfl J, Liska R. Toughening of photo-curable polymer networks: A review. *Polymer Chemistry*. 2016;7(2):257-86.
2. Mitra SB, Wu D, Holmes BN. An application of nanotechnology in advanced dental materials. *Journal of the American Dental Association*. 2003;134(10):1382-90.
3. Yap AUJ, Shah KC, Chew CL. Marginal gap formation of composites in dentine: Effect of water storage. *Journal of Oral Rehabilitation*. 2003;30(3):236-42.
4. Yap AUJ, Tan CH, Chung SM. Wear behavior of new composite restoratives. *Operative Dentistry*. 2004;29(3):269-74.
5. Camacho DP, Svidzinski TIE, Furlaneto MC, Lopes MB, Corrêa GdO. Resinas Acrílicas de Uso Odontológico à base de Polimetilmetacrilato. *Brazilian Journal of Surgery and Clinical Research*. 2014;6(3):63 - 72.
6. Paffenbarger GC, Nelsen RJ, Sweeney WT. Direct and Indirect Filling Resins - A review of some physical and chemical properties. *Journal of the American Dental Association*. 1953;47(5):516-24.
7. Knock FE, Glenn JF. Dental material and method. Google Patents; 1951.
8. Lee K-R. Characteristics of ethoxylated-BisGMA as base resin of restorative composite. *International Journal of Material Science*. 2014;4(4):119 - 23.
9. Rosen IGD. *Additive Manufacturing Technologies 3D Printing, Rapid Prototyping and Direct Digital Manufacturing*. Second edition ed: Springer; 2015.
10. Gao W, Zhang Y, Ramanujan D, Ramani K, Chen Y, Williams CB, et al. The status, challenges, and future of additive manufacturing in engineering. *Computer-Aided Design*. 2015;69(Supplement C):65-89.
11. ASTM. ASTM F2792-12a, Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies. 2012.
12. Ghosh S. 3D Printing Methods – Powder Bed Fusion. Available from: <https://mechguru.com/how-products-are-made/7-important-3d-printing-technologies-you-must-know/attachment/powder-bed-fusion/>.
13. Make Sa. Available from: <https://scanandmake.com/additive-manufacturing>.
14. 3D OG. Available from: <http://www.og3dprinting.com/fdm/>.
15. Stansbury JW, Idacavage MJ. 3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities. *Dental Materials*. 2016;32(1):54-64.
16. Berman B. 3-D printing: The new industrial revolution. *Business Horizons*. 2012;55(2):155-62.
17. Manyika J, Chui M, Bughin J, Dobbs R, Bisson P, Marrs A. *Disruptive technologies: Advances that will transform life, business, and the global economy*. McKinsey Global Institute, 2013.
18. Chia HN, Wu BM. Recent advances in 3D printing of biomaterials. *Journal of Biological Engineering*. 2015;9(1).
19. Pandey R. *Photopolymers in 3D printing applications*: Arcada; 2014.
20. Andrzejewska E. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. *Progress in Polymer Science (Oxford)*. 2001;26(4):605-65.
21. Neumann MG, Rodrigues MR. Fotopolimerização: Princípios e Métodos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2003;13(4):10.
22. Fouassier JP, Allonas X, Burget D. Photopolymerization reactions under visible lights: Principle, mechanisms and examples of applications. *Progress in Organic Coatings*. 2003;47(1):16-36.
23. Standardization IOF. ISO 4049:1988 (2.). *Dentistry - resin based filling materials*. 1988.
24. Lee JH, Prud'homme RK, Aksay IA. Cure depth in photopolymerization: Experiments and theory. *Journal of Materials Research*. 2001;16(12):3536-44. Epub 2011/01/01.

25. Flury S, Hayoz S, Peutzfeldt A, Hüsler J, Lussi A. Depth of cure of resin composites: Is the ISO 4049 method suitable for bulk fill materials? *Dental Materials*. 2012;28(5):521-8.
26. Choi JW, Wicker RB, Cho SH, Ha CS, Lee SH. Cure depth control for complex 3D microstructure fabrication in dynamic mask projection microstereolithography. *Rapid Prototyping Journal*. 2009;15(1):59-70.
27. Vitale A, Cabral JT. Frontal Conversion and Uniformity in 3D Printing by Photopolymerisation. *Materials*. 2016;9(9).
28. Zabti MM. Effects of Light Absorber on Micro Stereolithography Parts: University of Birmingham; 2012.
29. Qaderi K. Polyethylene glycol diacrylate (PEGDA) resin development for 3D-printed microfluidic devices: Brigham Young University; 215.
30. Salgado VE, Borba MM, Cavalcante LM, de Moraes RR, Schneider LF. Effect of Photoinitiator Combinations on Hardness, Depth of Cure, and Color of Model Resin Composites. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*. 2015;27:S41-S8.
31. Bail R, Hong JY, Chin BD. Effect of a red-shifted benzotriazole UV absorber on curing depth and kinetics in visible light initiated photopolymer resins for 3D printing. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2016;38:141-5.
32. Kotz F, Arnold K, Bauer W, Schild D, Keller N, Sachsenheimer K, et al. Three-dimensional printing of transparent fused silica glass. *Nature*. 2017;544:337.
33. Han Y, Yeo CCJ, Chen D, Wang F, Chong Y, Li X, et al. Nanowire enhanced dimensional accuracy in acrylate resin-based 3D printing. *New Journal of Chemistry*. 2017;41(16):8407-12.
34. Invernizzi M, Natale G, Levi M, Turri S, Griffini G. UV-Assisted 3D Printing of Glass and Carbon Fiber-Reinforced Dual-Cure Polymer Composites. *Materials*. 2016;9(7).
35. Pinto LFA, Rigoli IC, Neumann MG, Cavaleiro CCS. Curing, monomer leaching and water sorption of TEGDMA/BisGMA photopolymerized copolymers. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2013;24:595-600.
36. Thorat S, Patra N, Ruffilli R, Diaspro A, Salerno M. Preparation and characterization of a BisGMA-resin dental restorative composites with glass, silica and titania fillers. *Dental Materials Journal*. 2012;31(4):635-44.
37. Park YJ, Chae KH, Rawls HR. Development of a new photoinitiation system for dental light-cure composite resins. *Dental Materials*. 1999;15(2):120-7.
38. Escripção RA. Síntese e fotoatividade de macroiniciadores baseados em tióxantona - estudo mecanístico e aplicações: Universidade de São Paulo; 2011.
39. Yuan S, Liu F, He J. Preparation and Characterization of Low Polymerization Shrinkage and Bis-GMA-Free Dental Resin System. *Advances in Polymer Technology*. 2015;34(3):n/a-n/a.
40. Terrin MM. Efeito da concentração de argilas nas propriedades termomecânicas de uma resina dentária modelo: Universidade de São Paulo; 2013.
41. Wei J, Liu F. Novel Highly Efficient Macrophotoinitiator Comprising Benzophenone, Coinitiator Amine, and Thio Moieties for Photopolymerization. *Macromolecules*. 2009;42(15):5486-91.
42. Wang Y, Jiang X, Yin J. Novel polymeric photoinitiators comprising of side-chain benzophenone and coinitiator amine: Photochemical and photopolymerization behaviors. *European Polymer Journal*. 2009;45(2):437-47.
43. ASTM. ASTM D2240. Standard Test Method for Rubber Property – Durometer Hardness. 2015.
44. Wendlandt WW. Thermal Analysis. Third Edition ed1986.
45. Dickens SH, Stansbury JW, Choi KM, Floyd CJE. Photopolymerization kinetics of methacrylate dental resins. *Macromolecules*. 2003;36(16):6043-53.
46. Fantino E, Chiappone A, Calignano F, Fontana M, Pirri F, Roppolo I. In Situ Thermal Generation of Silver Nanoparticles in 3D Printed Polymeric Structures. *Materials*. 2016;9(7).

47. Ferracane JL. Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. *Dental Materials*. 1985;1(1):11-4.
48. Achilias DS, Karabela MM, Sideridou ID. Thermal degradation of light-cured dimethacrylate resins. Part I. Isoconversional kinetic analysis. *Thermochimica Acta*. 2008;472(1-2):74-83.
49. Ban S, Takahashi Y, Tanase H, Hasegawa J. Heat Curing Behavior of Light-cured Composite Resins Investigated by Dynamic Differential Scanning Calorimetry. *Dental Materials Journal*. 1990;9(2):153-62,228.
50. Bannach G, Cavaleiro CCS, Calixto L, Cavaleiro ÉTG. Thermoanalytical study of monomers: BisGMA, BisEMA, TEGDMA, UDMA. *Brazilian Journal of Thermal Analysis*. 2015;4(1-2).