

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

ANA CAROLINE BATISTA PIRES

Desenvolvimento de suspensão fotossensível de vidro soda-cal-sílica para impressão
3D por processamento digital de luz (DLP)

São Carlos
2022

ANA CAROLINE BATISTA PIRES

Desenvolvimento de suspensão fotossensível de vidro soda-cal-sílica para impressão
3D por processamento digital de luz (DLP)

Versão Corrigida

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira

São Carlos

2022

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.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP
com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

P667d Pires, Ana Caroline Batista
Desenvolvimento de suspensão fotossensível de
vidro soda-cal-silica para impressão 3D por
processamento digital de luz (DLP) / Ana Caroline
Batista Pires; orientador Eduardo Bellini
Ferreira. São Carlos, 2022.

Dissertação (Mestrado) - Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e
Área de Concentração em Desenvolvimento,
Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de
Engenharia de São Carlos da Universidade de São
Paulo, 2022.

1. Manufatura Aditiva. 2. Impressão 3D. 3.
Processamento Digital de Luz. 4. Vidro Soda-Cal-
Sílica. 5. Vidro de Janela. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Engenheira **ANA CAROLINE BATISTA PIRES**.

Título da dissertação: "Desenvolvimento de suspensão fotossensível de vidro soda-cal-silica para impressão 3D por processamento digital de luz (DLP)".

Data da defesa: 27/10/2022.

Comissão Julgadora	Resultado
Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira (Orientador) (Escola de Engenharia de São Carlos/EESC-USP)	<u>APROVADA</u>
Prof. Dr. Murilo Camuri Crovace (Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)	<u>APROVADA</u>
Prof. Associado Rafael Giuliano Pileggi (Escola Politécnica/EP-USP)	<u>APROVADA</u>

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais:

Prof. Associado **Rafael Salomão**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**

DEDICATÓRIA

Dedico essa dissertação aos meus pais,
Sônia e Renato (*in memoriam*), e amigos
que sempre me apoiaram e incentivaram
a ir além e conquistar meus sonhos!

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente ao Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira por, em primeiro lugar, ter aceitado ser meu orientador nesta empreitada e confiado em mim e no meu potencial. Toda a ajuda e conhecimento foi de extrema e essencial importância no desenvolvimento pessoal, profissional e acadêmico.

Ao meu amigo, Ítalo Leite de Camargo, por toda sua contribuição e ajuda, além de me emprestar e ensinar a operar sua impressora 3D, o que permitiu que esta pesquisa fosse realizada com sucesso.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo fomento com a bolsa de mestrado no Programa de Excelência Acadêmica (PROEX) N° do Processo: 88887.499467/2020-00.

Ao CeRTEV (Center for Research, Technology and Education in Vitreous Materials) pelo suporte financeiro concedido através do projeto FAPESP/CEPID N° do Processo 2013/07793-6. E ao LaMaV (Laboratório de Materiais Vítreos), do DEMa/UFSCar, Prof. Oscar Peitl e Ricardo Lancelotti, que me auxiliaram com alguns ensaios.

Aos funcionários, técnicos e docentes do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP), especialmente ao Sr. João, técnico da Área de Materiais Cerâmicos.

Ao meu grupo de pesquisa, GEMaV, e aos colegas de laboratório, Guilherme Macena e Vivian Cesarino, pelo apoio.

Às minhas amigas, Cris e Ana, pelo companheirismo, amizade, conversas, passeios, tornando a rotina menos pesada e estressante, e por compartilharem comigo experiências incríveis.

À minha família, em particular à minha mãe, por todo o suporte e conselhos ao longo dessa jornada, que não foi fácil, nunca é, mas sem vocês tudo seria muito mais árduo. E ao meu melhor amigo, Fernando, que esteve presente em muitos momentos importantes, tal como este.

A todos que de alguma forma contribuíram para o andamento deste projeto de pesquisa.

Por fim, mas não menos importante, agradeço à Deus pela oportunidade única de vivenciar o mestrado, uma experiência desafiadora e muito enriquecedora, um período de enorme crescimento pessoal, profissional e acadêmico.

RESUMO

PIRES, A. C. B. **Desenvolvimento de suspensão fotossensível de vidro soda-cal-sílica para impressão 3D por processamento digital de luz (DLP)**. 2022. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022.

Apesar dos mais de 30 anos de desenvolvimento das técnicas de manufatura aditiva, que consiste na adição sucessiva de material, camada por camada, para fabricar peças a partir de um modelo digital, o uso de vidros como matéria-prima é recente. As primeiras pesquisas surgiram em 2010 e progrediram buscando viabilidade técnica em aplicações avançadas, principalmente ópticas, microfluídicas e biomédicas, com destaque para a produção de scaffolds de biovidros e vitrocerâmicas bioativas. O interesse em vidros nessas aplicações se deve fortemente a suas excelentes propriedades, que são ajustáveis em função da composição química. As técnicas de estereolitografia (SLA) e processamento digital de luz (DLP) têm se mostrado bastante promissoras na fabricação de peças de vidro geometricamente complexas e com alta resolução e qualidade superficial. No entanto, elas ainda são limitadas à algumas poucas composições, visto que a maioria dos trabalhos publicado se basearam no uso de nanopartículas de sílica vítrea dispersas em resinas fotossensíveis. Assim, este trabalho tem por objetivo expandir o rol de matérias-primas para manufatura aditiva utilizando partículas de vidro soda-cal-sílica. Para isto, foi desenvolvida uma suspensão fotossensível de vidro soda-cal-sílica com características reológicas adequadas ao processamento digital de luz (DLP). Partículas oriundas da moagem de um vidro de janela comercial foram dispersas em uma mistura de monômero (PEGDA 250), fotoiniciador (PPO) e dispersante. De acordo com os testes reológicos, o dispersante BYK-2001 se destacou, resultando em uma suspensão com 40% em volume de sólidos, estável, dispersa e de baixa viscosidade (0,13 Pa.s na taxa de cisalhamento de 30 s^{-1}). Peças altamente complexas, que dificilmente seriam obtidas por métodos tradicionais de fabricação, foram impressas com sucesso em uma impressora 3D DLP comercial. Tratamentos térmicos de queima de ligante e sinterização até $650 \text{ }^\circ\text{C}$, seguindo um protocolo de queima com base em análises termogravimétricas, resultaram em peças com até 91,6% de densificação e retração volumétrica de aproximadamente 57% após 40 h. Porém, as peças resultantes apresentaram coloração escura pela queima parcial do ligante, tornando necessário ajustar o procedimento para se obter peças de vidro translúcidas ou transparentes.

Palavras-chave: Manufatura Aditiva. Impressão 3D. Processamento Digital de Luz. Vidro Soda-Cal-Sílica. Vidro de Janela.

ABSTRACT

PIRES, A. C. B. **Development of photosensitive soda-lime-silica glass suspension for 3D printing by digital light processing (DLP)**. 2022. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2022.

Despite over 30 years of development of additive manufacturing techniques, which consists of successively adding material, layer by layer, to manufacture parts from a digital model, the use of glass as a raw material is recent. The first research appeared in 2010 and progressed, seeking to explore its technical feasibility in advanced applications, mainly optics, microfluidics and biomedical, emphasizing the production of bioactive glass and glass-ceramics scaffolds. The interest in glasses in these applications is firmly due to their excellent properties, which are adjustable depending on the chemical composition. Stereolithography (SLA) and digital light processing (DLP) techniques have shown to be very promising in manufacturing geometrically complex glass pieces with high resolution and surface quality. However, they are still limited to a few compositions since most published works were based on glassy silica nanoparticles dispersed in photosensitive resins. Thus, this work aims to expand the list of raw materials for additive manufacturing using soda-lime-silica glass particles. For this, a photosensitive suspension of soda-lime-silica glass with rheological characteristics suitable for digital light processing (DLP) was developed. Commercial window glass powder was obtained by grinding and dispersed in a mixture of monomer (PEGDA 250), photoinitiator (PPO) and dispersant. According to rheological tests, the BYK-2001 dispersant stood out, resulting in a stable, dispersed and low-viscous suspension (0.13 Pa.s at a shear rate of 30 s^{-1}) of 40 vol% solid loading. Highly complex elements, hard to obtain by traditional manufacturing methods, were successfully printed on a commercial DLP 3D printer. Heat treatments for debinding and sintering up to $650 \text{ }^\circ\text{C}$, following a firing protocol based on thermogravimetric analysis, resulted in relatively dense products, reaching 91.6% densification, and volumetric shrinkage of approximately 57% after 40 h. However, the resulting pieces showed a dark color due to partial thermal debinding, making it necessary to adjust the procedure to obtain translucent or transparent pieces of glass.

Keywords: Additive Manufacturing. 3D Printing. Digital Light Processing. Soda-Lime-Silica Glass. Window Glass.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Peças de vidro impressas por 3DP: à esquerda, uma peça produzida com fritas de vidro e, à direita, utilizando partículas de vidro reciclado.....	24
Figura 2: Peças de vidro impressas por extrusão: à esquerda com partículas de 700 nm e à direita com partículas de 50 μm	25
Figura 3: Peça de sílica vítrea com gradiente composicional. No centro, região colorida dopada com ouro.	27
Figura 4: Peças de sílica vítrea obtidas por estereolitografia.	28
Figura 5: Representação esquemática do sistema de estereolitografia tipo top-down.	29
Figura 6: Peças de sílica vítrea dopadas com íons terras-raras transparentes e fotoluminescentes. a) Eu^{+3} ; b) Tb^{+3} ; c) Ce^{+3} ; d-f) respectivas peças sob iluminação com luz UV de 254 nm.	29
Figura 7: Peças de sílica vítrea obtidas a partir da impressão 3D por DLP de um precursor. .	30
Figura 8: Peças de sílica vítrea obtidas através da polimerização por dois fótons.....	31
Figura 9: Peça de vidro de sílica-titânia com gradiente de índice de refração.	32
Figura 10: Peças com geometrias diferentes e coluna de vidro fabricadas pela impressão 3D de vidro soda-cal-sílica fundido.	33
Figura 11: Processos de fusão seletiva a laser de leito de pó e alimentação por filamento.	34
Figura 12: Scaffold translúcido produzido com vidro LCD por processamento digital de luz.	35
Figura 13: Enxerto ósseo usando scaffold produzido sob medida com o biovidro 45S5 por processamento digital de luz.....	36
Figura 14: Scaffolds para aplicações na engenharia de tecidos ósseos.	37
Figura 15: Representação esquemática do processo de estereolitografia.....	39
Figura 16: Representação esquemática do processo DLP bottom-up.	40
Figura 17: Representação esquemática do processo DLP tipo top-down.	40
Figura 18: Comportamento reológico das suspensões em função da taxa de cisalhamento. ...	44
Figura 19: Mecanismos de estabilização.	47
Figura 20: Placa de vidro de janela	58
Figura 21: Fragmentos da placa obtidos após choque térmico e britagem manual.	60
Figura 22: Moinho de discos de zircônia, Pulverisette 13.....	61
Figura 23: À esquerda, jarro e esferas de alumina usados na moagem à úmido e à direita o	

jarro preenchido com a mistura de pó de vidro e álcool isopropílico.....	61
Figura 24: Analisador de partículas por difração à laser.	62
Figura 25: Aparato para medição da densidade pelo Princípio de Arquimedes	63
Figura 26: Preparação da suspensão. a) mistura do monômero com o dispersante; b) adição do pó de vidro; e c) suspensão homogênea.....	64
Figura 27: Suporte e tubos falcon graduados usados no teste de sedimentação simples.....	65
Figura 28: Impressora 3D DLP comercial, Creality LD 002H.	66
Figura 29: Distribuição do tamanho de partícula ao longo do processo de moagem	69
Figura 30: Curva da viscosidade em função da taxa de cisalhamento. a) Para diferentes dispersantes; b) para BYK-111, BYK-2001 e BYK-2155.....	70
Figura 31: Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento.....	72
Figura 32: Teste de sedimentação simples após 30 dias.....	73
Figura 33: Efeito do dispersante sobre a reologia de suspensões com 40% em volume de sólidos. a) Viscosidade em diferentes concentrações de BYK-2001; b) viscosidade para 3% em peso de BYK-2001.....	74
Figura 34: Influência da carga sólida em suspensões com 3% em peso de BYK-2001 em 30 s^{-1} . a) Até 50% em volume de sólidos e b) até a fração volumétrica máxima ($\phi_m = 0,63$).	75
Figura 35: Peças impressas em impressora 3D DLP comercial.....	76
Figura 36: Curvas termogravimétricas da suspensão contendo partículas sólidas e do monômero puro.....	78
Figura 37: Protocolo de queima inicial	79
Figura 38: Protocolos de queima à $650 \text{ }^\circ\text{C}$ para diferentes tempos de tratamento térmico.	79
Figura 39: Peças impressas submetidas à diferentes tratamentos térmicos.	80
Figura 40: Protocolo de queima até $800 \text{ }^\circ\text{C}$	82
Figura 41: Peças de vidro impressas tratadas termicamente à $800 \text{ }^\circ\text{C}$	82
Figura 42: Densidade aparente das peças após tratamento térmico.....	84
Figura 43: Porosidade aparente das peças após tratamento térmico.	84
Figura 44: Retração volumétrica das peças após tratamento térmico.....	85
Figura 45: Padrões de difração de raios X de peças impressas em 3D e tratadas termicamente a $650 \text{ }^\circ\text{C}$ e $800 \text{ }^\circ\text{C}$	86
Figura 46: Padrão de difração de raios X de uma amostra prensada e outra impressa tratadas termicamente a $800 \text{ }^\circ\text{C}$	87

LISTA DE FIGURAS SUPLEMENTARES

Figura S1: Curva da viscosidade do polietilenoglicol diacrilato, M_w 250 g/mol, medida com o viscosímetro rotacional (DV2T Extra, Brookfield, Canadá).....	99
Figura S2: Amostras moldadas após tratamento térmico à 900 °C.	100
Figura S3: Rampas de aquecimento para diferentes condições de tratamento.....	101
Figura S4: Amostras sob tratamento térmico à 700 °C em diferentes taxas de aquecimento. a) 5 °C/min; b) 0,5 °C/min.....	101
Figura S5: Amostras tratadas termicamente à 650 °C com diferentes taxas de aquecimento. a) 0,5 °C/min; b) 5,0 °C/min.....	102
Figura S6: Amostras após tratamento térmico à 650 °C com 120 min de patamar isotérmico	103
Figura S7: Rampa de aquecimento otimizada.	104
Figura S8: Amostras após tratamento térmico. a) à 650 °C; b) à 583 °C.....	104
Figura S9: Amostra tratada termicamente à 650 °C após dissolução em acetona.....	105
Figura S10: Micrografias da amostra tratada à 600 °C. a) superfície de fratura analisada; b) imagem ampliada.....	106
Figura S11: Micrografias da amostra tratada à 650 °C sem dissolução em acetona. a) superfície analisada; b) ampliação da região destacada em vermelho.	107
Figura S12: Micrografias da amostra tratada à 650 °C com dissolução em acetona. a) superfície de fratura sob análise; b) imagem ampliada.	108
Figura S13: Amostra impressa após tratamento térmico à 600 °C. a) superfície de fratura analisada; b) imagem ampliada.	109
Figura S14: Amostra impressa após tratamento térmico à 650 °C por 21 h. a) superfície de fratura analisada; b) imagem ampliada da região destacada em vermelho.	109
Figura S15: Amostra impressa após tratamento térmico à 650 °C por 31 h. a) superfície de fratura analisada; b) imagem ampliada da região destacada em vermelho.	110
Figura S16: Amostra impressa após tratamento térmico à 650 °C por 41 h. a) superfície de fratura analisada; b) imagem ampliada da região destacada em vermelho	110
Figura S17: Amostra impressa tratada termicamente à 800 °C.....	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características químicas e densidades do monômero, fotoiniciador e dispersantes. 58

Tabela 2: Distribuição do tamanho de partículas do pó de vidro soda-cal moído. 70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SLA	Estereolitografia
DIW	Direct ink writing
DLP	Processamento digital de luz
3DP	Impressão 3D por jateamento de ligante
FDM	Moldagem por fusão e deposição
SLS	Sinterização seletiva à laser
TPP	Polimerização por dois fótons
DMDs	Dispositivos digitais de microespelhos
LCDs	Telas de cristal líquido
UV	Ultravioleta
PEGDA 250	Polietilenoglicol diacrilato (M_n 250 g/mol)
PPO	Óxido fenilbis (2,4,6 – trimetilbenzoil) fosfino
HEMA	2-Hidroxietil metacrilato
HBA	4-Hidroxibutil acrilato
TEGDA	Tetraetilenoglicol diacrilato
TMPTA	Trimetilolpropano triacrilato
ATG	Análise termogravimétrica
DRX	Difração de raios X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
T _g	Temperatura de transição vítrea

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	21
2.	REVISÃO TEÓRICA FUNDAMENTAL.....	24
2.1.	Manufatura Aditiva de Vidros	24
2.2.	Fotopolimerização em cuba	38
2.2.1.	Reologia de suspensões fotossensíveis	41
2.2.2.	Tratamento térmico	51
3.	OBJETIVOS	56
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	57
4.1.	Matérias-primas	57
4.2.	Preparação da suspensão fotossensível de vidro soda-cal-sílica.....	59
4.2.1.	Obtenção e caracterização do pó.....	59
4.2.2.	Preparação da suspensão fotossensível	63
4.2.3.	Caracterização da suspensão fotossensível	64
4.3.	Impressão 3D das peças de vidro.....	66
4.4.	Tratamento térmico	67
4.5.	Caracterização das peças de vidro sinterizadas.....	68
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	69
5.2.	Caracterização do pó moído.....	69
5.3.	Comportamento Reológico	70
5.3.2.	Influência dos diferentes dispersantes.....	70
5.3.3.	Influência da concentração de dispersante.....	73
5.3.4.	Influência da carga sólida.....	74
5.4.	Peças impressas.....	76
5.5.	Tratamento térmico	77
5.6.	Caracterização das peças.....	83
6.	CONCLUSÕES	88

7. TRABALHOS FUTUROS	89
REFERÊNCIAS.....	91
APÊNDICE A – Comportamento reológico do monômero	99
APÊNDICE B – Estudo preliminar do tratamento térmico	100
APÊNDICE C – Resultados da microscopia eletrônica de varredura	106

1. INTRODUÇÃO

A manufatura aditiva, popularmente conhecida como impressão 3D, tem se tornado um método de fabricação cada vez mais importante e baseia-se na adição sucessiva de material, camada por camada, tomando como base um modelo digital tridimensional do objeto a ser fabricado. Esta tecnologia permite que peças personalizadas e com geometrias complexas, as quais dificilmente seriam obtidas por métodos convencionais, sejam produzidas de forma mais fácil, rápida e sem a necessidade de moldes [1,2]. O primeiro sistema comercialmente disponível, denominado como estereolitografia (SLA, da sigla em inglês), foi desenvolvido e patenteado em meados da década 80 por Charles Hull e, ainda hoje, é considerado o precursor da tecnologia [1–3]. A manufatura aditiva, em um primeiro momento, foi aplicada exclusivamente à prototipagem rápida a fim de otimizar o projeto de fabricação de produtos antes de chegarem ao mercado. No entanto, os progressos alcançados ao longo dos anos permitiu que ela pudesse ser utilizada como um método de fabricação em inúmeros setores da economia, como por exemplo, o industrial, acadêmico, médico/odontológico e de bens de consumo [1,4,5]. As diversas técnicas de manufatura aditiva que surgiram desde a criação da SLA passaram a ser agrupadas em sete categorias definidas pela norma internacional ISO/ASTM 52900:2015, sendo elas: jateamento de ligante, deposição por energia direcionada, extrusão de material, jateamento de material, fusão de leito de pó, laminação de chapas e fotopolimerização em cuba [5].

Desde sua origem, a manufatura aditiva foi difundida e empregada principalmente no processamento de polímeros, pouco tempo depois se estendeu aos materiais metálicos [6] e, em meados dos anos de 1990, passou a ser utilizada com materiais cerâmicos [7-12]. As cerâmicas ainda hoje estão sob os holofotes do desenvolvimento da técnica [13]. O desenvolvimento de novos materiais e processos têm avançado, e a manufatura aditiva de vidros vem sendo explorada nos últimos 11 anos em aplicações ópticas, microfluídicas e decorativas [14], bem como na engenharia de tecidos [15–20]. Dentre as técnicas empregadas no processamento de vidros, pode-se destacar o *direct ink writing* (DIW) [16–19]; processamento digital de luz (DLP, da sigla em inglês) [15,20,21]; estereolitografia (SLA) [22,23]; impressão 3D por jateamento de ligante (3DP, da sigla em inglês) [24,25]; modelagem por fusão e deposição (FDM, da sigla em inglês) [26–28]; sinterização seletiva a laser (SLS, da sigla em inglês) [29–31] e, mais recentemente, polimerização por dois fótons (TPP, da sigla em inglês) [32]. Os vidros podem alcançar excelentes propriedades, influenciadas por sua composição química. Embora existam inúmeras formulações de materiais vítreos, poucas foram utilizadas como matéria-

prima na manufatura aditiva, com destaque aos vidros bioativos 45S5 [15,16,33], 93-13 [18,34] e biossilicato [19,35]; vitrocerâmicas do sistema $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ [20,36,37]; vidros silicatos como a sílica vítrea [22,23,29,32,38–40], o vidro soda-cal [26,30,31,41,42] e o borossilicato [43,44]; e o vidro calcogeneto de sulfeto de arsênio [45]. De longe, a sílica vítrea foi o vidro comercial mais estudado, principalmente em aplicações ópticas, devido às suas propriedades excepcionais, como baixo coeficiente de expansão térmica; alta resistência térmica e química; e alta transparência óptica uma ampla faixa [46], no entanto, por seu alto custo de fabricação e temperatura de fusão elevada, é limitada a aplicações específicas de alto desempenho [47].

Dessa forma, visando ampliar a disponibilidade de matérias-primas para manufatura aditiva, este trabalho tem por objetivo principal desenvolver uma suspensão fotossensível de vidro soda-cal-sílica comercial de baixo custo, bastante popular e passível de reciclagem, a partir da moagem de um vidro de janela. A reologia da suspensão foi adequada para a impressão 3D em um equipamento comercial de processamento digital de luz. Em comparação com as demais técnicas de manufatura aditiva disponíveis para vidros, aquelas baseadas na fotopolimerização, como o processamento digital de luz e a estereolitografia, são consideradas as mais promissoras para a fabricação de peças pequenas (de algumas dezenas de milímetros) e complexas, com excelente qualidade superficial, alta resolução e precisão dimensional [14,21–23,38,39,48,49]. Dentre DLP e SLA, o processamento digital de luz fornece uma qualidade superficial e precisão dimensional superiores à SLA, além do processo de fabricação ser mais rápido, já que camadas inteiras são expostas à radiação de uma só vez [14]. Por conta dessas características particulares, a técnica de processamento digital de luz foi selecionada como objeto de estudo desta pesquisa, motivada ainda pela ausência de trabalhos anteriores explorando a conformação de vidros em pó em baixas temperaturas, com vidro soda-cal-sílica, tendo como objetivo preencher esta lacuna na literatura. Para isto, as suspensões utilizadas nesta técnica devem satisfazer alguns requisitos de processamento, como alta carga sólida e baixa viscosidade [50].

Dessa forma, neste trabalho, buscou-se avaliar o comportamento reológico e a estabilidade de suspensões de vidro de janela para diferentes dispersantes, assim como o efeito da concentração de dispersante e de sólidos sobre sua reologia. A análise termogravimétrica de amostras impressas curadas, contendo o monômero sozinho ou misturado às partículas de vidro, foi realizada para acompanhar a degradação térmica do polímero e, assim, projetar um protocolo de queima adequado. Testes de sinterização foram realizados para mapear a temperatura de sinterização ideal e otimizar o tratamento térmico. Por fim, as amostras foram

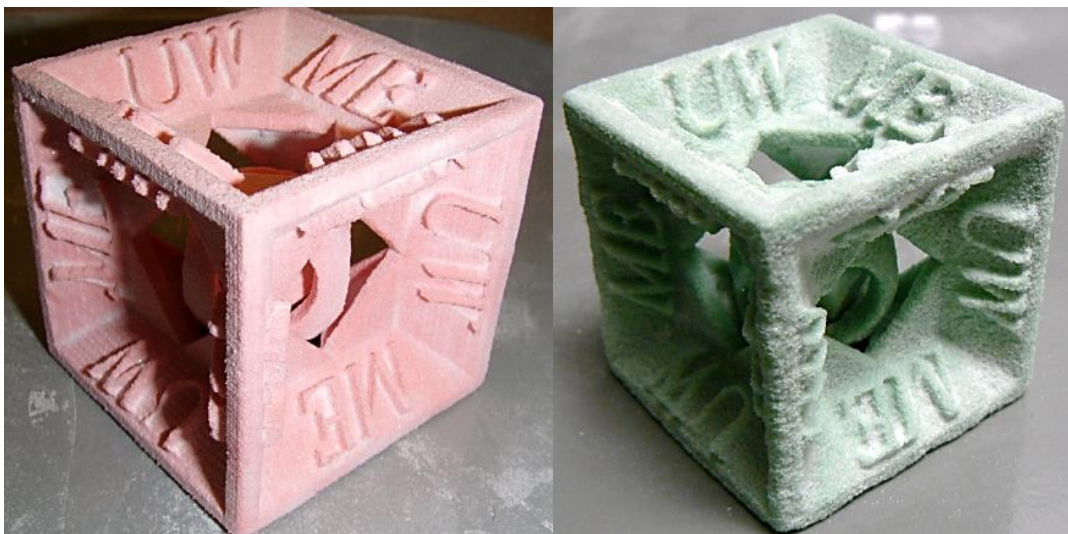
caracterizadas através da medição da densidade pelo princípio de Arquimedes, determinação da retração volumétrica e por difração de raios X. Com isso, pretende-se demonstrar a viabilidade técnica de se produzir peças de vidro soda-cal-sílica, usando partículas de um vidro de janela comercial, por impressão 3D em um equipamento já disponível no mercado.

2. REVISÃO TEÓRICA FUNDAMENTAL

2.1. Manufatura Aditiva de Vidros

Comparada às demais classes de materiais, como polímeros, metais e cerâmicas, o desenvolvimento da tecnologia de manufatura aditiva aplicada a vidros é recente, com enorme intensificação ao longo dos últimos cinco anos. No início dos anos 2000, a técnica de sinterização seletiva a laser (SLS) foi reportada para o processamento de vidro borossilicato, visando ampliar a disponibilidade de matérias-primas pelo ajuste dos parâmetros de impressão e viabilizar a fabricação de peças de vidro para filtros e sensores [43]. No entanto, o interesse no uso de vidros como matéria-prima para manufatura aditiva começou a crescer somente a partir de 2010. Um dos primeiros trabalhos publicados, em 2011, investigou a viabilidade da impressão 3D por jateamento de ligante sobre leito de pó (3DP) no processamento de fritas de vidro e partículas de vidro reciclado [24], adaptando um sistema de impressão para materiais cerâmicos [51]. Os mesmos ligantes orgânicos em pó utilizados anteriormente, a saber, maltodextrina e açúcar, foram misturados ao vidro e o líquido ativador do ligante, composto por água destilada, álcool e corante alimentício, foi depositado na forma de gotas sobre o leito de pó. Através do ajuste das proporções de vidro e ligante, foi possível aumentar a resolução das peças impressas, permitindo a fabricação desde peças cúbicas simples, até peças de maior complexidade, apresentadas na Figura 1.

Figura 1: Peças de vidro impressas por 3DP: à esquerda, uma peça produzida com fritas de vidro e, à direita, utilizando partículas de vidro reciclado.



Fonte: adaptada Marchelli et al. (2011) [24]

No ano seguinte, um trabalho realizado no laboratório da *Hewlett-Packard* (HP) como parte do projeto RAGNAROK (*Research on Advancing Glass and Nonorganic Applications to Recreate Objects & Kinetics*) utilizou pela primeira vez a técnica de manufatura aditiva baseada na extrusão de material na tentativa de se produzir peças de vidro transparentes [28]. Contudo, as peças resultantes careciam de precisão e qualidade superficial, perdendo a forma e a transparência, como pode ser visto na Figura 2.

Figura 2: Peças de vidro impressas por extrusão: à esquerda com partículas de 700 nm e à direita com partículas de 50 μm



Fonte: Klein et al. (2012) [28]

Desde então, diversas pesquisas surgiram e permitiram progressos significativos no campo da manufatura aditiva de vidros, tornando-a uma nova tendência de mercado bastante atraente para se produzir componentes vítreos. Inúmeras aplicações da tecnologia vêm sendo exploradas nos campos da óptica, fotônica e de sistemas microfluídicos e microeletromecânicos (MEMS, da sigla em inglês) [14,48]. Para tais aplicações, sobretudo em sistemas ópticos de alto desempenho que exigem um nível alto de transparência e qualidade superficial, os vidros são considerados candidatas ideias em relação aos polímeros, por suas propriedades físico-químicas superiores e transparência óptica inigualável, fortemente influenciadas pela composição química [14,21–23,29,38,48,52]. Dentre os sistemas vítreos, a sílica vítrea (SiO_2) se destaca devido a suas excelentes propriedades, tais como elevada transparência, alta resistência térmica e química, baixo coeficiente de expansão térmica e estabilidade química [32,40,48,53]. Dessa forma, muitos dos estudos sobre a manufatura aditiva de vidros se concentraram na fabricação de componentes de sílica vítrea, explorando o potencial de

diferentes técnicas como a sinterização seletiva à laser (SLM) [29], a *direct ink writing* (DIW) [52], a estereolitografia (SLA) [22,23,38,53,54] e suas derivadas, como o processamento digital de luz (DLP) [21,40] e a polimerização por dois fótons (TPP) [32].

A rota de processamento baseada na sinterização seletiva à laser usa um filamento de sílica vítrea para fabricação direta de peças de vidros com qualidade óptica satisfatória, como elevada transparência e homogeneidade de índice de refração. No entanto, o processo exige um controle preciso sobre os parâmetros de impressão, além de um extenso processo de polimento da superfície da peça impressa para o vidro alcançar a qualidade óptica requerida em aplicações ópticas [29]. As outras técnicas consistem em métodos indiretos de impressão 3D, envolvendo duas etapas de processamento. Nelas, primeiro é feita a impressão 3D dos objetos através da extrusão ou fotopolimerização de uma pasta ou suspensão fotossensível, respectivamente, que contenha partículas ou precursores moleculares de sílica vítrea. Depois é realizado um tratamento térmico para eliminação do ligante orgânico e posterior sinterização, a fim de se obter peças densas e opticamente transparente. Na *direct ink writing*, uma pasta de sílica vítrea foi preparada ao misturar nanopartículas de sílica vítrea ao ligante orgânico líquido e utilizada para produzir diversas estruturas opticamente transparentes. O sucesso do processo dependeu do controle sobre a reologia da pasta, de modo que ela tivesse pseudoplasticidade e tensão de escoamento ideais para extrusão através do bico e assegurasse a retenção da forma durante a impressão. Além disso, um tratamento térmico adequado de secagem, eliminação de ligante e sinterização foi essencial para evitar a formação de trincas, o aprisionamento de resíduos orgânicos e a falta de transparência. O potencial da tecnologia foi demonstrado pela impressão de peças opticamente transparentes, inclusive de vidros com gradiente composicional ao combinar a pasta de sílica com uma pasta de sílica dopada com ouro, como mostrado na Figura 3 [52].

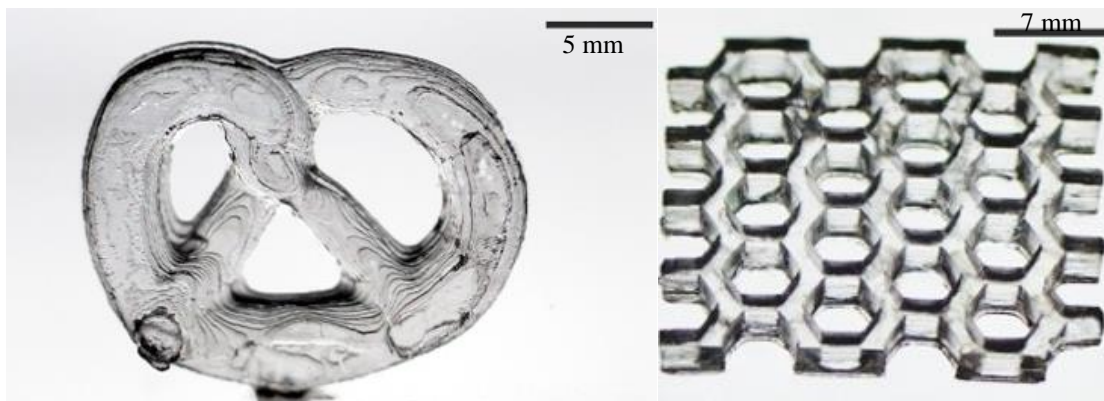
Figura 3: Peça de sílica vítrea com gradiente composicional. No centro, região colorida dopada com ouro.



Fonte: adaptado de Nguyen et al. (2017) [52]

A estereolitografia foi estudada por um grupo de pesquisa liderado por Frederik Kotz, visando a produção de componentes de sílica vítrea transparente de alta qualidade para aplicações ópticas e microfluídicas [22,54]. Eles desenvolveram um processo de impressão 3D baseado no uso de suspensão fotocurável especialmente projetada para estereolitografia. Esta suspensão era composta por nanopartículas de sílica vítrea dispersas em uma matriz ligante, formada pela mistura do monômero reativo com agente reticulador, solvente, fotoiniciador e outros aditivos. Um equipamento de estereolitografia comercial foi utilizado para fabricar objetos com dimensões milimétricas. Depois de um tratamento térmico de aproximadamente 50 h, as peças verdes (compósito de vidro e polímero) foram convertidas em sílica vítrea com alta transparência, como pode ser vista na Figura 4. Para fabricar objetos em microescala, foi desenvolvido um sistema de microestereolitografia equipado com dispositivos digitais de microespelhos (DMDs, da sigla em inglês). Foi utilizada uma suspensão semelhante à usada na SLA, mas com ajustes em sua formulação para conferir uma melhor precisão de impressão. Peças de sílica vítrea transparentes com maior resolução em comparação à estereolitografia foram obtidas.

Figura 4: Peças de sílica vítrea obtidas por estereolitografia.

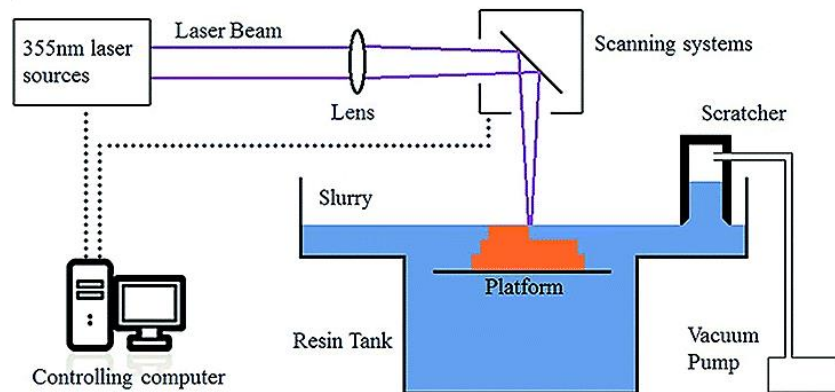


Fonte: adaptado Kotz et al. (2017) [22]

Com o objetivo de melhorar a tecnologia de estereolitografia apresentada por Kotz [22], um grupo de pesquisa da Universidade de Zhejiang (China) propôs um novo sistema de estereolitografia para produzir objetos de sílica vítrea [23]. Um equipamento de SLA com um mecanismo de operação tipo *top-down* foi desenvolvido e, com isso, uma nova suspensão fotocurável contendo nanopartículas de sílica precisou ser formulada para se adequar ao processo. A Figura 5 mostra um esquema do sistema de impressão 3D. Ajustes nos parâmetros de processamento permitiram realizar um tratamento térmico mais rápido, resultando em peças de sílica vítrea transparentes em menos de 16 h.

Um outro estudo, realizado pelo mesmo grupo de pesquisa, permitiu explorar a funcionalização das peças de sílica vítrea impressas por meio da dopagem com íons de terras-raras de európio (Eu^{+3}), cério (Ce^{+3}) e térbio (Tb^{+3}) [38]. Utilizando o sistema de impressão 3D por SLA reportado anteriormente, combinado com o método de impregnação por solução, foi possível obter peças transparentes de sílica vítrea com propriedades fotoluminescentes. Além disso, um processo de dopagem seletiva, no qual diferentes regiões da mesma peça foi dopada com íons distintos, resultou em vidros luminescentes multicoloridos visando aplicações fotônicas. A Figura 6 apresenta as peças de sílica dopadas com íons de terras-raras sob iluminação natural (transparentes) e lâmpada ultravioleta de comprimento de onda de 254 nm.

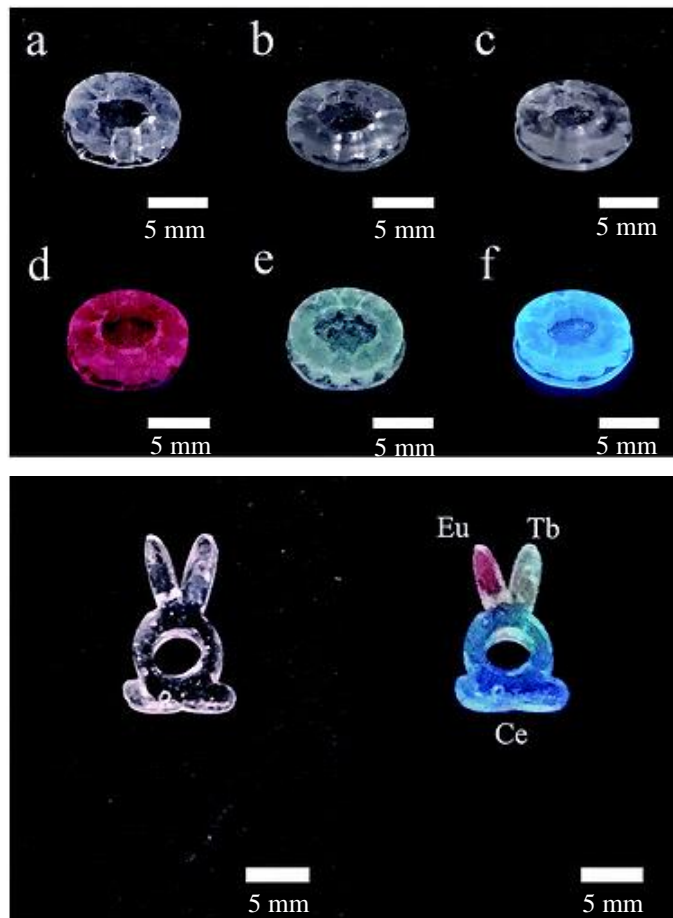
Figura 5: Representação esquemática do sistema de estereolitografia tipo top-down.



Fonte: adaptado Liu et al. (2018) [23]

Figura 6: Peças de sílica vítrea dopadas com íons terras-raras transparentes e fotoluminescentes.

a) Eu^{+3} ; b) Tb^{+3} ; c) Ce^{+3} ; d-f) respectivas peças sob iluminação com luz UV de 254 nm.

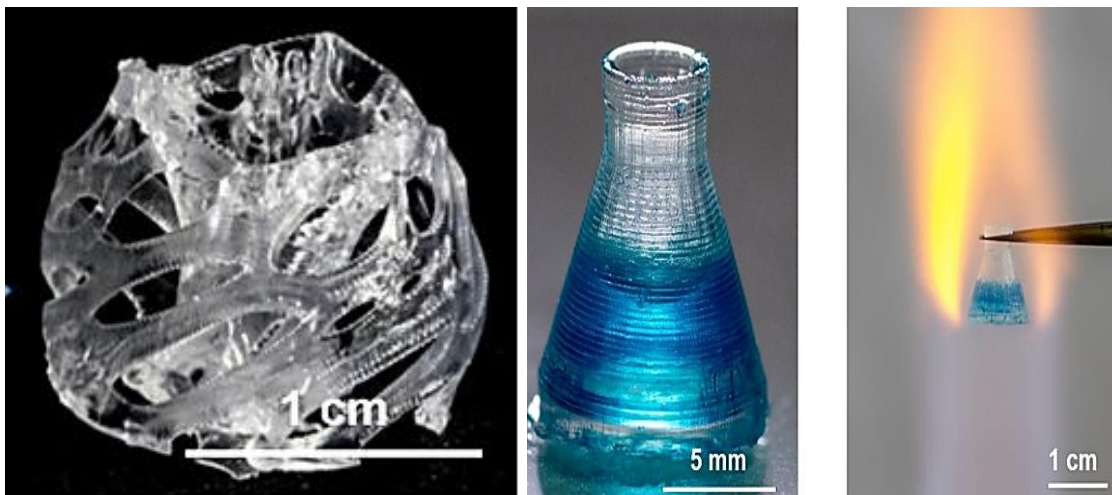


Fonte: adaptado Liu et al. (2018) [38]

Uma pesquisa mais recente investigou o comportamento reológico de diferentes

suspensões fotocuráveis contendo nanopartículas de sílica vítrea, a fim de encontrar a quantidade de carga sólida ideal e características reológicas adequadas para um processo de impressão 3D por estereolitografia mais eficiente [53]. O efeito de diferentes monômeros reativos, bem como a influência da variação da carga sólida sobre a viscosidade e a tensão de cisalhamento crítica das suspensões preparadas foram avaliados. Com os resultados, foi possível obter uma composição ideal otimizada para a fabricação de peças de vidro precisas usando um equipamento comercialmente disponível. A técnica baseada no processamento digital de luz (DLP) para a fabricação de objetos de vidro foi primeiramente explorada para sílica vítrea empregando uma suspensão aquosa contendo precursor cerâmico como fonte de sílica [21]. Através do processo sol-gel, usando um precursor alcóxido metálico, uma suspensão fotocurável foi desenvolvida com a adição do fotoiniciador e moléculas reativas. Estruturas complexas foram impressas usando uma impressora 3D DLP comercial e convertidas em objetos de sílica vítrea densos e transparentes, como os mostrados na Figura 7, após o tratamento térmico em temperatura relativamente baixa (~ 1100 °C). O frasco de Erlenmeyer foi preenchido com água e submetido à aquecimento direto sobre uma chama para demonstrar a estanqueidade e estabilidade térmica das peças obtidas

Figura 7: Peças de sílica vítrea obtidas a partir da impressão 3D por DLP de um precursor.



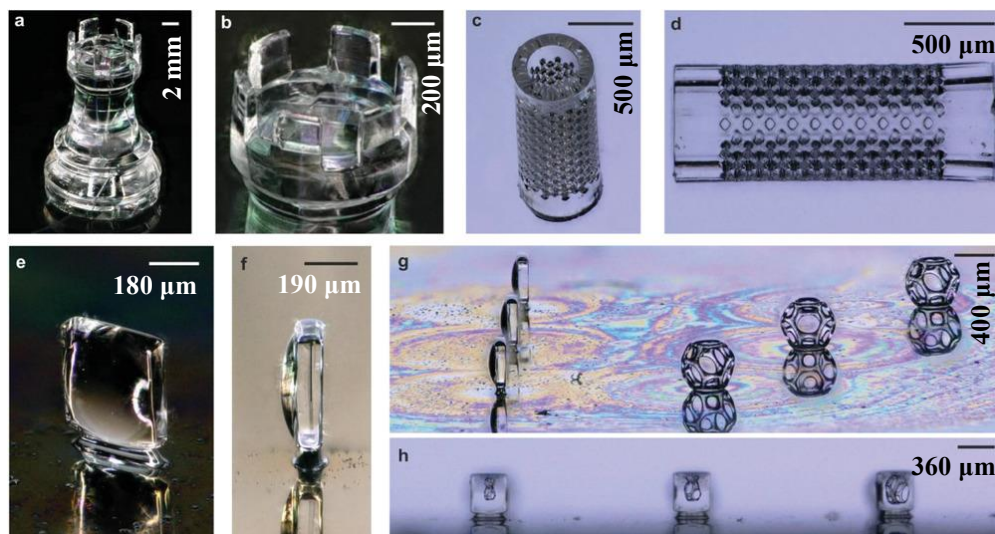
Fonte: adaptado de Cooperstein (2018) [21]

O processamento digital de luz também foi utilizado para investigar os efeitos dos métodos de mistura e da carga sólida sobre as propriedades reológicas de suspensões contendo nanopartículas de sílica vítrea dispersas em um meio líquido fotocurável [40]. Com a adoção de um método de mistura de duas ou três etapas, foi possível reduzir a viscosidade de suspensões altamente carregadas, tornando-as adequadas à impressão em um equipamento 3D

DLP comercial. Após um tratamento térmico otimizado, amostras de sílica vítrea completamente densas e transparentes puderam ser obtidas em menos de 16 h quando a carga sólida da suspensão era igual ou superior à 40 % em peso.

A técnica de manufatura aditiva baseada na polimerização por dois fótons foi recentemente investigada para verificar o seu potencial na produção de peças de sílica vítrea transparentes em microescala, utilizando um equipamento comercial [32]. Para isto, uma suspensão fotocurável foi desenvolvida baseando-se no mesmo sistema reportado anteriormente [22], porém com maior quantidade do monômero reticulador e um fotoiniciador específico. Após tratamento térmico, as peças impressas foram transformadas em vidros de sílica vítrea altamente transparentes com maior resolução e menor rugosidade superficial em comparação àquelas obtidas por SLA. A Figura 8 apresenta as estruturas impressas: uma torre de xadrez de 2 mm altura (Figura 8a-b), um filtro microfluídico (Figura 8c-d) e microlentes ópticas com diferentes configurações, convexo-plana e plana-convexa (Figura 8e-h), revelando a capacidade da tecnologia para aplicações de alto desempenho.

Figura 8: Peças de sílica vítrea obtidas através da polimerização por dois fótons.



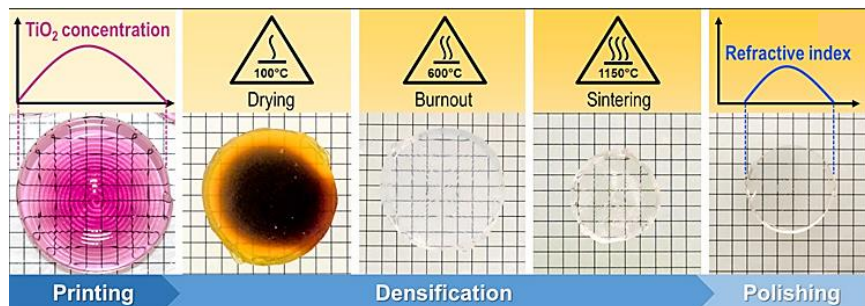
Fonte: Kotz et al. (2021) [32]

É inegável a importância da sílica vítrea na fabricação de componentes para aplicações ópticas e microfluídicas avançadas. No entanto, a sílica vítrea exige altas temperaturas de trabalho, o que dificulta popularizar a manufatura aditiva de vidro. De fato, a maioria das peças opticamente transparentes apresentadas anteriormente só foram alcançadas após a sinterização em 1300 °C e 1500 °C. Dessa forma, surge a necessidade de explorar vidros composição química de múltiplos óxidos que demandem menores temperaturas de trabalho e propriedades

ópticas distintas, levando à expansão das pesquisas para outros sistemas vítreos.

Vidros binários do sistema sílica-titânia [55–57] e sílica-germânia [58] foram explorados por um grupo de pesquisa do *Lawrence Livermore National Laboratory* (EUA) para produzir lentes com gradiente de índice de refração por meio da técnica *direct ink writing*. Tanto polímeros pré-cerâmicos, como fontes de sílica (SiO_2), germânia (GeO_2) e titânia (TiO_2), quanto nanopartículas de sílica vítrea dopadas com titânia foram utilizados na formulação da pasta a ser processada. No caso dos polímeros pré-cerâmicos (PDCs), um processo sol-gel era aplicado para sintetizar as partículas dos óxidos formadores de vidro (SiO_2 ; GeO_2) e, ao final do processo, os solventes eram adicionados para formular a pasta a ser extrudada. No caso do sistema sílica-titânia, uma etapa adicional antes da adição do solvente foi necessária para introduzir o precursor de titânia e dopar as partículas de sílica com nanopartículas de titânia. Com um bico de extrusão equipado junto a um sistema misturador, capaz de misturar duas pastas de composições diferentes, peças com gradiente composicional puderam ser extrudadas e, após o tratamento térmico, se transformaram em componentes de vidro com gradiente de índice de refração, como pode ser visto na Figura 9 [56].

Figura 9: Peça de vidro de sílica-titânia com gradiente de índice de refração.

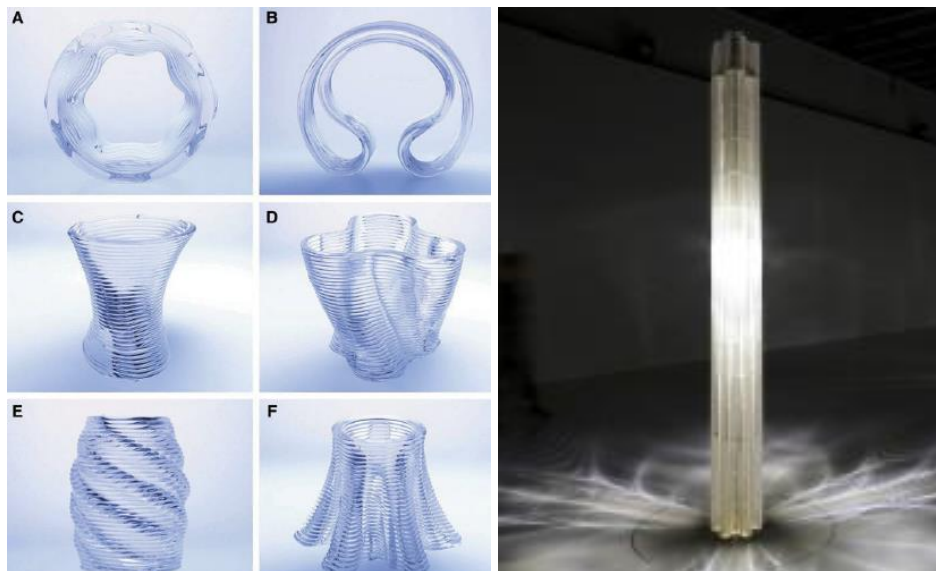


Fonte: Dylla-Spears et al. (2020) [56]

Um outro estudo, com relação à técnica de *direct ink writing*, utilizou um vidro borossilicato sintetizado e um meio dispersivo não aquoso para verificar o potencial na produção de componentes transparentes visando aplicações ópticas [44]. Embora as amostras tenham resultado opacas, o método proposto tem capacidade para fabricar peças de vidro transparentes melhorando-se sua densificação. O alcance da fabricação de peças de vidros com transparência óptica por meio da manufatura aditiva também foi objeto de estudos utilizando técnicas que exigem uma fonte de alta energia para processar o material em seu estado fundido, tais como a modelagem por fusão e deposição (FDM) e fusão seletiva à laser (SLM). Um grupo de pesquisadores do Instituto de Tecnologia de Massachusetts (MIT, da sigla em inglês)

desenvolveram uma impressora 3D baseada no sistema de modelagem por fusão e deposição (FDM), especialmente projetada para operar com vidro soda-cal em temperaturas relativamente altas ($\sim 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$), a fim de produzir componentes de vidro transparentes a partir da extrusão do material fundido [26]. Visando aplicações estruturais e arquitetônicas, uma nova versão desta impressora 3D foi elaborada e a capacidade do processo foi demonstrada pela impressão de colunas de vidro soda-cal de três metros de altura erguidas por impressão 3D de 15 seções transversais, que foram posteriormente unidas umas às outras [27]. A Figura 10 apresenta as peças e a coluna impressas utilizando, respectivamente, a primeira e a segunda versão da impressora 3D.

Figura 10: Peças com geometrias diferentes e coluna de vidro fabricadas pela impressão 3D de vidro soda-cal-sílica fundido.

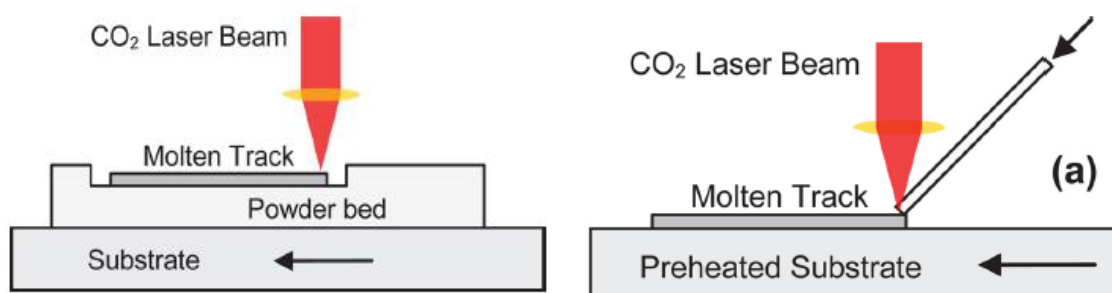


Fonte: adaptado de Klein et al. (2015) [26] e Inamura et al. (2018) [27]

Vidros no sistema soda-cal-sílica também foram empregados na técnica de fusão seletiva a laser para investigar a capacidade de se produzir componentes de vidro transparentes com qualidade óptica, tanto por um processo por leito de pó [30], quanto pelo método de alimentação por filamento [30,41]. Uma simples representação esquemática destes dois processos é mostrada na Figura 11. Peças transparentes foram produzidas por ambas as configurações, no entanto, o método de alimentação por filamento proporcionou peças com maior transparência e melhor qualidade óptica devido à matéria-prima estar na forma densa ao invés de pó solto. Isto evita o problema de aprisionamento de bolhas de ar durante a impressão 3D, que é bastante comum ao processo de leito de pó e pode levar à perda da transparência.

Mesmo com estes resultados, poucas pesquisas posteriores surgiram usando a tecnologia. Pode-se citar ainda um outro estudo, que também utilizou o vidro soda-cal-sílica em um processo de fusão seletiva à laser de leito de pó para produzir objetos com diferentes geometrias, explorando o potencial da SLM na prototipagem de peças de vidro [31]. Neste caso, a transparência das peças não foi uma preocupação, mas sim suas propriedades mecânicas e precisão dimensional. Tanto que as amostras impressas eram opacas e rugosas, mas exibiam boas propriedades mecânicas mesmo sem qualquer pós-processamento e excelente precisão dimensional.

Figura 11: Processos de fusão seletiva a laser de leito de pó e alimentação por filamento.



Fonte: Luo, Pan e Kinzel (2014) [30]

Duas rotas alternativas de manufatura aditiva totalmente inovadoras foram desenvolvidas com a associação das técnicas de processamento digital de luz e outras, permitindo a fabricação de objetos de vidro de geometrias complexas, com alta resolução e composição química variada. Uma delas demonstrou a fabricação de vidro fosfato-silicato codopado com európio e itérbio por impressão 3D DLP de um material fotossensível preparado a partir da tecnologia sol-gel. Precursores moleculares foram utilizados para compor a formulação deste material e os íons de európio (Eu^{+3}) e itérbio (Yb^{+3}) foram introduzidos, juntos com o ligante orgânico polimérico e o fotoiniciador, durante a preparação do sol. Para investigar o potencial da metodologia em aplicações ópticas, um cubo simples foi impresso e após a sinterização apresentou uma excelente transparência [59]. A outra apresentou um processo de impressão 3D único baseado no processamento digital de luz de resina líquida fotossensível, formada por precursores moleculares líquidos misturados à monômeros multifuncionais e um fotoiniciador, sujeita à separação de fases induzida por fotopolimerização. A partir desta metodologia, objetos de vidros no sistema $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ com geometrias complexas e alta transparências puderam ser produzidos ao empregar precursores de sílica (SiO_2), fosfato (P_2O_5) e borato (B_2O_3), revelando sua capacidade na fabricação de vidros com geometrias complexas e controle da composição química [49].

Sistemas de manufatura aditiva por extrusão, baseados na modelagem por fusão e deposição convencional de filamentos de vidro calcogeneto de sulfeto de arsênio (As_0S_{60}) [45] e fosfato dopado com európio ($P_2O_5-Na_2O-K_2O-Al_2O_3-Eu_2O_3$) [60] foram reportados. Impressoras 3D de polímeros comercialmente disponíveis foram adaptadas para permitir a fabricação de amostras de vidro com o objetivo de investigar a viabilidade técnica de se fabricar pré-formas de múltiplos materiais voltadas para a produção de fibras ópticas. Apesar de bastante promissores, melhorias precisam ser feitas no processo de impressão para possibilitar a fabricação de peças com maior precisão e melhor qualidade óptica.

Mais recentemente, uma pesquisa preliminar relatou a viabilidade de utilizar vidros de telas de cristal líquido (LCDs, da sigla em inglês) reciclados na produção de scaffolds translúcidos altamente porosos e com morfologia adequada a partir das técnicas de *direct ink writing* e processamento digital de luz [61]. Embora o DLP tenha proporcionado estruturas com geometrias mais complexas, igual à apresentada na Figura 12, ambas as metodologias permitiram obter scaffolds para aplicações em sensores ópticos para detecção de gases e como suportes de fotocatalisadores.

Figura 12: Scaffold translúcido produzido com vidro LCD por processamento digital de luz.



Fonte: Dasan et al. (2021) [61]

Pesquisas também foram extensivamente desenvolvidas acerca do uso da manufatura aditiva de biovidros e vitrocerâmicas bioativas na produção de scaffolds¹ para aplicações

¹ Estruturas tridimensionais altamente porosas, com uma rede de poros interconectados [15]

biomédicas, principalmente na engenharia de tecidos ósseos voltados ao reparo e regeneração de tecidos doentes ou danificados. Para estas aplicações, os scaffolds devem apresentar certas características específicas, como alta porosidade interconectada, com morfologia e tamanho de poros controlados, e boa resistência mecânica. Além disso, é preciso que essas estruturas tenham biocompatibilidade, osteocondutividade e sejam altamente bioativas para permitir a fixação celular e o crescimento de novos tecidos [15,20,62]. Por oferecer um controle mais preciso da forma, quantidade e distribuição dos poros em comparação aos métodos convencionais (por exemplo, *direct foaming* e técnica de replicação), a manufatura aditiva proporciona a obtenção de estruturas com porosidade controlada e características topológicas com diferentes graus de complexidade. Além disso, a fabricação de scaffolds personalizados de acordo com a necessidade do paciente, conforme mostrado na Figura 13, também é uma vantagem da tecnologia [15,20,35,37]. O uso de diferentes composições de biovidros e vitrocerâmicas bioativas se deve a suas excepcionais biocompatibilidade, bioatividade, osteocondutividade, osteoindutividade, propriedades antibacterianas e bioreabsortividade, que as tornam materiais de grande interesse na regeneração de tecidos biológicos [19,35,37]. Dessa forma, a manufatura aditiva de biovidros e vitrocerâmicas bioativas vem sendo bastante explorada para a fabricação desses scaffolds, desde o surgimento do primeiro trabalho em 2011.

Figura 13: Enxerto ósseo usando scaffold produzido sob medida com o biovidro 45S5 por processamento digital de luz.

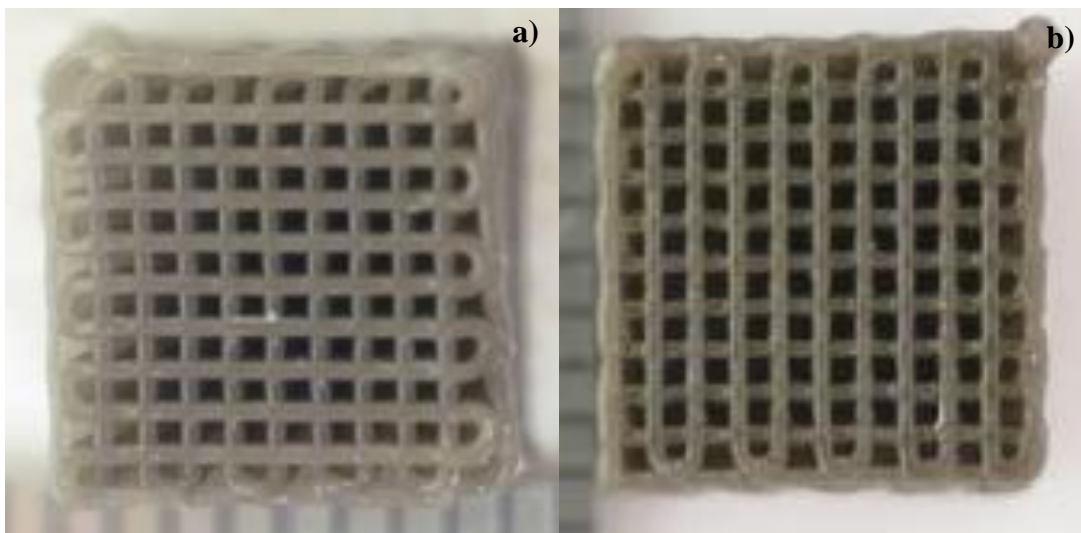


Fonte: Tesavibul et al. [15]

Diversos estudos surgiram ao longo dos anos buscando explorar o potencial e a capacidade de diferentes técnicas de manufatura aditiva com os mais diversos tipos de biovidros

e vitrocerâmicas bioativas, para produzir scaffolds com diferentes geometrias, níveis de resistência mecânica e bioatividade. Foram reportados o uso dos biovidros comerciais MBG [62], 6P53B [17,63], 45S5 [15,16,64], 13-93B3 [18] e 13-93 [18,34], e das vitrocerâmicas de Biosilicato® [19,35], Wollastonita-Diopsídio (WD, $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 3\text{SiO}_2$; e WDE, $2\text{CaO}\cdot 0,96\text{MgO}\cdot 2,96\text{SiO}_2$) [20,36,37], Aluminossilicato de lítio (LAS) [65], WB ($\text{CaO}\cdot\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) [66] e AP40 mod ($\text{SiO}_2\cdot\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot\text{CaF}_2\cdot\text{TiO}_2$) [67]. Dentre as técnicas de manufatura aditiva investigadas, tem-se a *direct ink writing* (DIW), o processamento digital de luz (DLP) e a impressão 3D por jateamento de ligante (3DP). A Figura 14 traz alguns exemplos de scaffolds impressos com o biovidro 13-93 (Figura 14a) e 13-93B3 (Figura 14b). De maneira geral, os resultados alcançados nos estudos foram bastante promissores sobre o uso dos scaffolds produzidos na regeneração óssea, com a maioria deles alcançando níveis de resistência à compressão dentro da faixa de resistência do osso trabecular humano, de 2-12 MPa [19,20,33,34,36,37,62,66]. Em alguns casos específicos, como dos biovidros 6P53B e 13-93, a resistência à compressão dos scaffolds superou a do osso trabecular, revelando seu excelente potencial para a aplicação na regeneração de ossos corticais [17,18,63].

Figura 14: Scaffolds para aplicações na engenharia de tecidos ósseos.



Fonte: adaptado de Deliormanli e Rahaman [18]

Dentre as técnicas de manufatura aditiva reportadas para o processamento de vidros, a *direct ink writing* (DIW), a estereolitografia (SLA) e o processamento digital de luz (DLP) são as mais utilizadas e destacam-se das demais por proporcionarem peças de qualidade superior sem a necessidade de etapas adicionais de polimento. As duas últimas, SLA e DLP, são ainda mais promissoras para produzir peças com geometrias complexas, altamente detalhadas e que

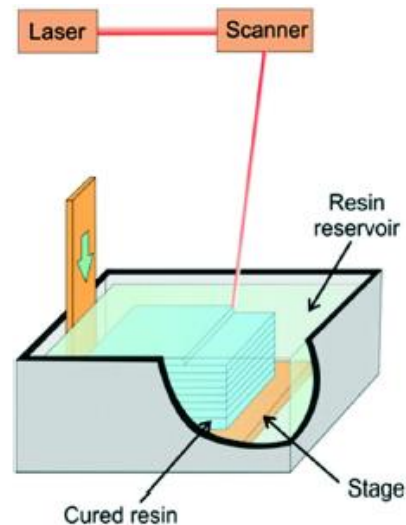
exijam precisão dimensional, qualidade superficial e resolução superiores. Elas fazem parte do conjunto de técnicas que se baseiam na fotopolimerização em cuba e serão abordadas com mais detalhes na próxima seção.

2.2. Fotopolimerização em cuba

A manufatura aditiva por fotopolimerização em cuba consiste na cura seletiva de um material fotopolimerizável contido no interior de uma cuba, por meio da polimerização ativada pela luz [68]. Ela tem um enorme destaque por sua precisão dimensional, qualidade superficial e capacidade em produzir peças pequenas geometricamente complexas e altamente detalhadas com alta resolução [68-70]. A estereolitografia (SLA) e o processamento digital de luz (DLP) são exemplos de técnicas baseadas na fotopolimerização em cuba. Elas se diferenciam entre si pela forma como o material é exposto à luz. Enquanto no DLP camadas inteiras são polimerizadas de um só vez pela exposição de uma área à radiação luminosa visível ou ultravioleta (UV), na SLA normalmente um laser UV é utilizado para polimerizar o material pontualmente, à medida que varre sua superfície [68,70]. Além delas, também existe a polimerização por dois fótons, caracterizada pela polimerização pontual no volume do material durante a interseção de dois feixes de laser infravermelho próximo [13,71], porém sua discussão não encontra-se no escopo desta pesquisa.

A estereolitografia, considerada a tecnologia precursora da manufatura aditiva, foi desenvolvida em meados dos anos de 1980 por Charles Hull e, desde então, se tornou bastante popular e amplamente utilizada principalmente para o processamento de polímeros [71,72]. Seu princípio básico consiste na polimerização seletiva de uma resina líquida fotopolimerizável pela exposição à radiação ultravioleta proveniente de um laser [72]. As peças tridimensionais são fabricadas em um processo camada por camada, tomando como base um modelo digital 3D previamente fatiado em uma série de camadas, que correspondem às seções transversais do objeto a ser construído. Dessa forma, o laser percorre a superfície da resina líquida descrevendo e polimerizando o perfil desejado para cada camada. Em um equipamento típico, conforme as camadas são finalizadas, a plataforma de construção desce à uma distância igual à espessura das camadas. No entanto, antes de cada camada ser formada, uma lâmina de recobrimento deve se deslocar sobre a superfície delas, a fim de nivelá-las para garantir a espessura desejada. O processo se repete sucessivamente até que o objeto seja finalizado [13,73]. A Figura 15 demonstra uma representação esquemática de uma impressora 3D SLA.

Figura 15: Representação esquemática do processo de estereolitografia.

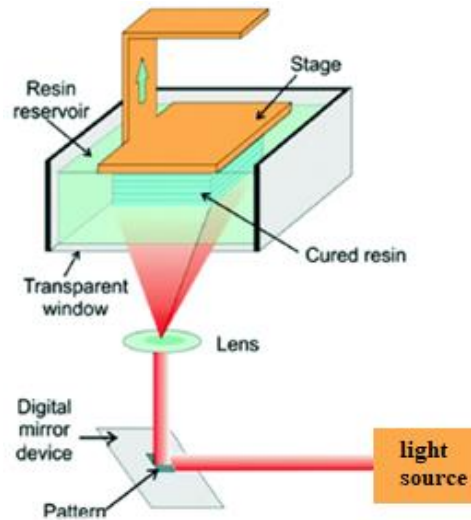


Fonte: adaptado Moritz e Maleksaeedi (2018) [73]

A técnica de processamento digital de luz foi desenvolvida em 1997 como uma rota alternativa à estereolitografia, e baseia-se na projeção de imagens inteiras através do uso de máscaras dinâmicas. Atualmente, lâmpadas LED são utilizadas como fonte de luz que incide sobre uma tela de cristal líquido (LCD) ou um dispositivo digital de microespelhos² (DMD) para projetar camadas inteiras de uma só vez na superfície do material fotopolimerizável contido no interior da cuba. O processo de construção dos objetos também é realizado camada por camada. No entanto, o tempo de impressão 3D é reduzido pela projeção integral das camadas, tornando o processamento digital de luz mais rápido que a estereolitografia [13,73]. Normalmente, as impressoras 3D por DLP contam com um mecanismo de operação tipo *bottom-up*, no qual a fonte de luz está posicionada abaixo da cuba, cujo fundo deve ser transparente para permitir a passagem da radiação luminosa, conforme mostrado na Figura 16. Nesta configuração, à medida que as camadas vão sendo formadas, a plataforma se desloca para cima o equivalente à espessura de camada [73,74]. Assim, o processo de fabricação vai se repetindo sucessivamente de forma contínua, visto que equipamentos deste tipo não dispõem de lâminas de recobrimento, o que dispensa a necessidade de parar a impressão entre as camadas para realizar o recobrimento [70,73].

² É um chip composto por um conjunto retangular de várias centenas de espelhos microscópicos que correspondem aos pixels da imagem a ser exibida [13].

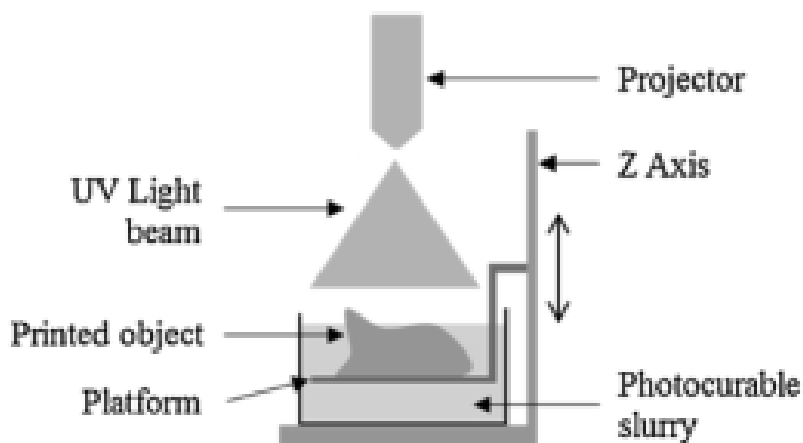
Figura 16: Representação esquemática do processo DLP bottom-up.



Fonte: adaptado Moritz e Maleksaeedi (2018) [73]

Contudo, equipamentos de processamento digital de luz também podem apresentar uma configuração semelhante à SLA, denominada como *top-down* (Figura 17). Neste caso, a fonte de luz fica localizada acima da cuba e a construção das peças ocorre de cima para baixo, seguindo um procedimento muito parecido com o reportado para a estereolitografia. Inclusive, uma lâmina de recobrimento pode estar presente para nivelar e distribuir uniformemente o material em cada camada, visto que a grande preocupação neste método está na obtenção de camadas com espessura constante e uniforme [74].

Figura 17: Representação esquemática do processo DLP tipo top-down.



Fonte: adaptado de Santoliquido, Colombo e Ortona (2019) [74]

Cada configuração apresenta vantagens e desvantagens. A escolha do mecanismo mais

adequado para se fabricar com sucesso o objeto desejado deve considerar um conjunto de fatores relacionados ao próprio equipamento e ao objeto a ser fabricado, bem como à matéria-prima empregada [74]. Por exemplo, o processamento digital do tipo *bottom-up* pode ser vantajoso em comparação à estereolitografia e ao DLP tipo *top-down* por proporcionar a fabricação de peças densas e com maior nível de detalhamento e precisão. Além disso, fornece uma resolução superior por não depender do tamanho focal do laser [48] e ter uma espessura de camada mais controlável [74], bem como um menor tempo de impressão, por dispensar o uso de sistemas de recobrimento [70].

Dessa forma, para aproveitar o enorme potencial das técnicas de fotopolimerização em cuba com relação à resolução, qualidade superficial e precisão dimensional, avanços nas pesquisas, sobretudo os esforços iniciais de Halloran e colegas [7,50,75,76], permitiram que a estereolitografia fosse estendida ao processamento de materiais cerâmicas. A princípio, o objetivo era produzir diretamente peças cerâmicas com formas complexas e boas propriedades mecânicas voltadas para aplicações em moldes refratários e protótipos de cerâmicas estruturais [77]. Porém, hoje em dia, a fotopolimerização em cuba de cerâmicas é uma área em plena ascensão, com inúmeras pesquisas surgindo nos últimos anos visando ampliar a capacidade da tecnologia para aplicações cada vez mais avançadas [13,68,69,78–81]. Embora tenha demorado um pouco mais, tanto a estereolitografia como o processamento digital de luz também puderam ser exploradas no processamento de materiais vítreos [15,21-23,38,40,52,53,58,59,61] e vitrocerâmicos [20,36,37], visando produzir componentes para aplicações ópticas, microfluídicas e biomédicas. Para isto, a suspensão a ser empregada na produção de componentes cerâmicos e vítreos por meio da fotopolimerização em cuba precisou ser desenvolvida por meio da mistura de partículas sólidas (cerâmicas ou vítreas) a um meio líquido fotopolimerizável, dando origem às suspensões fotossensíveis.

2.2.1. Reologia de suspensões fotossensíveis

Na fotopolimerização em cuba de cerâmicas e vidros, a preparação de uma suspensão fotopolimerizável, na qual as partículas sólidas encontram-se devidamente dispersas no meio líquido fotopolimerizável, é essencial ao processo de impressão 3D. Ao contrário do processamento de polímeros, cujo produto é a própria resina polimerizada, aqui o meio líquido, também conhecido como fotopolímero, serve apenas como ligante orgânico para as partículas cerâmicas (ou vítreas) durante a polimerização. Depois de polimerizado pela exposição à radiação luminosa, o fotopolímero forma uma matriz polimérica ao redor das partículas sólidas

dando origem à um material compósito, comumente denominado como peça verde. Posteriormente, esta fase ligante deve ser removida através de um tratamento térmico adequado, seguida pela sinterização da peça para adquirir a densidade e as propriedades finais desejadas [13,73].

O meio líquido fotopolimerizável é formado por pelo menos dois componentes principais, o monômero e o fotoiniciador [7]. Tais monômeros apresentam grupos funcionais reativos, normalmente, a base de acrilamida ou de acrilato [50,77]. A presença do fotoiniciador é imprescindível nas suspensões fotopolimerizáveis, pois através da sua decomposição, após a absorção da luz, radicais livres são formados promovendo o início e a propagação das reações de polimerização nos monômeros à base de acrilato [71,82]. No entanto, outros elementos podem ser incorporados ao meio líquido a fim de melhorar as condições de processamento das suspensões, tais como solventes não reativos [7,50]; plastificante [69]; dispersantes [50,79]; fotoabsorvedores e fotoinibidores [82].

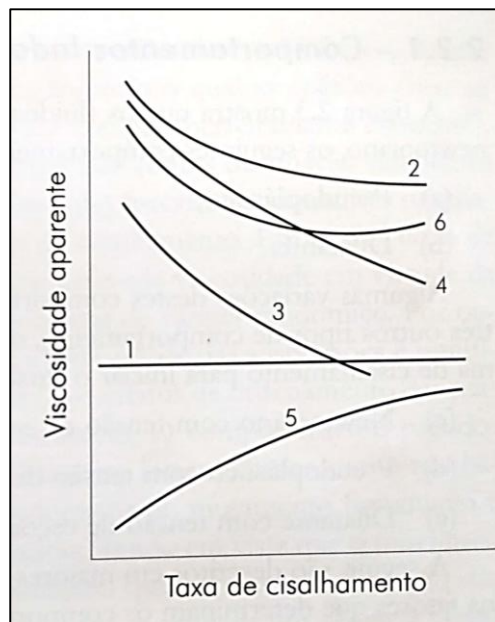
A adição de partículas sólidas a um meio líquido altera consideravelmente o comportamento reológico da fase líquida, dificultando seu escoamento pela modificação do fluxo hidrodinâmico, que leva ao aumento da viscosidade do meio à medida que a concentração de sólidos aumenta. Em baixas concentrações (abaixo de 5% em volume), a viscosidade se mantém praticamente constante e a suspensão tende a se comportar como um fluido newtoniano, visto que a colisão entre as partículas é relativamente rara devido à distância entre elas ser grande, provocando assim somente um pequeno distúrbio no fluxo. No entanto, à medida que a concentração de sólidos aumenta, a distância entre as partículas diminui e elas começam a interagir entre si significativamente. Isto faz com que o comportamento reológico se desvie do newtoniano e passe a ser fortemente influenciado pelas características da fase dispersa e das interações entre as partículas [68,83]. Um fluido é considerado newtoniano (representado pela curva 1, na Figura 18), quando seu comportamento obedece a lei de Newton, na qual a proporcionalidade encontrada entre a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) e a tensão de cisalhamento (τ) aplicada ao fluido é descrita pela viscosidade (η), segundo a Eq. (1).

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (1)$$

Quando o fluido não apresenta proporcionalidade entre a tensão e a taxa de cisalhamento, principalmente devido à adição de partículas sólidas para formação de uma suspensão, suas propriedades reológicas são modificadas e desvios do comportamento

newtoniano surgem, dando origem aos comportamentos independentes (pseudoplástico e dilatante) e dependentes (tixotrópico e reopéxico) do tempo [83]. Dentre eles, os mais comumente encontrados em suspensões altamente concentradas usadas na fotopolimerização em cuba são o pseudoplástico e o dilatante (curvas 3 e 5, na Figura 18), caracterizados pela diminuição e pelo aumento da viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento, respectivamente [68,83]. A dilatância é comum em suspensões altamente concentradas e normalmente provocada por fatores como as características físicas das partículas e as interações entre elas, que contribuem para a diminuição da distância média entre as partículas, dificultando o deslocamento relativo entre elas no meio líquido, o que resulta no aumento da viscosidade da suspensão [83]. Já a pseudoplasticidade é provocada principalmente pela interação entre as partículas, como resultado direto da ação simultânea do movimento browniano das partículas e das forças hidrodinâmicas que surgem entre elas devido à taxa de cisalhamento aplicada. A elevada viscosidade característica em baixas taxas de cisalhamento pode ser explicada pelo movimento browniano que predomina na suspensão, levando à colisão entre as partículas que pode propiciar a formação de aglomerados [83,84]. Contudo, em condições de cisalhamento mais intensas, a viscosidade da suspensão é reduzida significativamente por conta da ordenação das partículas induzida pelas forças hidrodinâmicas, bem como pela quebra de possíveis aglomerados³ que liberam o líquido presente em seu interior, favorecendo o afastamento entre as partículas [83].

³ São estruturas porosas formadas pela junção das partículas devido a forças atrativas de van der Waals, aprisionando em seu interior parte do líquido destinado à separação das partículas na suspensão [83].

Figura 18: Comportamento reológico das suspensões em função da taxa de cisalhamento⁴.

Fonte: Oliveira et al. (2000) [83]

De acordo com a literatura, a pseudoplasticidade é desejável para a fotopolimerização em cuba de suspensões cerâmicas [68,77,78], visto que este tipo de comportamento evita a sedimentação das partículas quando em repouso e promove o fluxo adequado quando uma taxa de cisalhamento é aplicada [68], além de permitir um espalhamento homogêneo de novas camadas [69]. Portanto, controlar a reologia das suspensões cerâmicas (ou vítreas) fotopolimerizáveis para o alcance do comportamento reológico adequado é extremamente importante, pois ele pode ser facilmente modificado por uma série de fatores que devem ser considerados durante a preparação dessas suspensões. Tais fatores incluem a viscosidade e o comportamento reológico do meio líquido; a quantidade de carga sólida e as características físicas das partículas, como tamanho médio, área superficial específica e distribuição de tamanhos de partículas, e a presença de agentes de superfície, como dispersantes [50]. De fato, a etapa de formulação de suspensões adequadas à fotopolimerização em cuba é uma das mais difíceis de todo o processo, pois devem satisfazer uma série de requisitos para garantir as condições ideais de processamento e alcançar as propriedades desejada à peça [68]. Dentre eles,

⁴As curvas 2, 4 e 6 são variações do comportamento reológico presentes em suspensões que possuem uma tensão de cisalhamento mínima para dar início ao fluxo. São conhecidos, respectivamente, como fluido de Bingham, pseudoplástico e dilatante com a tensão de escoamento [83].

pode-se destacar a exigência por suspensões altamente concentradas para se obter peças mais densas, com propriedades mecânicas adequadas e alta qualidade após a sinterização [7,13,73]. Uma alta carga sólida, de pelo menos 40 % em volume [7,50], é extremamente importante para evitar delaminação, deformação e a formação de trincas na peça durante a etapa de eliminação do ligante orgânico, bem como minimizar a retração durante a sinterização [68,69,73].

Além disso, um outro requisito fundamental ao processo é que tais suspensão tenham uma viscosidade mínima, preferencialmente abaixo de 3 Pa.s, de modo a garantir a fluidez adequada para um recobrimento uniforme e homogêneo das camadas [7,50,68,79]. Porém, sabe-se que a viscosidade de uma suspensão aumenta consideravelmente à medida que a quantidade de sólidos é elevada. Por isso, atender simultaneamente à ambos os requisitos, além de ser indispensável à fotopolimerização em cuba, é um enorme desafio [68]. No entanto, por meio de modelos semiempíricos é possível inferir quantitativamente uma relação ideal entre a viscosidade e a fração volumétrica de sólidos nas suspensões, em uma dada taxa de cisalhamento; bem como estimar a fração volumétrica máxima de sólidos que pode ser adicionada à suspensão mantendo-se sua viscosidade [68,83]. De acordo com a literatura, o modelo de Krieger-Dougherty, representado pela Eq.(2), tem se mostrado adequado para estimar a relação entre a viscosidade e a carga sólida de suspensões para a fotopolimerização em cuba [68]. Neste modelo, η_r é a viscosidade relativa, que corresponde à razão entre a viscosidade da suspensão e a viscosidade do meio (η_s/η_0), φ é a fração volumétrica de sólidos, φ_m é a fração volumétrica máxima de sólidos, e B é o coeficiente de Einstein. Os dois últimos parâmetros são ajustáveis experimentalmente.

$$\eta_r = \frac{\eta_s}{\eta_0} = \left(1 - \varphi/\varphi_m\right)^{-B*\varphi_m} \quad (2)$$

Além de afetar a viscosidade e, conseqüentemente, o comportamento reológico de uma suspensão, a fração volumétrica de sólidos também influencia a taxa de cisalhamento crítica ($\dot{\gamma}_{cr}$), que delimita a transição do comportamento pseudoplástico para dilatante. Tal mudança de comportamento reológico pode ocorrer em suspensões concentradas devido à fatores ligados à sua formulação, tais como escolha do monômero e do dispersante, quantidade de dispersante, tamanho de partícula e distribuição granulométrica. O aumento na quantidade de partículas sólidas leva à diminuição da taxa de cisalhamento crítica e à um comportamento dilatante mais intenso, ou seja, com viscosidades maiores em intervalos de taxa de cisalhamento cada vez

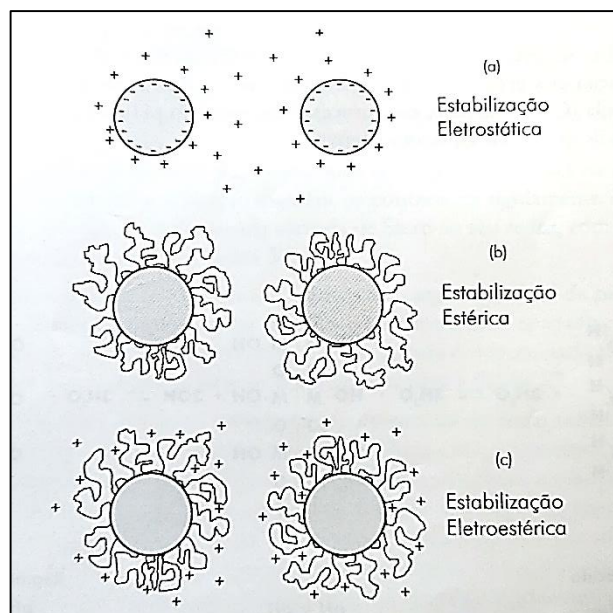
menores. Isto limita a faixa de taxa de cisalhamento em que as suspensões podem ser submetidas durante o espalhamento e o recobrimento de novas camadas, visto que a dilatância é indesejável ao processo justamente por dificultar um espalhamento mais uniforme [68]. A tensão de escoamento (τ_y), que corresponde à tensão de cisalhamento mínima necessária para dar início ao fluxo, é outra propriedade reológica afetada pela adição de partículas sólidas e pode estar presente em suspensões com alta carga sólida. Para que elas possam fluir, a tensão de cisalhamento aplicada deve exceder essa tensão de cisalhamento mínima, caso contrário, as suspensões se comportam como sólidos elásticos rígidos incapazes de fluir espontaneamente. Geralmente, a tensão de escoamento aparece devido à aglomeração das partículas presentes no meio líquido devido às forças atrativas entre elas, dando origem à uma estrutura tridimensional rígida que dificulta o fluxo. Neste caso, o aumento da carga sólida também provoca o aumento da tensão de escoamento, o que acaba sendo inconveniente durante a etapa de recobrimento de novas camadas [68,83]. Por isso, é desejável que as suspensões fotopolimerizáveis exibam uma tensão de escoamento desprezível, a fim de permitir o nivelamento durante o recobrimento de novas camadas [50,78,85].

A estabilidade e a homogeneidade das suspensões também são consideradas requisitos básicos para a produção de peças de alta qualidade por meio das técnicas de fotopolimerização em cuba. Suspensões estáveis e homogêneas impedem que problemas relacionados à sedimentação, tais como a descontinuidade da impressão, má aderência entre as camadas, imprecisão dimensional e gradientes de concentração ocorram e comprometam a qualidade das peças impressas [68,86]. Para isto, é preciso que as partículas sólidas estejam devidamente dispersas, individualizadas no meio líquido, e permaneçam estáveis contra sedimentação por um longo tempo, de algumas horas a vários dias [13,84]. Como a sedimentação devido à ação da gravidade é um dos principais indicativos da falta de estabilidade, preparar suspensões com reologia adequada é fundamental para evitar sua ocorrência. Embora utilizar partículas maiores, acima de 10 μm , possa ser vantajoso para reduzir a viscosidade das suspensões, normalmente elas estão mais propensas à sedimentação em comparação às de menor dimensão, pois a ação nas quais a ação da força da gravidade é menor [86]. No entanto, partículas entre 0,2 μm e 3 μm são preferíveis em suspensões para a fotopolimerização em cuba, principalmente por serem mais reativas durante a sinterização, proporcionando a obtenção de peças mais densas com melhores propriedades mecânicas [50,68].

Partículas nessa faixa de tamanho, além de aumentar a viscosidade das suspensões, também estão sujeitas à ação de forças superficiais, como movimento browniano e van der

Waals, as quais afetam sua dispersão, levando à formação de aglomerados [68,84]. Devido à maior taxa de sedimentação em comparação às partículas individualizadas, os aglomerados são altamente susceptíveis à sedimentação, o que torna sua presença indesejável para alcançar tanto suspensões homogêneas e estáveis, como microestruturas densas e com menos defeitos [84,87]. Dessa forma, eliminar a formação dos aglomerados por meio da estabilização das partículas em suspensão é extremamente importante [84,86]. Isto pode ser feito através do uso de dispersantes que, dependendo do tipo, pode minimizar as forças de atração de van der Waals entre as partículas por meio de diferentes mecanismos de dispersão, ajudando a dispersá-las de forma estável e reduzindo a viscosidade de suspensões altamente concentradas [50,68,88]. Os mecanismos de dispersão, responsáveis pela introdução de forças repulsivas entre as partículas em suspensão, são classificados em estabilização eletrostática, estabilização estérica e estabilização eletroestérica, conforme ilustrado na Figura 19.

Figura 19: Mecanismos de estabilização.



Fonte: Oliveira et al. (2000) [84]

No primeiro tipo, as forças repulsivas indispensáveis para evitar a formação de aglomerados dependem diretamente do potencial elétrico gerado ao redor de partículas eletricamente carregadas. O desenvolvimento de cargas na partícula ocorre devido à interação de sua superfície com o meio líquido e, por consequência, dá origem a um potencial elétrico superficial de mesma carga. Em suspensões aquosas, íons de sinais opostos presentes no meio líquido são fortemente atraídos pelo potencial elétrico superficial e adsorvem na superfície da partícula, formando a camada de Stern. Como essa adsorção é espacialmente limitada, esses

íons adsorvidos apenas reduzem a magnitude do potencial superficial, de modo que íons não adsorvidos continuam sendo atraídos pela partícula e ficam fracamente ligados a ela. Dessa forma, com o aumento da distância da superfície, a concentração de íons de sinais opostos ao redor da camada de Stern diminui, enquanto a quantidade de íons de mesma carga da partícula aumenta gradativamente, dando origem a uma camada difusa e reduzindo ainda mais o potencial elétrico nesta região. Esta redução decorre da diminuição progressiva da quantidade de íons de sinais opostos por conta da repulsão que surge entre eles e aqueles que já se encontram adsorvidos na camada de Stern. Portanto, conforme a presença de íons de sinais opostos diminui, a repulsão também tende a diminuir até alcançar a neutralidade do meio líquido [84]. Na prática, obter suspensões estáveis somente por mecanismos eletrostáticos pode ser difícil, pois elas se encontram em um estado termodinamicamente metaestável [84,88]. Logo, se as partículas tiverem energia suficiente para ultrapassar a barreira contra a aglomeração, aglomerados podem ser formados para alcançar o estado de menor energia [68].

A estabilização estérica ocorre através da adsorção de moléculas orgânicas neutras na superfície das partículas, de modo que sua cadeia molecular seja suficientemente longa para promover a repulsão entre partículas adjacentes por meio de um impedimento físico [84,88]. Os polímeros normalmente utilizados neste mecanismo devem apresentar grupos de ancoragem e cadeia polimérica que sejam compatíveis com a superfície da partícula e com o meio líquido, respectivamente. Dessa forma, o uso de copolímeros pode ser interessante para a estabilização estérica, visto que sua estrutura molecular é formada pela combinação de segmentos compostos por diferentes monômeros, com afinidades distintas com a partícula e o meio líquido [68,84]. Para que a estabilização da suspensão seja eficaz, a ancoragem entre a partícula e o polímero deve ser forte o bastante para evitar a dessorção. Além disso, é importante que o polímero recubra totalmente a superfície da partícula e a camada adsorvida tenha uma espessura suficiente para superar as forças de van der Waals e evitar a floculação causada pelo efeito *bridging* [84,88]. A morfologia da adsorção também é fundamental para o sucesso da estabilização estérica. Uma configuração paralela à superfície devida à forte interação entre o polímero e a partícula resulta em um menor espessura da camada adsorvida; em contrapartida, se a afinidade pelo meio líquido for maior, o efeito estérico é maximizado por uma configuração mais estendida do polímero [84].

Embora uma barreira estérica espessa seja necessária para uma boa dispersão, uma cadeia polimérica muito extensa na direção do meio líquido pode provocar o surgimento de “pontes” entre as partículas devido à sua adsorção simultânea na superfície de várias partículas.

Isto é conhecido como efeito *bridging*, cuja ocorrência e intensidade é condicionada ao peso molecular do polímero, que pode levar à floculação das partículas se o polímero usado tiver alto peso molecular [84]. Diferentemente da estabilização eletrostática, a estérica pode ser empregada para dispersar tanto suspensões aquosas como não aquosas, desde que seja escolhido um polímero adequado [68,84,88]. Além disto, o mecanismo estérico também pode ser vantajoso em relação ao eletrostático por promover facilmente a redispersão de sistemas aglomerados e por ser independente da concentração iônica, o que permite a estabilização de suspensões em valores de pH intermediários [84].

Um outro tipo de mecanismo de estabilização é o eletroestérico, considerado uma combinação entre os dois anteriores, pois confere à suspensão uma estabilização eletrostática juntamente com uma barreira estérica [68]. Aqui ocorre a adsorção de moléculas com grupos ionizáveis sobre a superfície das partículas, as quais são comumente conhecidas como polieletrólitos. Quando em contato com o meio líquido, os grupos ionizáveis presentes ao longo do comprimento da cadeia polímera sofrem dissociação, gerando íons que contribuem para a estabilização das suspensões por meio da repulsão entre as cadeias carregadas. Isto, somado ao efeito estérico devido à molécula adsorvida, dificulta a aproximação das partículas e, portanto, impede que aglomerados sejam formados na suspensão [84]. A adsorção do polieletrólito sobre a superfície da partícula provoca alterações na carga superficial que, além da originada pela sua reação com o meio líquido, passa a ser influenciada pela carga elétrica da molécula adsorvida gerada após a dissociação. Devido à natureza iônica do polieletrólito, suspensões aquosas podem ser bem dispersas eletroesticamente [68,84]. No entanto, o sucesso da estabilização por mecanismos eletroestéricos depende da natureza e da extensão da cadeia polimérica da molécula adsorvida, bem como das condições que promovem sua dissociação [84].

A escolha do mecanismo de estabilização adequado deve considerar as características das partículas e do meio líquido em que serão dispersas, bem como a afinidade entre eles. Na fotopolimerização em cuba, o meio líquido é composto principalmente por monômeros, sendo os acrilatos bastante usuais como ligantes orgânicos de partículas cerâmicas [7,68]. Tais monômeros possuem grupos funcionais reativos que influenciam a reação de polimerização. A presença de mais de um grupo funcional proporciona a reticulação da fase orgânica durante a polimerização, o que confere uma maior resistência e rigidez às peças impressas se comparado ao uso de monômeros com apenas um grupo reativo. De modo que, quanto maior for o número de grupos reativos, maior é o grau de reticulação da fase orgânica, em contrapartida, maior será a viscosidade do monômero que, conseqüentemente, eleva a viscosidade da suspensão [68]. Por

isso, é comum adicionar solventes não reativos na formulação das suspensões a fim de reduzir sua viscosidade, formando um sistema monômero/solvente que, dependendo da solubilidade da fase orgânica, pode ser aquoso (solúvel em água) ou não aquoso (solúvel em solvente orgânico). Porém, também é possível preparar suspensões a partir de monômeros puros, desde que não sejam muito viscosos [50,68].

É importante que o líquido tenha afinidade com a superfície das partículas cerâmicas, cuja natureza é hidrofílica devido à presença de grupos hidroxila (-OH). Suspensões cerâmicas compostas somente pelo monômero podem ser preparadas se ele apresentar hidroxila como grupo reativo, como é o caso dos monômeros monofuncionais. O caráter hidrofílico destes monômeros permite que eles interajam com a superfície das partículas por ligações de hidrogênio. Isto proporciona uma boa dispersão da fase sólida, mesmo sem a adição de dispersantes, já que o próprio monômero pode atuar como dispersante [68,78]. No entanto, como tais suspensões são difíceis de curar, monômeros acrilatos de maior funcionalidade, conhecidos como agentes reticuladores, são adicionados para melhorar as condições de polimerização [78]. Formulações deste tipo também foram utilizadas na fotopolimerização em cuba contendo vidros, na qual o monômero principal era um acrilato monofuncional, enquanto monômeros diacrilato e triacrilato foram usados como agentes reticuladores [22,23,32,38,40,53,54].

Outra possibilidade é a elaboração de suspensões aquosas utilizando monômeros solúveis em água, geralmente a base de acrilamida [68,82]. Tipicamente, essas suspensões são formuladas com base em um sistema monômero/solvente apresentado por Griffith e Halloran, no qual as partículas cerâmica são dispersas em um meio líquido formado pela adição dos monômeros acrilamida e metilenoacrilamida a uma solução de água e etilenoglicol [7,68]. Apesar de serem interessantes por sua facilidade em dispersar partículas cerâmicas, bem como por sua baixa viscosidade e baixa liberação de compostos orgânicos voláteis [7,50], suspensões a base de água não produzem peças impressas com boa resistência mecânica. Além disso, a grande quantidade de água a ser eliminada durante a secagem da peça provoca uma retração significativa, podendo causar sua delaminação e empenamento [68]. Dessa forma, é bastante comum se deparar na literatura com suspensões cerâmicas não aquosas utilizando monômeros diacrilatos e/ou triacrilatos puros ou dissolvidos em solventes orgânicos, conferindo melhor resistência mecânica às peças impressas [50,68]. Na maioria das vezes, monômeros acrilatos menos viscosos são preferível, sendo bastante comum o uso do hexanodiol diacrilato (HDDA) puro ou combinados com outros acrilatos multifuncionais, tal como o trimetilolpropano

triacrilato (TMPTA) [50,82]. No entanto, é muito difícil dispersar partículas cerâmicas em suspensões não aquosas, visto que sua capacidade de dispersão fica comprometida em meio apolar [7]. Logo, para promover a estabilidade destes sistemas é preciso modificar a superfície das partículas através do uso de dispersantes adequados que, além de proporcionar a afinidade entre as partículas e o meio líquido, também possam dispersá-las [68].

É válido destacar que a adição de dispersantes à suspensão apresenta um valor mínimo ideal para satisfazer as condições de processamento e conformação. Essa quantidade ideal pode ser determinada por meio de testes experimentais que permitam avaliar a influência de diferentes dispersantes e de suas concentrações sobre a viscosidade e a estabilidade das suspensões [50,68]. Um método bastante comum de se avaliar a estabilidade ao longo do tempo é por meio de testes de sedimentação simples, no qual as suspensões preparadas são colocadas em recipientes graduados com tampas e deixadas em repouso. O volume sedimentado (ou seja, a altura da interface de sedimentação) é então medido em intervalos de tempo pré-determinados, permitindo comparar qualitativamente as diferentes suspensões e identificar aquela com a menor taxa de sedimentação [68,86]. Com relação à viscosidade, equipamentos que medem a viscosidade em função da taxa de cisalhamento podem ser utilizados, tais como viscosímetros [79,80] e reômetros rotacionais com tensão controlada [77,86]. Portanto, a preparação de suspensões adequadas para fotopolimerização em cuba envolve uma longa etapa de otimização da formulação para obtenção de um sistema homogêneo e estável, com uma alta concentração de sólidos e uma viscosidade abaixo de 3 Pa.s, a fim de se fabricar peças com as características dimensionais e propriedades finais desejadas.

2.2.2. Tratamento térmico

Após a impressão 3D, as peças à verde resultantes são removidas da plataforma de construção e submetidas a uma etapa de limpeza, normalmente por imersão em álcool isopropílico, para remover o excesso de material que não foi polimerizado. Em seguida, assim como nas técnicas convencionais de processamento cerâmico baseadas em suspensões, tais como a moldagem por injeção, *tape casting* e extrusão, as peças impressas por técnicas de fotopolimerização em cuba também passam por um tratamento térmico de duas etapas. A primeira consiste na remoção do ligante orgânico, conhecida como *debinding*, seguida pela sinterização em alta temperatura para obtenção de peças de alta qualidade, densas e com as propriedades finais desejadas [13,73]. O mesmo também é feito na fotopolimerização em cuba de peças de vidro [14,48], bem como de biovidros e vitrocerâmicas [15,20,35–37,66].

O *debinding* é a etapa mais crítica, complexa e delicada do processo de tratamento térmico. A decomposição térmica, que consiste no aquecimento controlado da peça em atmosfera gasosa, é um método bastante popular para eliminar ligantes orgânicos no processo cerâmico [89,90]. Conforme a temperatura aumenta e dependendo da atmosfera no interior do forno, produtos voláteis são formados à medida que a fase orgânica se degrada, e devem se difundir até a superfície do componente para serem eliminados [89]. É essencial que a fase orgânica seja volatilizada ou decomposta por completo antes da sinterização, para isto, o ciclo de aquecimento deve ser projetado adequadamente [50,89,90]. Apesar de ser um processo relativamente simples, na prática é muito difícil controlá-lo, visto que pode ser afetado por fatores como composição e estrutura química do polímero, sua quantidade e interação com a superfície da partícula, bem como a geometria da peça, atmosfera do forno e protocolo de queima [89]. Além disso, outros mecanismos químicos e físicos também podem ocorrer durante a queima, como interações químicas entre o ligante orgânico e a superfície das partículas e mudanças na distribuição do ligante no interior da peça verde [89,90].

Em processo de conformação onde grandes quantidades de ligantes orgânicos são empregadas, como na moldagem por injeção, extrusão e fotopolimerização em cuba, os poros do componente ficam completamente preenchidos com a fase orgânica, em um estado saturado, de modo que sua remoção deve ser suficientemente lenta para garantir sua completa eliminação. Isto é importante para evitar uma série de defeitos, tais como formação de bolhas, poros e trincas, empenamento, inchaço, retração anisotrópica, retenção de carbono e delaminação durante o *debinding*, afetando a sinterização das peças e comprometendo suas propriedades e desempenho [66,89–91].

A formação de bolhas e trincas é um problema comum no início do processo de queima do ligante orgânico [89,90]. As bolhas podem se formar quando a temperatura excede o ponto de ebulição dos compostos do sistema ligante, mas também podem ser devido ao acúmulo localizado de produtos voláteis provenientes da degradação que não foram capazes de se difundir para fora da peça [89]. Um aumento na taxa de aquecimento, pode induzir o surgimento de bolhas mesmo devido à rápida produção de gases [90]. Além disso, a superfície das partículas sólidas pode conter preferencialmente sítios de nucleação heterogênea para o surgimento de bolhas [89,90]. Já a formação de trincas pode ocorrer durante a remoção do ligante orgânico em peças com grandes quantidades de polímero de baixo peso molecular sob altas taxas de aquecimento, quando o grande volume de produtos voláteis provenientes de sua decomposição não tiver tempo suficiente para se difundir para fora da estrutura. Isto leva ao

acúmulo de tensões internas na peça devido ao aprisionamento dos gases que, por sua vez, leva à formação de trincas e delaminação [69,90]. A dimensão da peça também é um fator que contribui para a ocorrência de trincas, visto que a difusão dos produtos de decomposição se torna significativamente limitada em peças muito grandes e espessas, o que favorece a formação de trincas [69,90,92].

No caso particular da fotopolimerização em cuba, a delaminação é decorrente do trincamento entre as camadas de deposição. No entanto, observou-se que ela também pode surgir durante o *debinding* devido à presença de monômeros residuais, não polimerizados, na peça verde. Isto pode ocorrer se tensões internas provenientes da retração de polimerização surgirem na estrutura devido à polimerização termicamente ativada do monômero durante o aquecimento [93]. Um outro fator que pode contribuir para a formação de trincas é o tamanho de partículas. Partículas muito finas, com tamanho médio (D_{50}) inferior à 1 μm , favorecem o surgimento de trincas intralamelares (isto é, no interior de uma mesma camada de deposição) devido ao acúmulo de pressões internas decorrente do aprisionamento de gases no interior dos poros micrométricos formados durante a eliminação do ligante [92]. A retração de polimerização é um fenômeno comum nas técnicas baseadas na fotopolimerização em cuba, uma vez que os monômeros usados como ligante das partículas sólidas exibem densidades menores que os polímeros [69,93]. Sua ocorrência causa acúmulo de tensões que leva à deformação e delaminação durante a etapa de eliminação do ligante orgânico e está relacionada ao grau de reticulação dos monômeros. Quanto maior a funcionalidade, maior será a retração de polimerização. Além disso, a profundidade de cura das camadas bem como a escolha do líquido de limpeza para remover o excesso de material não polimerizado também podem dar origem a delaminação [69].

Distorções, tais como expansão, retração e perda da forma, podem ocorrer nas peças durante o processo de queima [90]. A eliminação por completo da fase orgânica leva à perda de massa no componente, cujo total deve ser equivalente à quantidade total de orgânicos presentes na suspensão [92]. Isto causa a retração do componente devido às perdas no volume à medida que o ligante é eliminado. A expansão da peça também pode acontecer, mas antes da degradação do ligante, e está associada à expansão térmica tanto da fase orgânica quanto das partículas durante o aquecimento. Já a perda de forma, ainda no *debinding*, pode manifestar-se principalmente no estágio de amolecimento do polímero [90]. Retrações adicionais podem ser observadas nas peças durante a etapa posterior de sinterização devido ao fechamento de poros deixados após a remoção do ligante orgânico. Sua extensão é influenciada fortemente pela

quantidade de sólidos na suspensão. A retração pode ser minimizada pelo aumento da fração volumétrica de sólidos, proporcionando assim uma maior precisão dimensional à peça ao final do processo [92]. Além disso, a presença de ligantes orgânicos residuais em uma peça parcialmente sinterizada leva à perda da forma devido a sua expansão causada pelos gases gerados pela decomposição da porção orgânica remanescente [91].

A presença de carbono remanescente após o *debinding* pode ser devido ao comportamento de degradação da fase orgânica e à interação do ligante com a superfície da partícula, bem como à atmosfera do forno durante a queima e à temperatura de oxidação do pó. O comportamento de degradação do ligante, bem como sua reação com a atmosfera de queima são os principais fatores que podem levar à decomposição incompleta do polímero e, conseqüentemente, à formação de resíduos de carbono [89,90]. Isto pode ocorrer quando o cronograma de queima é mal projetado, no qual os parâmetros como tempo, temperatura e atmosfera não tenham sido selecionados adequadamente [91]. Carbono residual nos componentes sinterizados geralmente afeta de forma negativa as propriedades mecânicas, ópticas, térmicas, magnéticas ou eletrônicas [50,90]. Em alguns casos, o carbono remanescente pode ser benéfico ao tornar as peças eletricamente condutoras [50], enquanto em outros pode ser prejudicial, pois, se a atmosfera durante a sinterização for deficiente em oxigênio pode causar redução em regiões localizadas na peça, levando à uma coloração escura [91].

Os defeitos que surgem na etapa de queima do ligante são dificilmente eliminados durante a sinterização e, muito pelo contrário, podem ser amplificados [90]. Por isso, muitas vezes, ciclos de aquecimento extremamente lentos (de várias horas a diversos dias) são adotados para evitar a ocorrência desses defeitos. Porém, tratamentos térmicos muito longos acabam comprometendo a produtividade do processo de fabricação [89,90]. Dessa forma, a otimização do cronograma de queima para um sistema ligante e geometria específica é muito importante para um bom acordo entre a eliminação eficaz do ligante orgânico e a produtividade.

A análise termogravimétrica (ATG) é muito utilizada no projeto de ciclos de aquecimento adequados, a partir da qual é possível analisar o comportamento de decomposição térmica dos compostos orgânicos. Uma termobalança é utilizada para medir a variação da massa de uma pequena amostra de material em função da temperatura, sob condições específicas de taxa de aquecimento, atmosfera de forno e velocidade de gás de arraste [94]. Os resultados obtidos são representados através de uma curva de massa residual em função da temperatura, a qual fornece informações acerca da temperatura de pico da taxa de decomposição e temperatura máxima de perda de massa para completa remoção do ligante [90,94]. A partir disso, é possível

determinar um protocolo de queima otimizado, no qual parâmetros como taxa de aquecimento, patamar isotérmico nas temperaturas críticas de decomposição dos compostos orgânicos e atmosfera do forno são definidos de modo a garantir a completa remoção do ligante de forma controlada e, assim, promover a máxima densificação. Isto é realizado com aumento lento da temperatura até o início da degradação da fase orgânica, e manutenção da temperatura em um patamar constante por tempo suficiente para sua completa eliminação. Em seguida, o aquecimento prossegue até a temperatura de sinterização, onde um patamar isotérmico também é estipulado para permitir a densificação da peça por meio da eliminação de poros [91], de modo que, ao final do tratamento térmico, peças de alta qualidade e sem defeitos sejam obtidas.

Com o que foi exposto, é possível concluir que a manufatura aditiva é uma alternativa excelente para a produção de componentes vítreos voltados a aplicações ópticas, fotônicas, microfluídicas, engenharia de tecidos e outras. No entanto, é perceptível que existe uma lacuna a ser preenchida quando se trata de sistemas vítreos de múltiplos óxidos, principalmente nas técnicas baseadas na fotopolimerização em cuba, como a estereolitografia e o processamento digital de luz, visto que grande parte dos estudos realizados se pautaram no uso de nanopartículas de sílica vítrea e alguns poucos em bio-vidros e vitrocerâmicas, ou ainda precursores moleculares para fornecer uma composição de múltiplos óxidos. Com o crescente interesse no uso destas técnicas em virtude de sua capacidade em produzir peças pequenas e altamente complexas, com qualidade superficial, precisão dimensional e alta resolução [14,21–23,38,39,48,49], este trabalho visa ampliar a disponibilidade de matérias-primas vítreas para impressão 3D por meio do processamento digital de luz (DLP). Partículas de vidro soda-cal-sílica provenientes da moagem de um vidro de janela comercial foram utilizadas como carga sólida na preparação de uma suspensão fotossensível com características reológicas adequadas para seu processamento em um equipamento de impressão 3D por DLP comercial. Para isto, investigou-se o comportamento reológico e a estabilidade das suspensões preparadas com diferentes dispersantes, assim como o efeito da carga sólida sobre a reologia. Um cronograma de queima foi projetado com base em análise termogravimétrica e testes de sinterização foram realizados para analisar o comportamento das peças durante tratamentos térmicos para queima de ligante e a consolidação do material.

3. OBJETIVOS

O presente estudo busca avançar nas pesquisas sobre manufatura aditiva de vidros com o objetivo principal de desenvolver uma suspensão fotossensível de vidro soda-cal-sílica, a partir de um vidro de janela comercial devidamente moído, para a impressão 3D em um equipamento comercial de processamento de digital de luz (DLP) de baixo custo. Além disso, este trabalho também visa:

- Caracterizar a suspensão quanto ao seu comportamento reológico;
- Verificar quais níveis dos parâmetros reológicos da suspensão satisfazem os requisitos necessários para a técnica de manufatura aditiva adotada;
- Analisar os efeitos de diferentes dispersantes e concentração de sólidos sobre a reologia e a estabilidade da suspensão;
- Investigar o comportamento da peça impressa durante a queima; e
- Caracterizar as peças impressas após a sinterização.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Uma suspensão fotossensível de vidro soda-cal-sílica, composta por cargas sólidas dispersas em um meio líquido fotossensível adequada à técnica de manufatura aditiva pelo processamento digital de luz (DLP) foi desenvolvida, caracterizada e otimizada para realizar a impressão 3D de pequenos objetos de vidro utilizando um equipamento comercial de baixo custo, conforme descrito a seguir.

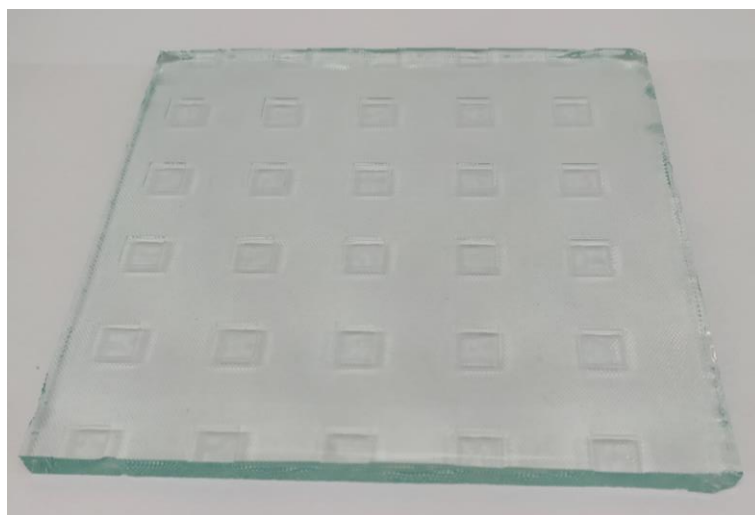
4.1. Matérias-primas

Placas de vidro de janela impresso do tipo *Quadrato*, de 15 X 15 cm e composição química aproximada de 70,5% SiO₂, 13,1% Na₂O e 10,3% CaO (em peso)⁵, conforme mostrado na Figura 20, foram gentilmente fornecidas pela União Brasileira de Vidros (UBV). Elas foram cominuídas na forma de pó para serem adicionadas ao meio líquido fotossensível composto pelo monômero, fotoiniciador e dispersante. Para compor o meio líquido foram selecionados o polietilenoglicol diacrilato de peso molecular médio (M_w) 250 g/mol (PEGDA 250, Sigma Aldrich, EUA), um composto orgânico bifuncional formado por três unidades repetidas de polietilenoglicol (PEG) e dois grupos funcionais acrilato e o óxido fenilbis (2,4,6 – trimetilbenzoil) fosfino (PPO, Sigma Aldrich, EUA) para atuarem como monômero e fotoiniciador, respetivamente. Optou-se pelo PPO devido à sua grande faixa de absorção luminosa, chegando a absorver a luz eficientemente até 465 nm [95], o que o torna adequado para o comprimento de onda $\lambda = 405 \text{ nm}$, emitida pela impressora 3D usada neste trabalho. A escolha do PEGDA 250 se deu em virtude de sua viscosidade relativamente baixa, 12 mPa.s, e por apresentar um comportamento tipicamente Newtoniano ver APÊNDICE A – Comportamento reológico do monômero), que são as características reológicas desejadas para monômeros em suspensões fotossensíveis com alta concentração de sólidos [50]. Além disso, a multifuncionalidade do PEGDA 250 foi igualmente levada em consideração durante a escolha, devido à presença de dois grupos funcionais reativos (acrilato) capazes de promover a reticulação ao redor das partículas durante a fotopolimerização da suspensão [68]. A intenção é verificar a viabilidade de se preparar uma suspensão livre de solventes e de composição

⁵ Obtida por análise de espectroscopia de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) utilizando o espectrômetro de emissão óptica (iCap 6300 Duo, Thermo Scientific), realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica (LCT – Poli/USP).

diferente das tipicamente relatadas para a manufatura aditiva de vidros em pó por fotopolimerização em cuba, cujo sistema ligante consiste em uma mistura de um monômero monofuncional (p. ex., HEMA e HBA) e um reticulador (monômeros de maior funcionalidade, como TEGDA e TMPTA) [22,23,32,38,40,53].

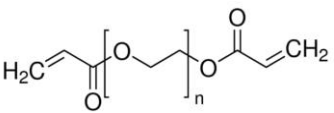
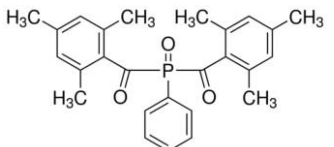
Figura 20: Placa de vidro de janela



Fonte: Próprio autor (2021)

Além disso, seis dispersantes comercialmente disponíveis foram testados para compor a formulação da suspensão fotossensível de vidro soda-cal-sílica. Cinco deles foram fornecidos pela BYK Chemie (Alemanha) e o Triton X-100 pela Sigma Aldrich (USA). A Tabela 1 apresenta a estrutura molecular e a natureza química, bem como a densidade dos componentes que fazem parte do meio líquido. Álcool isopropílico (IPA) adquirido da Êxodo Científica também foi utilizado tanto na etapa de moagem à úmido das partículas de vidro como na limpeza das peças impressas.

Tabela 1: Características químicas e densidades do monômero, fotoiniciador e dispersantes.

Matéria Prima	Componente	Estrutura molecular/ natureza química	Densidade (g/cm ³)
Mônomo	Poli (etileno glicol) diacrilato (PEGDA 250)*		1,11
Fotoiniciador	Óxido fenilbil (2,4,6-trimetilbenzoil) fosfino		-

(PPO)			
Dispersante	DISPERBYK 111 (BYK Chemie)	Copolímero com grupos ácidos (poliéster de ácido fosfórico)	1,16
	DISPERBYK 2001 (BYK Chemie)	Solução de um copolímero acrilato estruturado com grupos de pigmentos afínicos	1,03
	DISPERBYK 2155 (BYK Chemie)	Copolímero em bloco com grupos básicos e de pigmentos afínicos (polialquileno imina modificado com poliéster poliglicol)	1,06
	DISPERBYK 2158 (BYK Chemie)	Solução de copolímero com grupos de pigmentos afínicos (polialquileno imina modificado com poliéster)	1,08
	DISPERBYK W-969 (BYK Chemie)	Solução de um sal alquilamônio hidrofuncional de um copolímero ácido (mistura de 2- fenoxietanol e sal alcanolamônio de poliéster ácido)	1,09
	Triton X-100 (Sigma Aldrich)	Surfactante não iônico com uma cadeia hidrofílica de óxido de polietileno e um grupo hidrofóbico de hidrocarboneto aromático (Octilfenol Polietoxietanol)	1,06

Informações retiradas das fichas de dados técnicos e de segurança dos respectivos componentes. Os valores das densidades foram reportados a 20 °C e 25 °C para os dispersantes DISPERBYKs e Triton X-100, respectivamente.

*n, correspondente ao número de unidade repetidas de polietilenoglicol (PEG), é igual a 3 [79,96].

4.2.Preparação da suspensão fotossensível de vidro soda-cal-sílica

4.2.1. Obtenção e caracterização do pó

A preparação da suspensão começa com a obtenção do pó de vidro soda-cal-sílica a partir das placas do vidro de janela. Um pó com um tamanho médio de partícula (d_{50}) entre 1 e 2 μm foi adotado para compor a formulação das suspensões, buscando-se trabalhar com um material particulado relativamente fino, que permita obter peças finais mais densas. Para isto,

as placas foram inicialmente submetidas a choque térmico por aquecimento até 600 °C a uma taxa de aquecimento de 20°C/min em um forno mufla (EDG 7000, EDG, Brasil) e, em seguida, resfriamento rápido em água destilada à temperatura ambiente. Esta mudança brusca de temperatura gera tensões nas placas, já que a superfície em contato com a água esfria mais rapidamente que o seu interior, induzindo à formação de trincas, o que facilita sua fragmentação em pedaços menores. Com o auxílio de um socador metálico manual, as placas foram posteriormente fragmentadas como mostrado na Figura 21.

Figura 21: Fragmentos da placa obtidos após choque térmico e britagem manual.



Fonte: Próprio autor (2021)

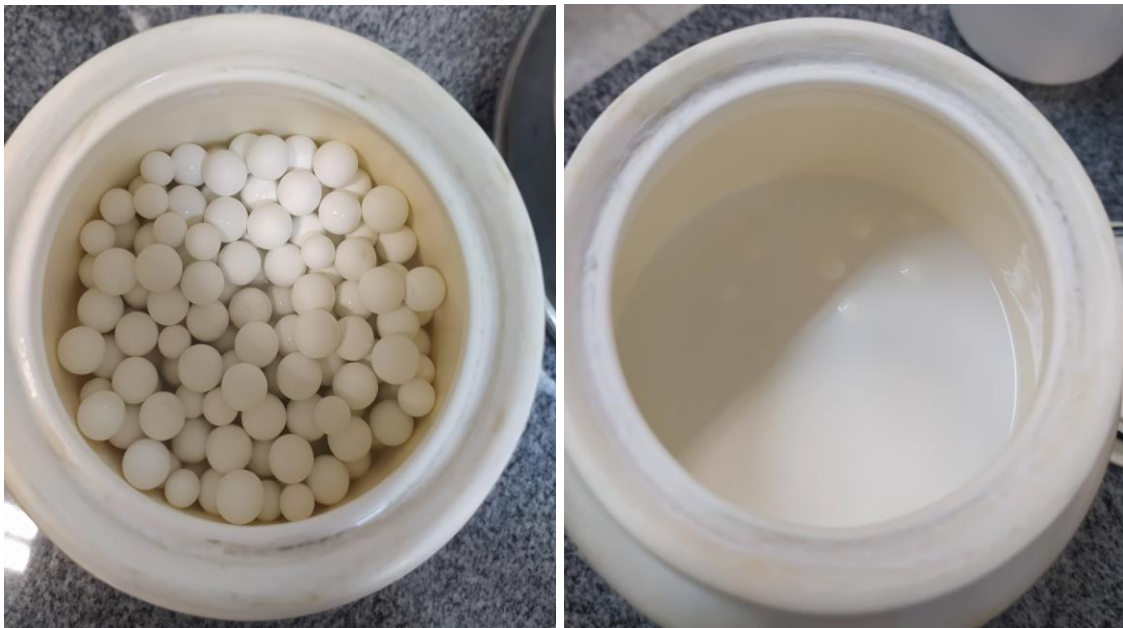
O material fragmentado foi posteriormente submetido à moagem em moinho de discos de zircônia (Pulverisette 13, Fritsch, Alemanha), mostrado na Figura 22. A distância entre os discos foi ajustada de 5,0 a 0,05 mm até o pó resultante alcançar um tamanho médio de partícula de aproximadamente 50 μm , que corresponde ao limite do equipamento. Em seguida, o material foi refinado em moinho de esferas por 72 h até obter o pó de vidro com d_{50} entre 1-2 μm . Para isto, um jarro e esferas de alumina foram utilizados para realizar a moagem à úmido do pó de vidro suspenso em álcool isopropílico, conforme Figura 23. Após concluída a moagem, o material foi retirado do jarro e levado para secagem em estufa (Venticell, MMM Group) a 70°C.

Figura 22: Moinho de discos de zircônia, Pulverisette 13.



Fonte: Próprio Autor (2021).

Figura 23: À esquerda, jarro e esferas de alumina usados na moagem à úmido e à direita o jarro preenchido com a mistura de pó de vidro e álcool isopropílico.



Fonte: Próprio autor (2021)

A distribuição de tamanhos de partículas foi caracterizada ao longo do processo de moagem utilizando-se um analisador de partícula por difração a laser (Analysette 22 NanoTec, Fritsch), mostrado na Figura 24, para determinar a eficiência da moagem no moinho de discos e a cada 24 h no moinho de esferas, bem como a faixa de tamanho de partículas alcançada. As

medidas do tamanho de partículas foram realizadas à úmido, e para isto uma pequena amostra do material após cada moagem foi previamente dispersa em um béquer contendo cerca de 200 ml água destilada à temperatura ambiente ($\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Uma espátula de laboratório metálica e uma pipeta de *Pasteur* plástica foram usadas para coletar a amostra do material e introduzi-la no analisador de partículas. Os parâmetros de ensaio foram ajustados no software de controle do equipamento, *MAS CONTROL*, selecionando-se a teoria de Mie, que permite a determinação do tamanho de partículas finas em suspensão com maior precisão que a teoria de Fraunhofer (recomendada para partículas grandes e de mesmo tamanho) [97]. No entanto, para tal, é imprescindível informar o índice de refração do meio líquido e dos sólidos que, neste trabalho, foram a água e o vidro soda-cal-sílica. Feito isto, foi realizada a calibração automática dos lasers e, em seguida, o material a ser analisado foi inserido no equipamento com o auxílio da pipeta de *Pasteur*, através do compartimento indicado pela seta em vermelho na Figura 24

Figura 24: Analisador de partículas por difração à laser.



Fonte: Próprio autor (2021)

Para realizar os cálculos de formulação da suspensão, a densidade do vidro precisou ser determinada e, neste trabalho, foi feita utilizando-se o Princípio de Arquimedes. As massas seca, imersa e úmida de três pequenas amostras da placa de vidro foram mensuradas em uma balança eletrônica de precisão com resolução de 0,01 g (AS 5500 C, Marte Científica). Inicialmente, as amostras foram pesadas ao ar para determinar sua massa seca (M_s). Em seguida, após a saturação das mesmas com água destilada por fervura, as massas imersas (M_i) foram determinadas imergindo-se as amostras em um béquer com água destilada à temperatura ambiente ($21\text{ }^{\circ}\text{C}$) com o auxílio do aparato mostrado na Figura 25. Como a densidade varia com a temperatura, nesta etapa, um termômetro de mercúrio foi usado para medir a temperatura da água. Por fim, as amostras foram levemente secas com uma gaze úmida, retirando-se

cuidadosamente o excesso de água presente em suas superfícies e depois foram pesadas ao ar para determinar a massa úmida saturada (M_u). Dessa forma, a densidade aparente, considerando o volume de poros, foi calculada conforme a Eq. (3), com o valor da densidade da água ($\rho_{\text{água}}$) corrigido pela temperatura [98,99].

$$D.A. = \frac{M_s}{(M_u - M_i)} * \rho_{\text{água}}, \quad [g/cm^3] \quad (3)$$

Figura 25: Aparato para medição da densidade pelo Princípio de Arquimedes

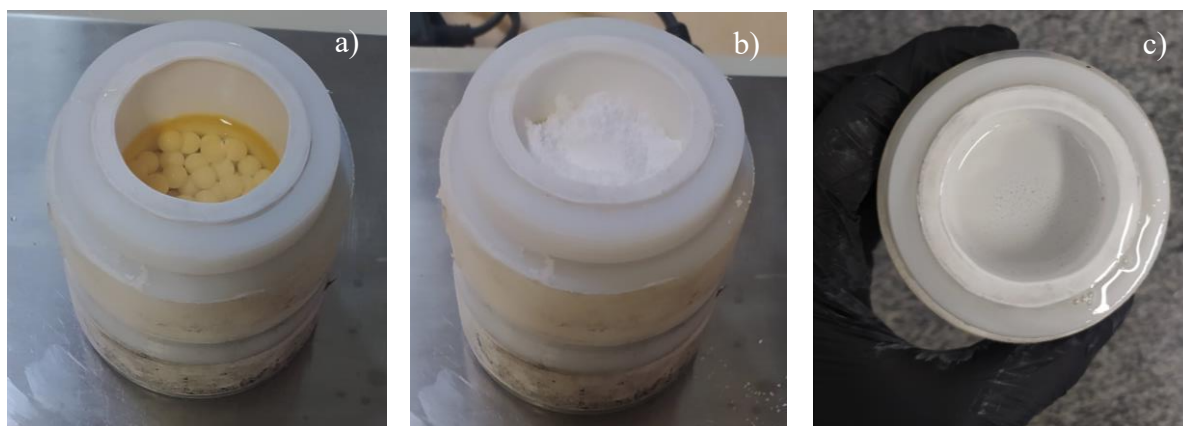


Fonte: Próprio autor (2022)

4.2.2. Preparação da suspensão fotossensível

A preparação da suspensão fotossensível começa misturando-se o monômero líquido (PEGDA 250) com o dispersante em um jarro de poliacetal, nas proporções calculadas (Figura 26a). Em seguida, foi feita a adição gradual do pó de vidro soda-cal-sílica moído, como mostrado na Figura 26b. À cada incremento de pó, o jarro era agitado manualmente para facilitar a incorporação de toda a carga sólida. Posteriormente, levou-se o material para homogeneização no moinho de esferas por 24 h, utilizando-se esferas de zircônia de 6,0 mm de diâmetro (ZetaBeads ZY 6.0, Netzsch) para propiciar a desaglomeração das partículas e, assim, obter uma suspensão o mais dispersa e homogênea possível (Figura 26c).

Figura 26: Preparação da suspensão. a) mistura do monômero com o dispersante; b) adição do pó de vidro; e c) suspensão homogênea.



Fonte: Próprio autor (2021)

Por fim, depois da homogeneização, a suspensão foi removida do jarro e vertida em um recipiente plástico para adição do fotoiniciador (PPO), em uma quantidade de 2% em peso com relação à massa do monômero. Para isto, utilizou-se um agitador magnético (KASVI) a 20 rpm e sem aquecimento a fim de proporcionar uma mistura uniforme. Em virtude da sensibilidade do fotoiniciador à luz, todo o processo de incorporação foi realizado revestindo-se o recipiente plástico com papel alumínio. Esta etapa final foi realizada após a escolha e otimização do dispersante de acordo com a avaliação do comportamento reológico das suspensões, descrita na seção 4.2.3.

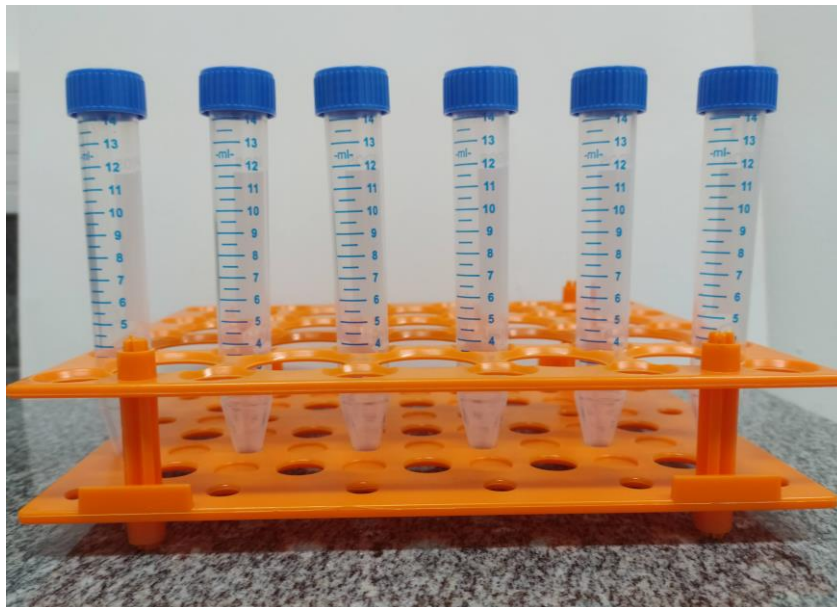
4.2.3. Caracterização da suspensão fotossensível

Preparar suspensões fotossensíveis que atendam aos requisitos de alta carga sólida ($\geq 40\%$ em volume e baixa viscosidade (< 3 Pa.s) é um dos grandes desafios das técnicas de manufatura aditiva baseadas na fotopolimerização em cuba, uma vez que a viscosidade aumenta significativamente à medida que a fração de volume de sólidos aumenta. Além disso, é muito importante que as suspensões sejam homogêneas e estáveis por longos períodos, a fim de se alcançar uma peça final com alta qualidade. Dessa forma, uma formulação adequada da suspensão deve ser alcançada mediante a avaliação de seu comportamento reológico em função dos diferentes dispersantes e sua concentração, bem como da fração volumétrica de partículas sólidas dispersas.

Inicialmente, investigou-se a influência dos diferentes dispersantes sobre a viscosidade e a estabilidade de suspensões contendo 40% em volume de partículas de vidro soda-cal-sílica

e 3% em peso de dispersante (concentração que resultou na menor viscosidade em um trabalho anterior com mulita na mesma impressora 3D usada aqui [80]). A viscosidade foi medida com um viscosímetro rotacional (DV2T Extra, Brookfield, Canadá) à temperatura ambiente, num intervalo entre 23 °C a 27 °C. Testes de sedimentação simples foram realizados para analisar a estabilidade das suspensões em função da taxa de sedimentação ao longo do tempo. Neste caso, amostras de aproximadamente 10 ml de cada suspensão foram armazenadas em tubos falcon graduados e mantidas em repouso no suporte por 30 dias, conforme a Figura 27. Assim, o volume de sólidos sedimentado foi registrado ao longo do tempo.

Figura 27: Suporte e tubos falcon graduados usados no teste de sedimentação simples.



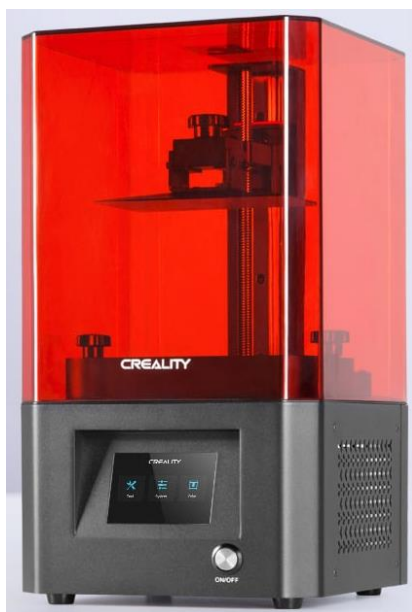
Fonte: Próprio autor (2022)

Seguiu-se então com a análise do efeito do dispersante sobre a viscosidade de suspensões preparadas com 40% em volume de carga sólida, buscando-se a menor viscosidade. Isto foi feito variando-se a concentração de dispersante de 1 até 5% em peso e determinando-se os respectivos valores de viscosidade. Outro fator significativo para o comportamento reológico de suspensões, a ser considerado na etapa de formulação, é a fração volumétrica de sólidos. Portanto, a influência da carga sólida sobre a viscosidade também foi estudada. Para isto, suspensões com diferentes concentrações de sólidos (35%, 45% e 50% em volume) foram preparadas com o 3% em peso do dispersante selecionado anteriormente. A viscosidade foi medida utilizando o viscosímetro rotacional (DV2T Extra, Brookfield, Canadá) O modelo de *Krieger-Dougherty* (Eq.(2)) foi usado para estimar a relação entre a viscosidade e a variação da carga sólida.

4.3. Impressão 3D das peças de vidro

Neste trabalho, para fabricar as peças de vidro foi utilizada uma impressora 3D DLP comercial de baixo custo, a Creality LD002-H (Creality 3D Technology Co. Ltd., Shenzhen, China), apresentada na Figura 28. A tecnologia de manufatura aditiva empregada é o processamento digital de luz (DLP) do tipo “*bottom-up*”, na qual a fonte de luz que permite a cura seletiva da suspensão fotossensível se localiza abaixo da cuba. Neste equipamento, a luz é emitida por um projetor de luz digital (composto por um conjunto de LEDs) sobre o painel LCD monocromático que opera na faixa de luz visível com um comprimento de onda de 405 nm (luz violeta). A impressão das peças foi feita tomando como base modelos digitais 3D projetados no software Inventor (Autodesk), bem como arquivos prontos baixados diretamente do site *Thingiverse*, no formato stl. Antes de iniciar o processo de impressão é preciso fatiar os modelos digitais 3D em camadas, isto é, convertê-los em um arquivo de formato stl ou em um outro que possa ser lido pela impressora 3D. Para isto, utilizou-se o software de fatiamento Chitubox instalado em um computador.

Figura 28: Impressora 3D DLP comercial, Creality LD 002H.



Fonte: Guse (2021) [100]

Na etapa de pré-impressão, realizada no próprio software Chitubox, fez-se o ajuste da escala do objeto a ser impresso, respeitando-se o limite da área da base de impressão do equipamento. Em seguida, foram configurados os parâmetros de impressão tais como altura da camada e tempos de exposição. Para garantir uma boa adesão da primeira camada com a

plataforma de construção, o tempo de exposição de base (correspondente ao tempo de cura das camadas inferiores) deve ser maior que o tempo das demais camadas. Dessa forma, uma exposição de 7 s foi estipulada para as cinco primeiras camadas de base, enquanto o tempo para as demais foi de 1,5 s. Já a altura das camadas, importante para a qualidade superficial das peças impressas, foi definida em 50 μm . Com tais parâmetros estabelecidos, segue-se com o fatiamento do modelo digital que, ao final, além de fornecer o tempo total impressão, também gera o arquivo no formato *ctb* compatível com a impressora usada.

Como a impressora 3D não está diretamente conectada ao computador, o arquivo precisou ser salvo em um pen-drive e este foi posteriormente inserido na entrada USB do equipamento. Inicialmente, realizou-se a calibração da plataforma de construção, para assegurar que ela estivesse o mais paralela possível com o fundo da cuba e não esbarrasse em suas paredes. Para isto, no painel de navegação da impressora, através da aba ‘tool’, selecionou-se o comando manual e, em seguida, ‘home’ (identificado pelo desenho de uma casa), permitindo-se que a plataforma de construção descesse até encostar no fundo da cuba. Logo depois, na aba ‘print’ o arquivo foi selecionado e os parâmetros de impressão puderam ser conferidos e selecionados. A partir de então, as peças começaram a ser impressas camada a camada. À medida que as camadas iam sendo fotopolimerizadas, a plataforma se elevava a uma distância equivalente à altura da camada e uma nova camada de suspensão era espalhada sobre a anterior para ser curada. O processo se repetiu até que o objeto fosse completamente concluído. Depois de impressas, as peças foram cuidadosamente removidas da plataforma de construção, lavadas com álcool isopropílico, para retirar o excesso de suspensão não curada, e secas em estufa à 100 °C durante 24 h.

4.4. Tratamento térmico

As peças de vidro impressas devem ainda passar por uma etapa de pós-tratamento térmico para remoção do ligante orgânico e, posterior, sinterização. Como já dito, um tratamento térmico otimizado, principalmente na etapa de remoção do ligante orgânico por decomposição térmica (*debinding*), é extremamente importante, visto que um protocolo de queima mal estabelecido pode produzir inúmeros defeitos, tais como trincas, poros e bolhas, assim como delaminação, inchaço, empenamento e resíduos de carbono [66,69,89–91], pela rápida remoção ou até mesmo pela remoção incompleta do ligante orgânico das peças que, por sua vez, podem ser amplificados durante a sinterização. Isto acaba comprometendo a densificação e, conseqüentemente, as propriedades finais das peças. Portanto, é indispensável

o planejamento adequado das taxas de aquecimento, dos patamares isotérmicos nas temperaturas de máxima decomposição dos orgânicos e da atmosfera do forno para garantir a remoção completa da fase orgânica de maneira segura, fornecendo assim condições ideais para uma boa sinterização. Para isto, a análise termogravimétrica (ATG) de duas amostras fotopolimerizadas foi realizada para acompanhar o perfil de decomposição térmica do monômero sozinho e em combinação com as partículas de vidro soda-cal-sílica, após impressão 3D. Isto foi feito com o uso de uma termobalança (Pyris 1 TGA, Perkin Elmer, EUA) em atmosfera ao ar com aquecimento até 800 °C a uma taxa de 10 °C/min. De modo a mapear a temperatura de sinterização ideal e, assim, otimizar o tratamento térmico, amostras impressas foram submetidas a testes de sinterização em diferentes temperaturas (600, 650 e 800 °C) utilizando o forno mufla (EDG 7000, EDG, Brasil) com a atmosfera ao ar. Estas temperaturas foram selecionadas de acordo com os resultados dos testes de sinterização realizados em amostras moldadas (descritos no APÊNDICE B – Estudo preliminar do tratamento térmico), bem como das micrografias obtidas a partir da análise por microscopia eletrônica de varredura (APÊNDICE C – Resultados da microscopia eletrônica de varredura).

4.5. Caracterização das peças de vidro sinterizadas

Após o tratamento térmico, as peças sinterizadas a 600 e 650 °C, em diferentes tempos de tratamento, foram caracterizadas quanto à densidade pela aplicação do Princípio de Arquimedes, utilizando-se uma balança eletrônica de precisão com uma resolução de 0,01 g (AS 5500 C, Marte Científica) para a determinação das massas seca, imersa e úmida das peças, seguindo o mesmo procedimento descrito na subseção 4.2, para o cálculo da densidade aparente das peças sinterizadas a partir da Eq. (3). A retração volumétrica das peças foi calculada a partir de seus volumes inicial e final de acordo com a Eq. (4). Utilizou-se um paquímetro digital (Absolute digimatic, Mitutoyo) para medir as dimensões das peças antes e após o tratamento térmico, e assim calcular os volumes.

$$RV (\%) = \left(\frac{V_0 - V_f}{V_0} \right) \times 100 \quad (4)$$

As peças também foram submetidas à difração de raios X para verificar se houve a cristalização do vidro durante os diferentes tratamentos térmicos propostos e identificar as possíveis fases cristalinas formadas. Os padrões de difração de raios X foram obtidos por meio do difratômetro de raios X (Ultima IV, Rigaku) com radiação de cobre Cu-K α 1 ($\lambda=1,540593\text{\AA}$),

sob varredura normal em um intervalo 2θ entre 5° a 60° , a um passo de $0,02^\circ$ /segundo e potência correspondente a 40 kV e 20 mA.

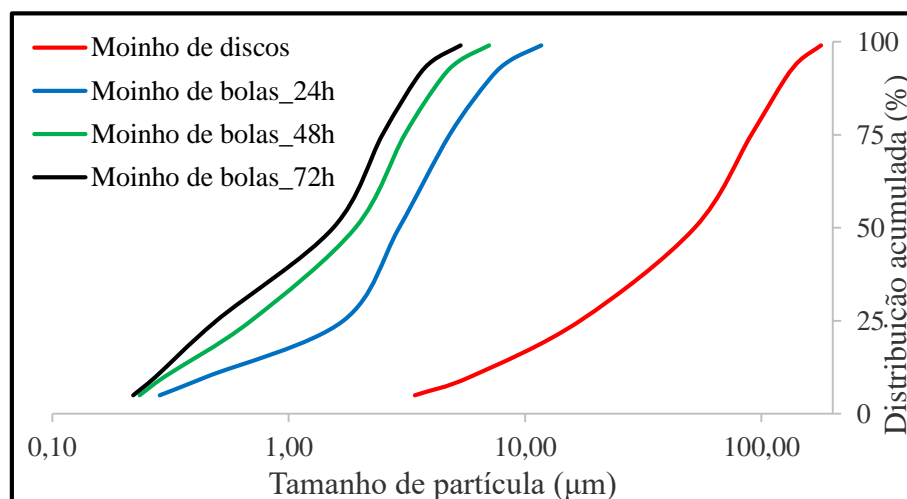
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.2. Caracterização do pó moído

O comportamento reológico das suspensões é fortemente afetado pelo tamanho médio das partículas [50,78]. A Figura 29 apresenta a distribuição do tamanho de partículas do pó de vidro soda-cal-sílica ao longo do processo de moagem. Como esperado, à medida que o tempo de moagem avança, a eficiência na redução do tamanho de partícula vai diminuindo. No entanto, 72 h foram suficientes para alcançar um tamanho médio de partícula (d_{50}) de $1,6 \mu\text{m}$, que atende ao intervalo de tamanho estipulado entre $1 \mu\text{m}$ a $2 \mu\text{m}$, e a faixa de tamanhos preferencial para a preparação de suspensões fotossensíveis, de $0,2 \mu\text{m}$ a $3,0 \mu\text{m}$ [50].

De acordo com os dados reunidos na Tabela 2, na forma de decis, é possível verificar a eficiência da moagem no moinho de discos (MD), alcançando um d_{50} de $52,1 \mu\text{m}$ após operação com a distância entre discos (GAP) ajustada em $0,05 \text{ mm}$. O desempenho do moinho de esferas (MB) foi mais significativo nas primeiras 24 h, com uma redução no tamanho médio de partícula de $52,1 \mu\text{m}$ para $3,0 \mu\text{m}$ (redução de 94,2%). Apesar da redução na eficiência ao longo do tempo de moagem, principalmente na proporção dos finos (d_{10}), após 72 h obteve-se um pó de vidro soda-cal-sílica relativamente fino, com quase todas as partículas abaixo de $3,5 \mu\text{m}$.

Figura 29: Distribuição do tamanho de partícula ao longo do processo de moagem



Fonte: Próprio autor (2022)

Pela determinação da densidade das três amostras da placa de vidro soda-cal-sílica

através do Princípio de Arquimedes, um valor médio de densidade de cerca de 2,50 g/cm³ foi obtido e adotado no cálculo da formulação das suspensões fotossensíveis.

Tabela 2: Distribuição do tamanho de partículas do pó de vidro soda-cal moído.

Amostras	Distribuição de Tamanho de Partículas (µm)		
	d ₉₀	d ₅₀	d ₁₀
MD	125,6	52,1	5,9
MB 24h	7,1	3,0	0,4
MB 48h	4,4	2,0	0,3
MB 72h	3,5	1,6	0,3

MD corresponde à moinho de discos; MB corresponde à moinho de esferas.

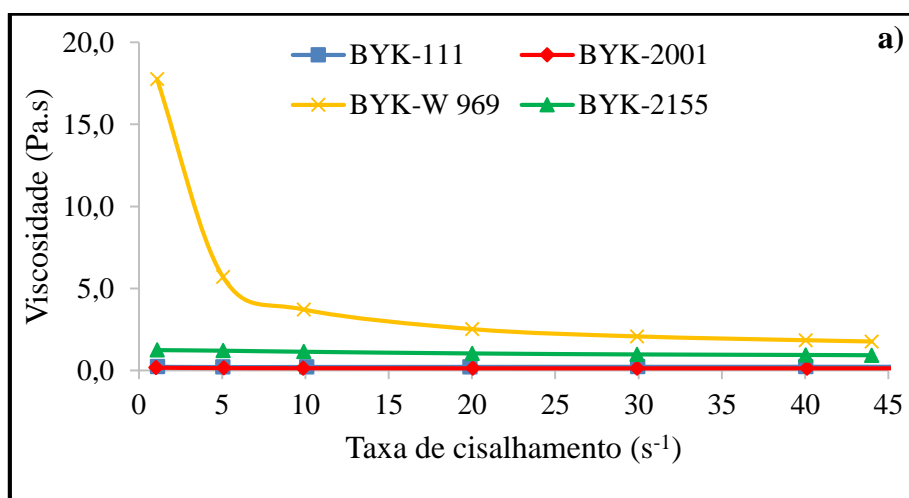
Fonte: Próprio autor (2021)

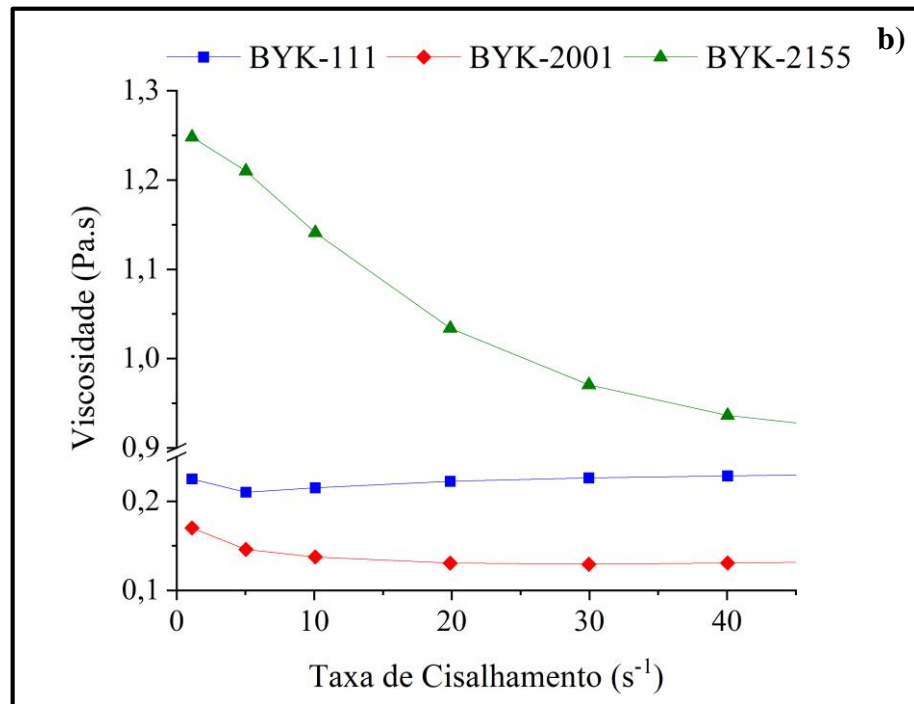
5.3. Comportamento Reológico

5.3.2. Influência dos diferentes dispersantes

A influência dos diferentes dispersantes sobre a viscosidade e a estabilidade de suspensões fotossensíveis, preparadas com 40% em volume de sólidos e 3% em peso de dispersante, foram avaliadas. A Figura 30a apresenta a curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento.

Figura 30: Curva da viscosidade em função da taxa de cisalhamento. a) Para diferentes dispersantes; b) para BYK-111, BYK-2001 e BYK-2155.





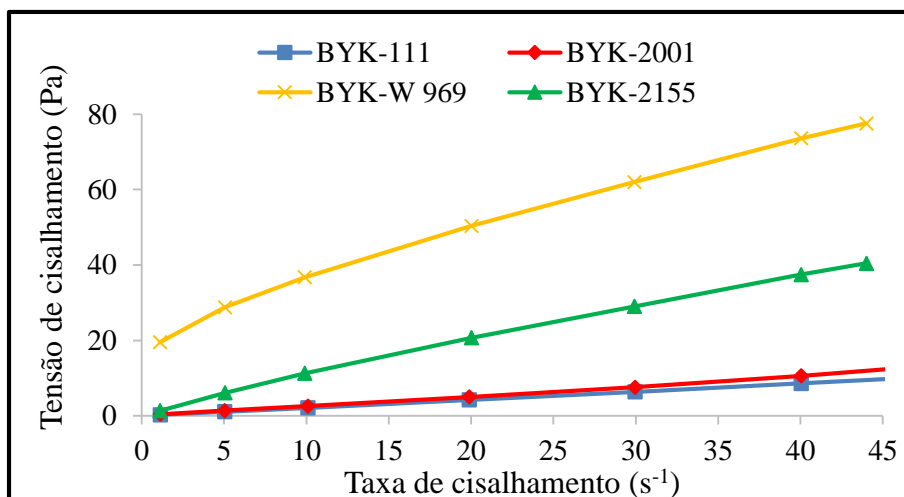
Fonte: Próprio Autor (2021)

Pode-se observar que a suspensão preparada com o dispersante BYK-W 969 apresenta uma viscosidade bastante elevada, acima de 15 Pa.s, em taxas de cisalhamento mais brandas. No entanto, à medida que a taxa de cisalhamento aumenta, a viscosidade diminui, configurando um comportamento tipicamente pseudoplástico, caracterizado pela diminuição da viscosidade em taxas de cisalhamento mais intensas [83]. Enquanto, as demais suspensões preparadas com o BYK-2155, BYK-111 e BYK-2001 exibem viscosidade abaixo de 3 Pa.s ao longo de toda o intervalo de taxa de cisalhamento analisada, como pode ser visto na Figura 30b. Além disso, é possível verificar a pseudoplasticidade das suspensões com BYK-2155 e BYK-2001, pela redução da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. Por outro lado, constatou-se um ligeiro aumento da viscosidade acima de 10 s⁻¹ para a suspensão com dispersante BYK-111, demonstrando uma transição de comportamento pseudoplástico para dilatante. Isto pode ser causado pela mudança de um estado onde as partículas estão ordenadas em camadas para um estado de desordem, dificultando o fluxo e, por consequência, provocando o aumento da viscosidade [68,101]. Embora os dispersantes BYK-2158 e Triton X-100 também tenham sido analisados, as suspensões preparadas com eles se mostraram extremamente viscosas ao ponto que seus valores de viscosidade excederam o limite de medição do viscosímetro.

A Figura 31 traz os resultados das medidas de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento. Percebe-se que as suspensões que apresentaram as menores viscosidades também exibiram tensões de escoamento (aquela necessária para dar início ao fluxo [83])

praticamente nulas, enquanto o BYK-W 969 apresentou uma tensão de escoamento relativamente alta, de aproximadamente 20 Pa. De fato, durante a preparação das suspensões, esta última não era capaz de fluir sobre o próprio peso, ao contrário das outras que fluíam facilmente, sem qualquer esforço adicional. No processamento digital de luz, assim como na estereolitografia, uma tensão de escoamento alta é considerada um obstáculo ao espalhamento uniforme de novas camadas [68], principalmente em equipamentos que não possuem lâminas de recobrimento para espalhar e nivelar as camadas, dificultando o nivelamento da suspensão sobre a camada anterior. Portanto, para a escolha do dispersante mais adequado, também se deve considerar aquele que fornece uma tensão de escoamento significativamente baixa, a fim de que a suspensão desenvolvida tenha uma excelente capacidade de se nivelar durante a formação de novas camadas [7,50,85].

Figura 31: Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento.

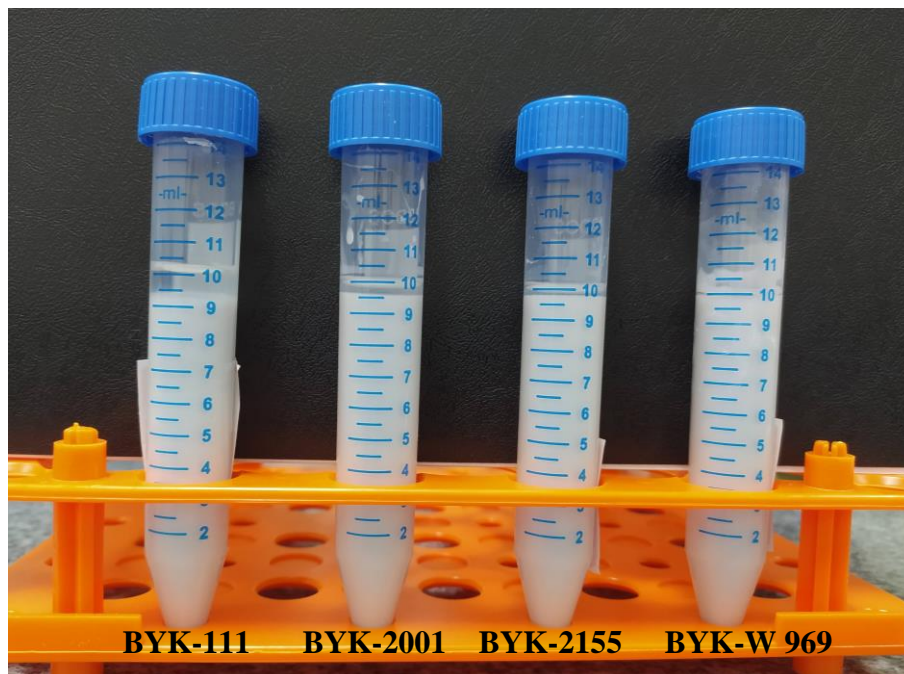


Fonte: Próprio autor (2021)

Dessa forma, conclui-se que o tipo de dispersante utilizado para promover a dispersão e estabilização das partículas de vidro soda-cal-sílica na suspensão pode alterar consideravelmente seu comportamento reológico dado pela viscosidade e tensão de escoamento. Na busca por um dispersante que forneça à suspensão uma viscosidade inferior a 3 Pa.s e uma tensão de escoamento relativamente baixa, assegurando uma boa fluidez e a capacidade de nivelamento durante o recobrimento de novas camadas, o BYK-111 e o BYK-2001 se destacaram dentre os demais por suas baixas viscosidades (< 0,2 Pa.s), bem como por suas tensões de escoamento mínimas (< 0,3 Pa). No entanto, ao se considerar a taxa de cisalhamento de 30 s⁻¹, que corresponde às condições de trabalho durante a etapa de formação de novas camadas [48], o BYK-2001 foi o que exibiu a menor viscosidade, 0,13 Pa.s. A

transição do comportamento pseudoplástico para dilatante observada para o BYK-111 é indesejável ao processo de impressão, visto que a dilatância dificulta o espalhamento uniforme das camadas [68]. Com relação à estabilidade das suspensões, avaliada por meio dos testes de sedimentação simples (Figura 32), o BYK-2001 apresentou um bom desempenho, com um volume sedimentado de aproximadamente 4 % (volume retido de 96 %), se comparado ao BYK-111, com 7,8 % de volume sedimentado (92,2 % de volume retido). Apesar do BYK-2155 ter demonstrado um menor volume de sedimentação (~2,5 %), o BYK-2001 foi escolhido para compor a formulação da suspensão fotossensível de vidro soda-cal-sílica por sua menor viscosidade, baixa tensão de escoamento e boa estabilidade.

Figura 32: Teste de sedimentação simples após 30 dias.



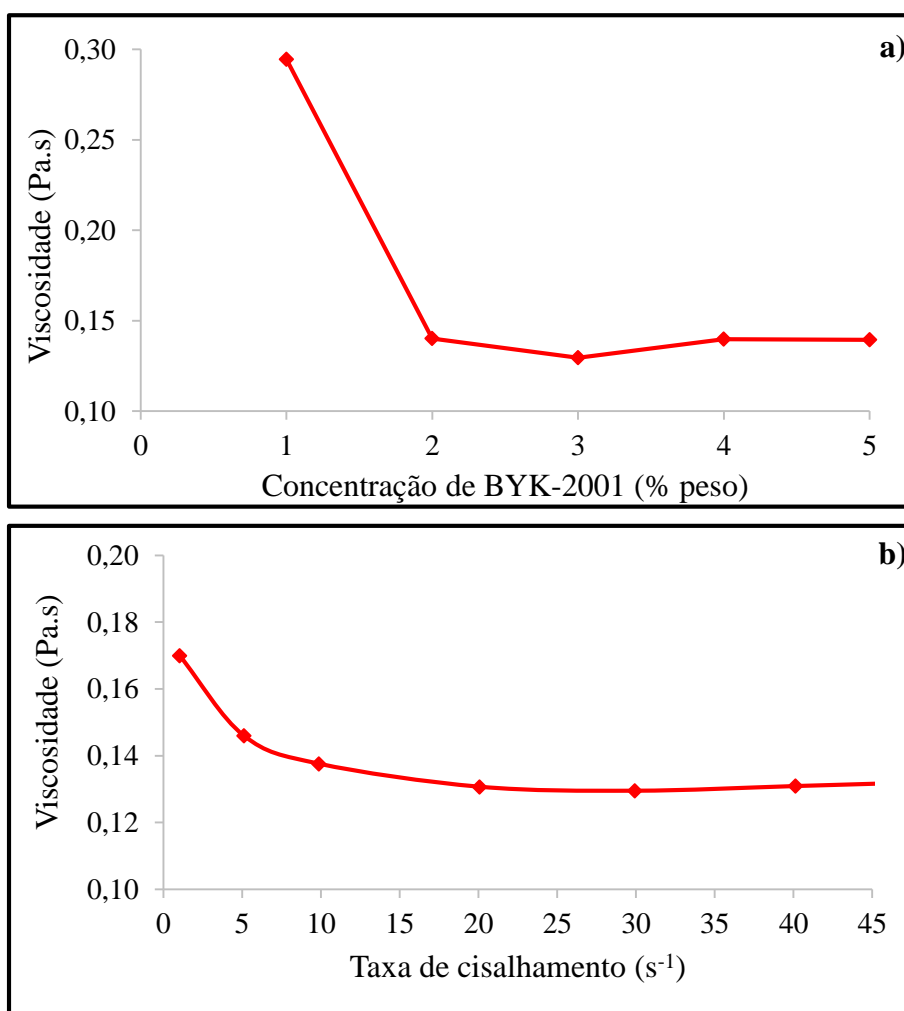
Fonte: Próprio Autor (2021)

5.3.3. Influência da concentração de dispersante

Depois de selecionado o dispersante, o efeito de sua concentração sobre a reologia da suspensão foi analisado. A Figura 33a mostra a viscosidade da suspensão com 40% em volume de pó de vidro soda-cal em função da concentração do BYK-2001 na taxa de cisalhamento de 30 s^{-1} , confirmando que a concentração de 3% confere a menor viscosidade, aproximadamente $0,13 \text{ Pa.s}$, muito abaixo do limite de 3 Pa.s . Para essa quantidade de dispersante (3 % em peso), a suspensão fotossensível de vidro soda-cal-sílica se comporta como um fluido pseudoplástico até a taxa de cisalhamento de 30 s^{-1} , a partir da qual sua viscosidade se mantém praticamente

constante semelhante a um fluido newtoniano, como pode-se observar na Figura 33b. A pseudoplasticidade é desejável às técnicas de fotopolimerização em cuba [68,77,102,103], pois evita a sedimentação da suspensão em repouso e permite o espalhamento satisfatório das camadas quando uma taxa de cisalhamento é imposta, garantindo um recobrimento rápido e homogêneo de novas camadas [103,104]. O comportamento newtoniano após 30 s^{-1} pode ser explicado pela organização ideal em camadas das partículas durante o fluxo, resultando em uma viscosidade mínima a partir deste ponto [68].

Figura 33: Efeito do dispersante sobre a reologia de suspensões com 40% em volume de sólidos.
a) Viscosidade em diferentes concentrações de BYK-2001; b) viscosidade para 3% em peso de BYK-2001.



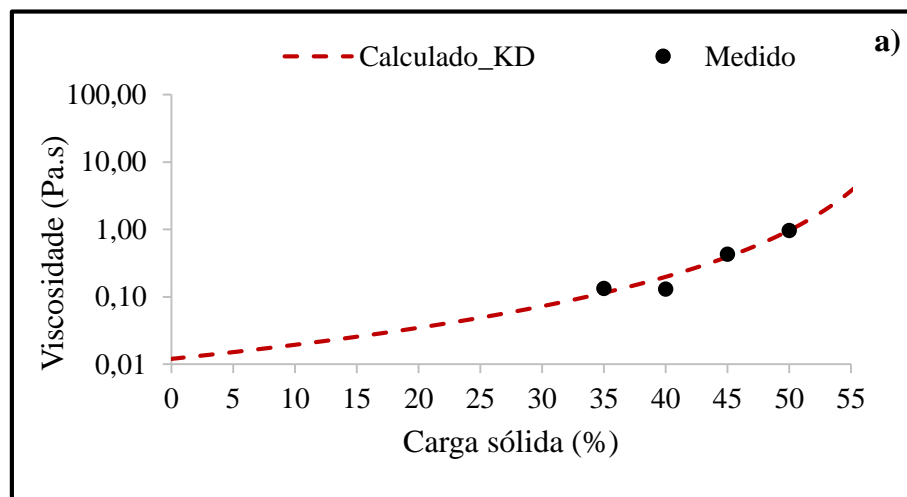
Fonte: Próprio autor (2021)

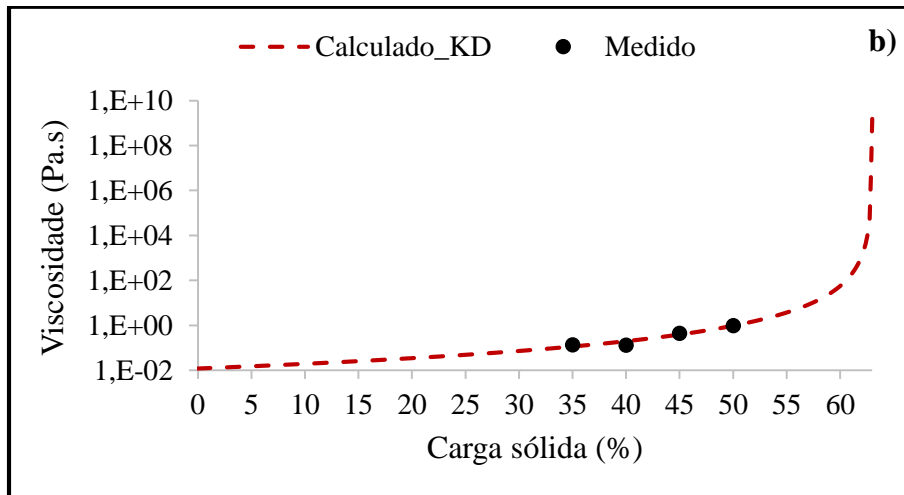
5.3.4. Influência da carga sólida

Para avaliar a quantidade máxima de carga sólida possível, mantendo-se a viscosidade

abaixo de 3 Pa.s, suspensões de vidro soda-cal-sílica com a quantidade do dispersante BYK-2001 fixada em 3% em peso, foram preparadas variando-se a fração volumétrica de sólidos para 35, 45 e 50%. A Figura 34 mostra a viscosidade relativa em função da carga sólida, onde os pontos pretos representam os valores medidos experimentalmente com o viscosímetro rotacional e a curva pontilhada corresponde aos valores calculados a partir do modelo de *Krieger-Dougherty* (Eq. (2)). Como esperado, houve um aumento significativo da viscosidade à medida que a carga sólida da suspensão aumentou (Figura 34a), alcançando valores superiores a da ordem de 10^8 , conforme a quantidade de sólidos se aproxima da fração volumétrica máxima (φ_m), como pode ser visto na Figura 34b. Uma fração volumétrica máxima de 0,63 (63% em volume) pôde ser estimada através do modelo de *Krieger-Dougherty* (Eq. (2)) e da função solver do *Excel*. Foi observado um bom ajuste entre os valores experimentais e os calculados a partir do modelo de *Krieger-Dougherty*, com o quadrado da diferença (R^2) entre eles de 0,986. No entanto, neste primeiro momento, optou-se por preparar uma suspensão fotossensível com 40% em volume de partículas de vidro que, de acordo com a literatura, é a quantidade mínima necessária para se evitar a formação de trincas e delaminação [68], bem como facilitar o processo de impressão devido a uma viscosidade mais baixa [13].

Figura 34: Influência da carga sólida em suspensões com 3% em peso de BYK-2001 em 30 s^{-1} . a) Até 50% em volume de sólidos e b) até a fração volumétrica máxima ($\varphi_m = 0,63$).





Fonte: Próprio autor (2021)

5.4. Peças impressas

Uma suspensão fotossensível de vidro soda-cal-sílica contendo 40% em volume de carga sólidas, 3 % em peso de BYK-2001 e 2 % em peso de fotoiniciador (PPO) foi preparada para realizar a impressão 3D simultânea das peças apresentadas na Figura 35. As geometrias impressas demonstraram o potencial da tecnologia de processamento digital de luz para fabricação de estruturas complexas e altamente detalhadas, com uma alta resolução, fino acabamento superficial e precisão dimensional. Além disso, o sucesso da impressão 3D dessas peças por processamento digital de luz (DLP) usando um equipamento comercial (Creality LD-002H) permite inferir que a reologia da suspensão desenvolvida foi adequada, atendendo aos requisitos do processo sem apresentar qualquer problema. Todo o processo de impressão demorou cerca de 2 h 40 min.

Figura 35: Peças impressas em impressora 3D DLP comercial.





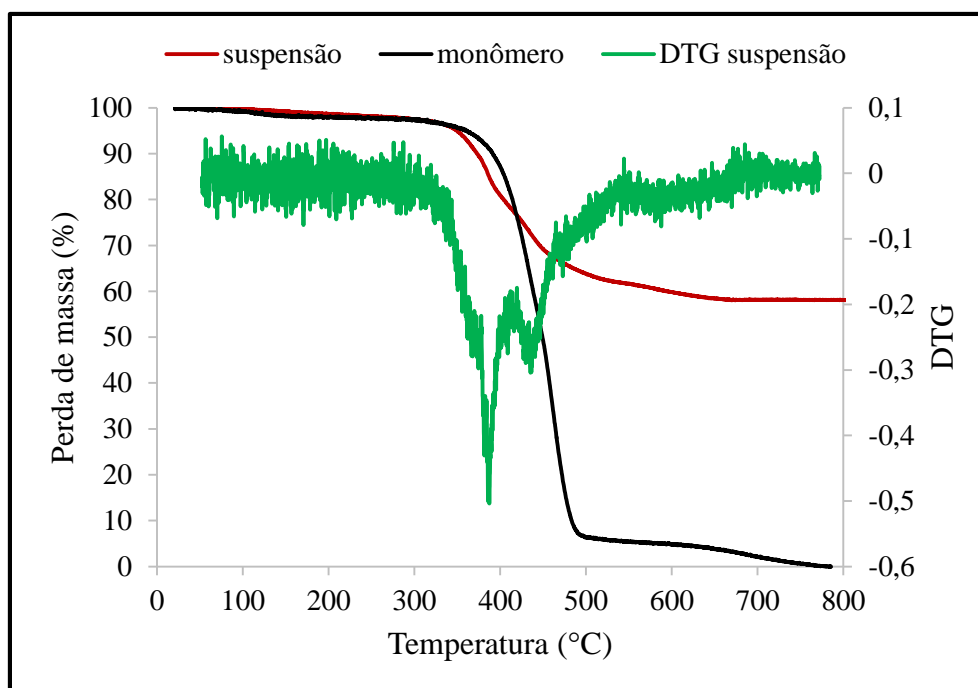
Fonte: Próprio autor (2021)

É válido destacar que devido aos problemas apresentados durante a etapa de tratamento térmico, detalhada a seguir, estas peças não foram tratadas termicamente.

5.5. Tratamento térmico

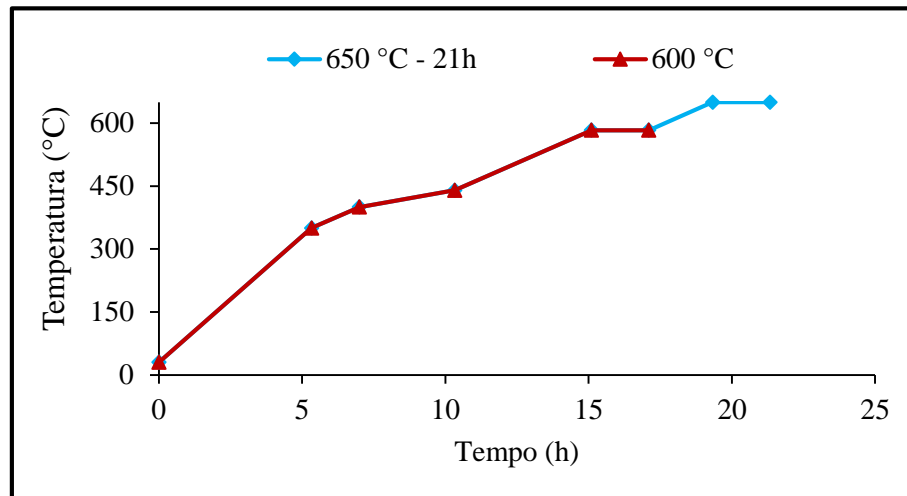
A fim de se propor um ciclo de aquecimento adequado que possa garantir a completa remoção do ligante orgânico e evitar a formação de defeitos, foi realizada a análise termogravimétrica tanto do monômero puro como misturado às partículas de vidro soda-cálcica na forma de suspensão, ambos devidamente polimerizados após a exposição à radiação luminosa. A Figura 36 mostra os respectivos perfis de decomposição térmica. Por meio deles, pode-se observar que em ambas as curvas há uma grande taxa de perda de massa entre 300 °C a 500 °C (91% para o monômero puro e 33,7% para a suspensão) e uma perda de massa menos significativa entre 500 °C a 600 °C. Enquanto a perda de massa da suspensão é interrompida em aproximadamente 570 °C, o monômero (PEDGA, 250) continua perdendo massa até 790 °C. Além disso, através da derivada da curva termogravimétrica da suspensão (DTG) é possível identificar três picos de decomposição do monômero, PEGDA 250, um mais pronunciado em aproximadamente 390 °C, outro em torno de 440 °C e um discreto aproximadamente entre 550 e 670 °C. Por meios desses resultados foi estabelecido o cronograma de queima, definindo-se as taxas de aquecimento e patamares isotérmicos.

Figura 36: Curvas termogravimétricas da suspensão contendo partículas sólidas e do monômero puro.



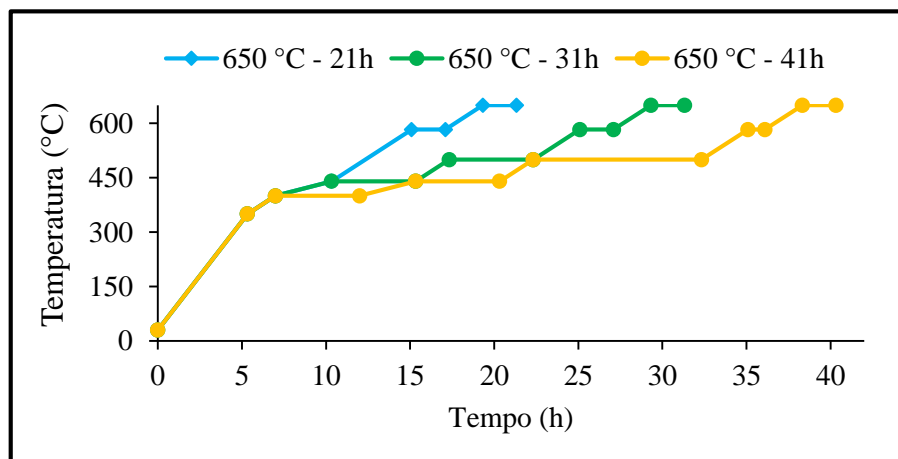
Fonte: Próprio Autor (2022)

Seguindo a mesma rampa de aquecimento otimizada (Figura S7), estabelecida após os testes de sinterização das amostras moldadas, foi definido um protocolo de queima para as amostras impressas mostrado na Figura 37. Adotou-se inicialmente uma taxa de aquecimento de 1 °C/min até 350 °C, depois reduzida para 0,5 °C/min até 400 °C e para 0,2 °C/min até 440 °C. Em seguida, elevou-se a taxa para 0,5 °C/min até 600 °C, mantida no tratamento térmico até 650 °C. Patamares isotérmicos de 120 min foram realizados à 600 °C, como uma maneira de maximizar a remoção do ligante orgânico, e um outro em 650 °C, para a sinterização da peça, totalizando ao final 21 h de tratamento térmico. Amostras impressas foram submetidas a esses tratamentos térmicos, cujos resultados finais estão apresentados nas Figura 39a-b. Observou-se que ao se elevar a temperatura de 600 para 650 °C, a peça passou a apresentar coloração escura e brilho superficial, iguais aos vistos nas amostras moldadas (Figura S8).

Figura 37: Protocolo de queima inicial

Fonte: Próprio Autor

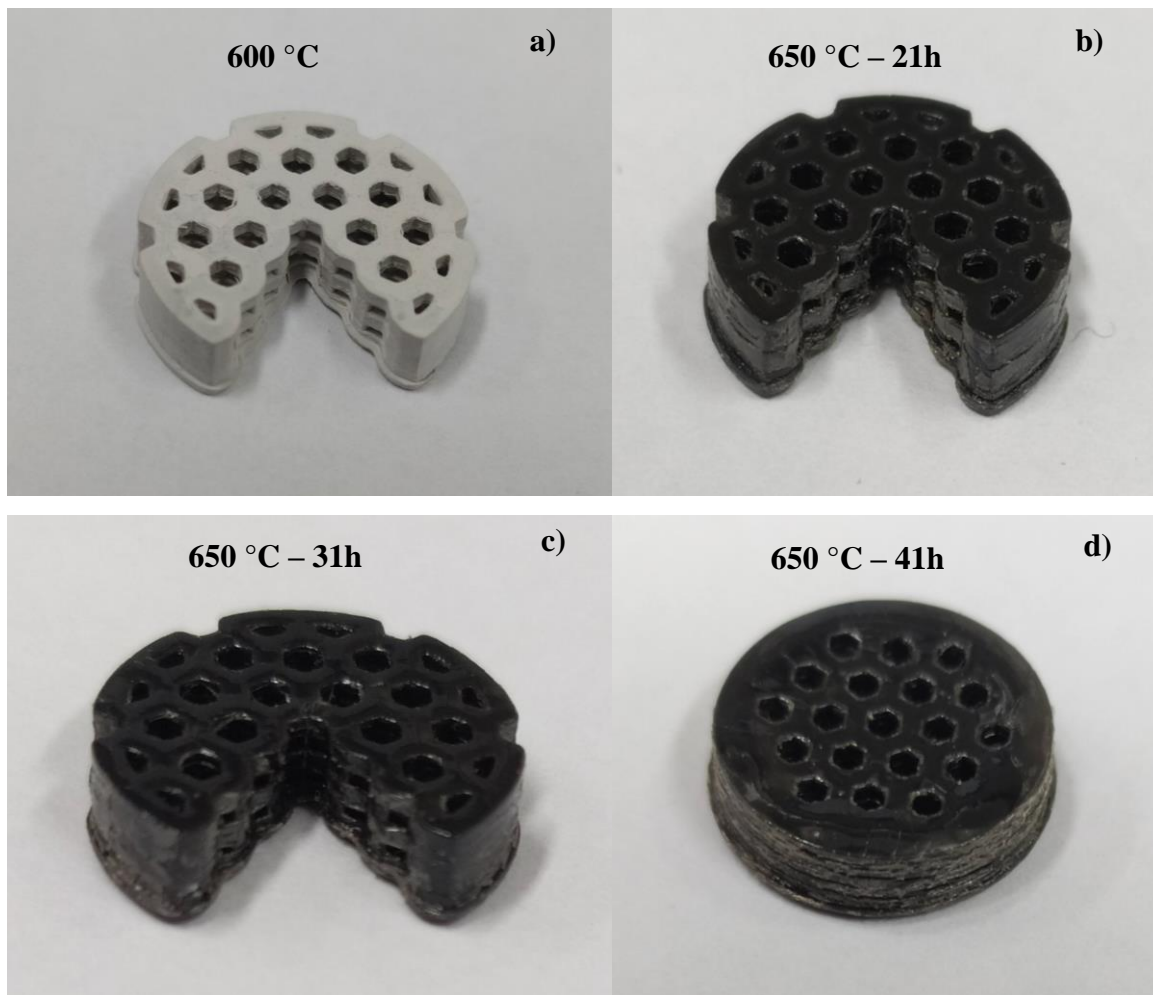
Em razão disto, optou-se por alterar o protocolo de aquecimento anteriormente estipulado com a inserção de dois patamares de 5 h, um em 440 °C e outro em 500 °C, como pode ser visto na Figura 38, na tentativa de melhorar o tratamento térmico dando mais tempo para que o ligante orgânico pudesse ser totalmente eliminado. O longo patamar em 500 °C, abaixo da temperatura de transição vítrea típica de vidros de janela ($T_g \sim 550 \text{ °C}$ [105]), foi definido para assegurar que não houvesse qualquer resíduo de material orgânico na amostra após o vidro começar a fluir como um material viscoso acima de T_g [44]. As rampas de aquecimento e os patamares em 600 °C e 650 °C foram mantidos os mesmos. Dessa forma, uma nova amostra foi tratada termicamente por um período total de 31 h, mesmo assim ela continuou exibindo a coloração preta após o tratamento, como pode ser visto na Figura 39c.

Figura 38: Protocolos de queima à 650 °C para diferentes tempos de tratamento térmico.

Fonte: Próprio Autor (2022)

Um novo cronograma de tratamento térmico foi determinado, mantendo-se os parâmetros do anterior, mas aumentando o tempo do patamar isotérmico em 500 °C para 10 h e inserindo um patamar de 5 h em 400 °C (próximo ao primeiro pico de decomposição do monômero), como um último esforço em dar tempo o suficiente para a eliminação do máximo de ligante e, assim, minimizar a coloração negra. A alteração feita pode ser observada na rampa de aquecimento em amarelo mostrada na Figura 38 e, a partir dela, o tempo total de tratamento térmico aumentou para 41 h. Ao final do ciclo de aquecimento, a peça resultante (Figura 39d) também apresentou a coloração negra e ainda é possível visualizar algumas delaminações e empenamento na borda superior.

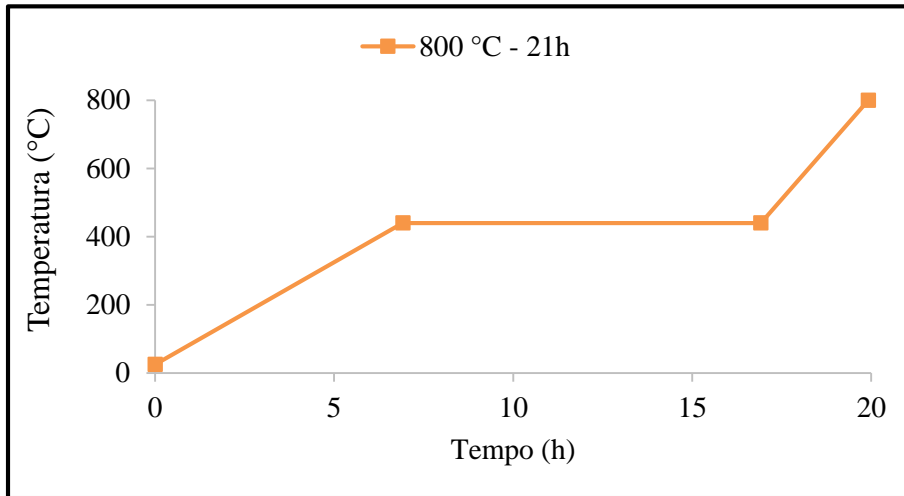
Figura 39: Peças impressas submetidas à diferentes tratamentos térmicos.



Fonte: Próprio Autor (2022)

Uma possível explicação para esta coloração pode ser devido ao escoamento do vidro, pela elevação da temperatura antes do ligante ter sido completamente eliminado, deixando uma porção de orgânicos residual na peça, que resulta na formação de resíduos de carbono em altas temperaturas [91]. Essa condição pôde ser atestada ao se analisar as curvas termogravimétricas do monômero e da suspensão. Percebe-se que a 650 °C ainda há uma massa de material degradado a ser eliminada de aproximadamente 3,8%, a qual possivelmente ficou retida no interior da peça devido ao fechamento de poros provocado pelo escoamento do vidro em temperaturas acima da T_g e que pode ter se intensificado ao atingir sua temperatura de amolecimento, uma vez que não houve mais perdas de massa significativas a partir desta temperatura na curva de perda de massa da suspensão.

Além disso, também supõe-se que um resíduo orgânico pode ter permanecido na peça devido ao fluxo de ar insuficiente no interior do forno, que pode levar à falta de oxigênio, dificultando a eliminação eficiente dos orgânicos [89]. Uma outra hipótese seria uma eventual interação química entre monômero e a superfície do pó de vidro, que pode levar à produção de alto teores de carbono residual após a etapa de queima, os quais, por sua vez, podem resultar na degradação das propriedades ópticas, elétricas e mecânicas da peça sinterizada [106]. No entanto, investigações mais aprofundadas precisam ser realizadas para compreender o que realmente está levando a peça a ficar com coloração preta e, assim, poder estabelecer um procedimento de tratamento térmico mais adequado, preferencialmente abaixo de 800 °C, para obtenção de peças ao menos translúcidas e sem deformações. Esse limite de 800 °C foi estabelecido após tratamento térmico até 800 °C (ou seja, acima da temperatura em que o monômero se decompõe por completo de acordo com a ATG), adotando-se o protocolo de queima na Figura 40, com um patamar de 10 h a 440 °C e taxas de aquecimento de 1 °C/min até 440 °C e 2 °C/min até 800 °C, em que a peça não exibiu mais a coloração escura, porém perdia completamente a forma, expandindo-se na forma de uma espuma nitidamente porosa, como pode ser visto na Figura 41.

Figura 40: Protocolo de queima até 800 °C.

Fonte: Próprio autor (2022)

Figura 41: Peças de vidro impressas tratadas termicamente à 800 °C.

Fonte: Próprio autor (2022)

A expansão na forma de espuma pode ter ocorrido pela liberação de gases a partir da decomposição do resíduo das matérias-primas que ficaram aprisionados na peça em temperaturas acima do ponto de amolecimento do vidro, devido à ausência de poros abertos após sua densificação [107]. Isto também é observado se os residuais orgânicos presentes no interior da peça, após o vidro ter sido parcialmente sinterizado, forem posteriormente decompostos com formação de gases [91]. Portanto, é evidente que melhorias no tratamento térmico precisam ser ainda realizadas no sentido de eliminar a presença desses resíduos orgânicos, a fim de se obter peças ao menos translúcidas e sem defeitos. Uma maneira pode ser aumentar o fluxo de ar sobre a peça durante o tratamento térmico, visto que uma atmosfera mais

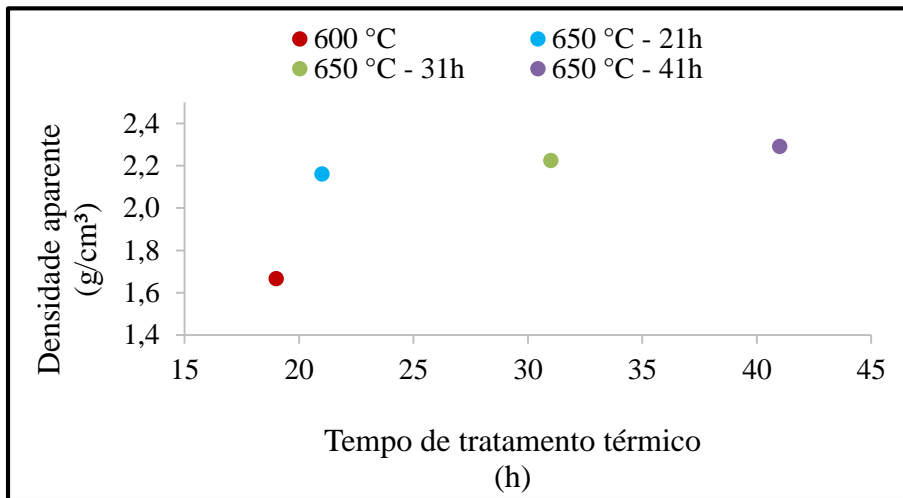
oxidante é benéfica para eliminar os resíduos de carbono [89]. Uma outra solução seria trocar o monômero por outro de composição química semelhante mas de menor peso molecular, que normalmente tende a queimar de maneira mais completa, sem deixar resíduos [106]. Ou ainda, modificar o meio líquido fotossensível pela adição de um componente secundário, de baixo peso molecular e menor temperatura de decomposição, que possa ser removido nos estágios iniciais da decomposição térmica, fazendo com que uma porosidade aberta seja introduzida na peça facilitando a remoção dos produtos provenientes da decomposição do monômero principal em estágios posteriores de tratamento [108].

5.6. Caracterização das peças

A Figura 42 apresenta a densidade aparente das peças tratadas termicamente a 600 °C e 650 °C determinadas a partir do Princípio de Arquimedes ao se pesar as massas seca (M_s), imersa (M_i) e úmida (M_u). Observa-se que à medida que a temperatura aumenta de 600 °C para 650 °C, nas condições de tratamento térmico inicialmente proposto, houve um aumento significativo na densidade da peça, passando de 1,67 g/cm³ para 2,16 g/cm², que corresponde à 86,4 % da densidade do vidro (2,5 g/cm³) utilizado neste trabalho. Quando submetidas à tratamentos térmicos mais longos, as amostras apresentam um aumento na densidade não muito significativo. Após um tratamento térmico de 31 h, a densidade final foi de 2,22 g/cm³, o que corresponde à 89 % de densificação. Por outro lado, uma densificação de 91,6 % foi alcançada nas peças após mais de 40 h de tratamento até 650 °C. O Princípio de Arquimedes também permite determinar a porosidade aparente das peças por meio das massas seca, imersa e úmida, utilizando a Eq. (5).

$$PA = \frac{(M_u - M_s)}{(M_u - M_i)} * 100 \quad (5)$$

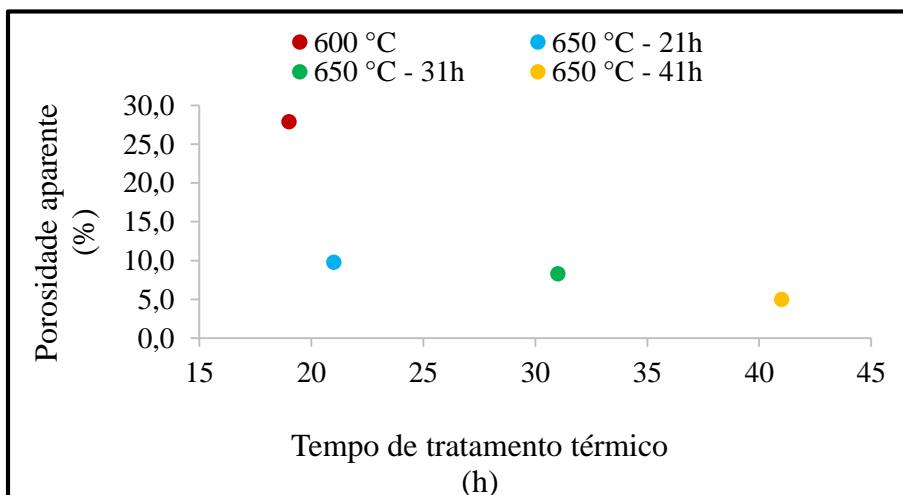
Figura 42: Densidade aparente das peças após tratamento térmico.



Fonte: Próprio autor (2022)

Como era de se esperar, a porosidade diminuiu com o aumento da densificação das peças, conforme pode ser visto na Figura 43. A peça tratada termicamente até 600 °C tinha porosidade de quase 30%, no entanto, ao aumentar a temperatura para 650 °C a porosidade reduziu para 9,8%. Com o aumento no tempo de tratamento térmico para 31 h, a porosidade aparente da peça foi de 8,3%, e para aquela submetida à um tratamento térmico de 40 h, a porosidade alcançou um mínimo de 5%.

Figura 43: Porosidade aparente das peças após tratamento térmico.

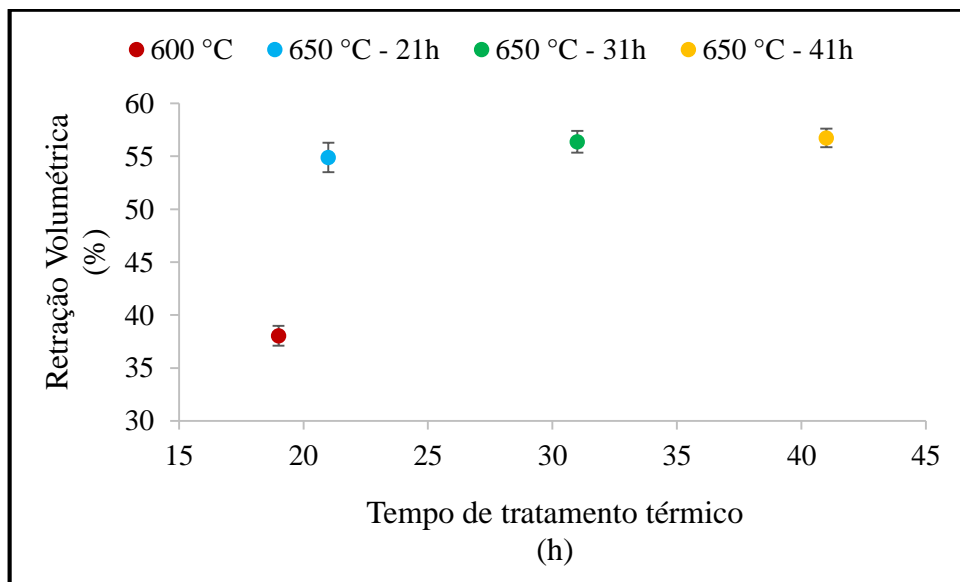


Fonte: Próprio autor (2022)

Os resultados dos cálculos de retração volumétrica das peças após os diferentes tratamentos térmicos estão apresentados na Figura 44. Por meio deles é possível verificar que a amostra tratada termicamente à 600 °C apresentou uma retração volumétrica final de $38 \pm$

2,5%. No entanto, ao aumentar a temperatura do tratamento térmico para 650 °C, com um tempo total de 21 h de aquecimento, a peça retraiu $54,9 \pm 2,5\%$. Embora pouco significativo, houve um aumento na retração volumétrica das peças submetidas à tratamentos térmicos à 650 °C mais longos. Ao final do tratamento de 31 h, a peça resultante apresentou retração de $56,4 \pm 1,8 \%$, enquanto a peça com o tempo total de aquecimento de 41 h apresentou retração de $56,7 \pm 1,5 \%$. Estes resultados demonstram que a quantidade do ligante orgânico, incorporada à suspensão fotossensível utilizada na impressão 3D dessas peças (60% em volume), foi quase totalmente removida. Permanecendo um valor residual de aproximadamente 3 a 4% em volume de orgânico a ser eliminado.

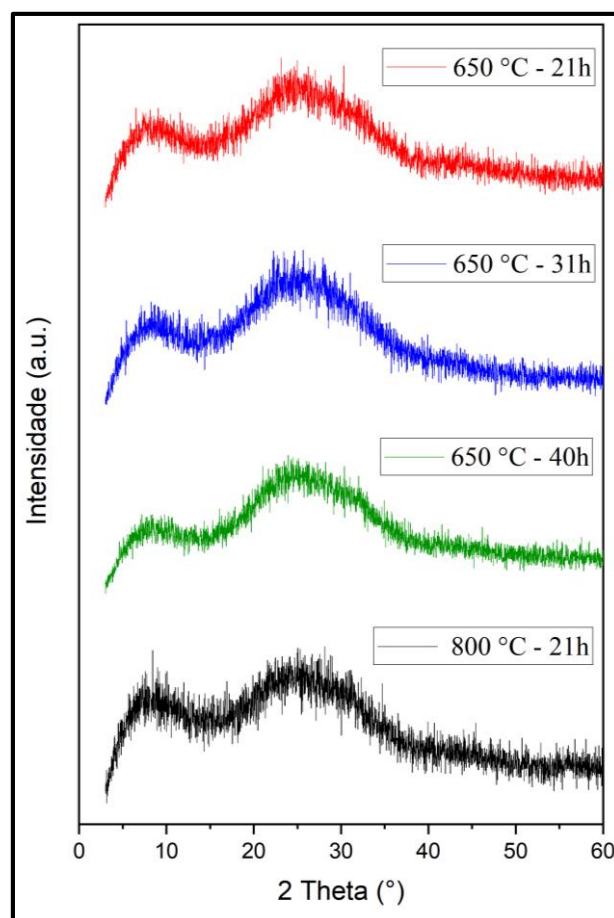
Figura 44: Retração volumétrica das peças após tratamento térmico



Fonte: Próprio autor (2022)

De acordo com resultados das análises de difração de raios X (DRX), realizadas na superfície polida das amostras tratadas a 650 °C e 800 °C, bem como na amostra em pó desta última, fica evidente que não houve cristalização em nenhum dos tratamentos térmicos aos quais elas foram submetidas. As peças resultantes eram todas amorfas, visto que nenhum pico de cristalização foi observado nos padrões de difração mostrados na Figura 45.

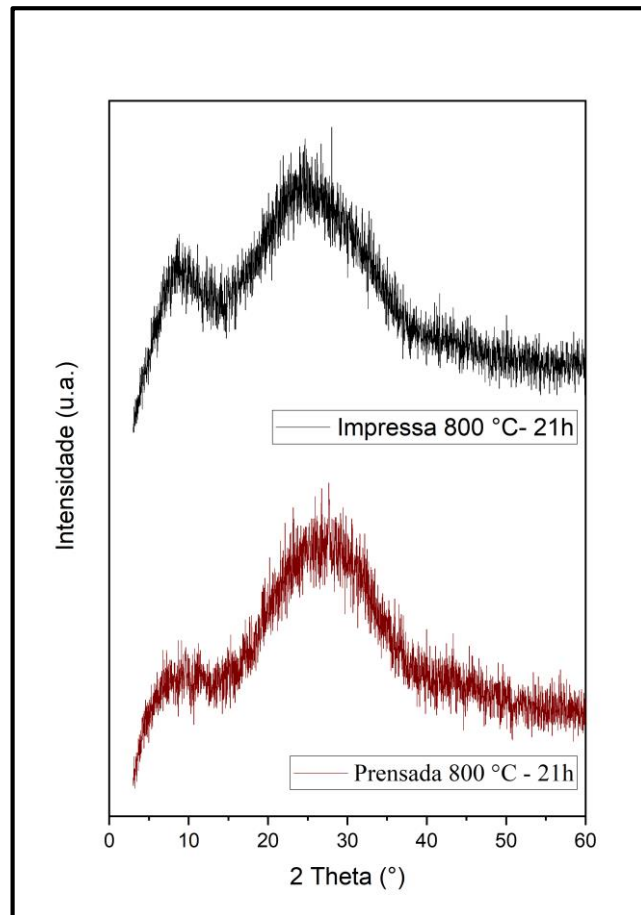
Figura 45: Padrões de difração de raios X de peças impressas em 3D e tratadas termicamente a 650 °C e 800 °C.



Fonte: Próprio autor (2022)

Para averiguar se a presença do monômero como ligante orgânico do pó de vidro soda-cal-sílica na suspensão fotossensível afeta o processo de sínter-cristalização do vidro, uma amostra contendo apenas pó de vidro foi prensada sem a adição de qualquer ligante orgânico e, em seguida, foi submetida a um tratamento térmico até 800 °C segundo o mesmo protocolo de queima realizado na amostra impressa. Feito isto, foi feita a análise de difração de raios X desta amostra na forma de pó. Conforme o resultado apresentado na Figura 46, nenhum pico de cristalização significativo foi observado, confirmando que a amostra final permaneceu essencialmente amorfa. Além disso, percebe-se que os padrões de difração de ambas as amostras, independentemente do método de conformação, são bastante semelhantes. Com isso, pode-se inferir que o monômero não afetou significativamente o processo de sínter-cristalização do vidro soda-cal-sílica, nos limites de detecção de fração cristalizada por DRX.

Figura 46: Padrão de difração de raios X de uma amostra prensada e outra impressa tratadas termicamente a 800 °C.



Fonte: Próprio autor (2022)

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi proposto o desenvolvimento de uma suspensão fotossensível de vidro soda-cal-sílica com reologia adequada à impressão 3D por processamento digital de luz, utilizando um meio líquido orgânico à base de acrilato (PEDGA 250) e sem solvente, no qual as partículas provenientes da reciclagem de um vidro de janela comercial foram dispersas. A partir do estudo da reologia das suspensões, o dispersante BYK-2001 foi o que forneceu a menor viscosidade (0,13 Pa.s) e a melhor estabilidade (volume retido em suspensão de 99,5% após teste de sedimentação) para uma concentração de 3 % em peso e 40 % em volume de carga sólida. Nesta configuração, a suspensão resultante apresentou um comportamento ligeiramente pseudoplástico, que é desejável à técnica de impressão 3D utilizada. Dessa forma, as peças foram impressas com sucesso em um equipamento comercial utilizando uma suspensão fotossensível composta por 40 % em volume de partículas de vidro e 3 % em peso de BYK-2001. Entretanto, na etapa posterior de tratamento térmico, as peças resultantes ou apresentaram uma coloração preta após longos tempos de tratamento térmico a 650 °C; ou expandiram na forma de uma espuma quando tratadas a 800 °C. Algumas hipóteses foram sugeridas na tentativa de explicar os possíveis motivos da ocorrência de tais fenômenos, porém investigações mais aprofundadas para compreender melhor o que está acontecendo são necessárias. De acordo com os resultados de difração de raios X, todas as peças sinterizadas são completamente amorfas, nenhuma fase cristalina foi observada nos difratogramas. Por fim, peças sinterizadas foram obtidas após tratamento térmico até 650 °C, alcançando um nível de densificação relativamente alto de 91,6% e retração volumétrica de aproximadamente 57% após 40 h. Portanto, embora a suspensão fotossensível de vidro soda-cal-sílica desenvolvida tenha sido adequada ao processo de impressão 3D por DLP, permitindo imprimir com sucesso peças complexas e altamente detalhadas, com uma alta resolução e precisão, que dificilmente seriam possíveis por rotas convencionais de fabricação de vidros, ajustes precisam ser feitos no sentido de melhorar a remoção do ligante orgânico, a fim de se obter peças de vidro translúcidas e sem defeitos que possam comprometer sua integridade estrutural e, conseqüentemente, suas propriedades ópticas, mecânicas, magnéticas e elétricas. Uma solução para minimizar a coloração negra pode ser aumentar o fluxo de ar sobre a peça, ou ajustar a composição da suspensão pela modificação do meio líquido pela troca do monômero principal ou sua combinação com um componente secundário, de modo a proporcionar uma condição de queima mais eficiente (sem resíduos), fornecendo, assim, novos caminhos a serem explorados em pesquisas futuras.

7. TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho foi dado início ao desenvolvimento de suspensões fotossensíveis de vidro, porém como reportado anteriormente, ainda é necessário realizar melhorias no processo de desenvolvimento dessas suspensões, bem como aprofundar os estudos referentes à eliminação dos ligantes orgânicos. Dessa maneira, trabalhos futuros podem surgir a partir desta investigação inicial e os possíveis tópicos, que foram observados como sendo importantes no sentido de se desenvolver suspensões fotossensíveis de vidro cada vez mais otimizadas para impressão 3D por processamento digital de luz (DLP), são apresentados a seguir:

- Estudo e otimização da distribuição do tamanho de partículas da fração de sólidos presente na suspensão verificando sua influência no comportamento reológico e nas propriedades finais das peças impressas.
- Otimização do empacotamento de partículas a partir do uso dos modelos de empacotamento.
- Otimização da suspensão fotossensível pela diminuição da quantidade de ligante orgânico através do aumento da fração de sólidos até o máximo possível de acordo com o modelo de *Krieger-Dougherty*.
- Modificação do sistema ligante pela adição de solventes à suspensão elaborada neste trabalho, ou ainda de plastificantes (polímero de menor peso molecular).
- Modificação do sistema ligante pela troca do monômero diacrilato usado por outro de menor peso molecular, ou ainda combinando um monômero monofuncional (presença de apenas 1 grupo funcional) com outro multifuncional, de preferência que tenha o menor peso molecular possível e baixa temperatura de decomposição.
- Estudo e otimização da profundidade de cura para melhorar o processo de impressão, bem como a ocorrência da delaminação nas peças após o tratamento térmico.
- Melhorias no tratamento térmico, investigando o comportamento das peças sob fluxo constante de ar e verificar a possibilidade, bem como a eficiência de se realizar a remoção do ligante orgânico por capilaridade (*wicking*).
- Alteração do sistema vítreo estudado por outros de maior temperatura de transição vítrea e que ainda não tenham sido explorados na manufatura aditiva.

- Desenvolvimento de um polímero que seja capaz de ser polimerizado pela radiação luminosa emitida pelas impressoras 3D e completamente decomposto abaixo de 600 °C, tornando-o adequado para se trabalhar com a impressão 3D de vidros de baixa temperatura de transição vítrea, como o vidro soda-cal-sílica.

REFERÊNCIAS

- [1] I. Gibson, D. Rosen, B. Stucker, Additive manufacturing technologies: 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing, 2nd ed., Springer Science, New York, 2015. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2113-3>.
- [2] X. Zhang, F. Liou, Introduction to additive manufacturing, Elsevier Inc., 2021. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818411-0.00009-4>.
- [3] M. Molitch-Hou, Overview of additive manufacturing process, in: Addit. Manuf. Mater. Process. Quantif. Appl., Butterworth-Heinemann, 2018: pp. 1–38. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812155-9.00001-3>.
- [4] I.O. for S. ISO, ISO/ASTM 52900:2015(en), Additive manufacturing — General principles — Terminology, (2015).
- [5] A. Zocca, P. Colombo, C.M. Gomes, J. Günster, Additive Manufacturing of Ceramics: Issues, Potentialities, and Opportunities, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 1983–2001. <https://doi.org/10.1111/jace.13700>.
- [6] N. Travitzky, A. Bonet, B. Dermeik, T. Fey, I. Filbert-Demut, L. Schlier, T. Schlordt, P. Greil, Additive manufacturing of ceramic-based materials, *Adv. Eng. Mater.* 16 (2014) 729–754. <https://doi.org/10.1002/adem.201400097>.
- [7] M.L. Griffith, J.W. Halloran, Freeform fabrication of ceramics via stereolithography, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 2601.
- [8] C. Griffin, J. Daufenbach, S. McMillin, Solid Freeform Fabrication of Functional Ceramic Components Using a Laminated Object Manufacturing Technique, *Solid Free. Fabr. Conf.* (1994) 17–25.
- [9] E.A. Griffin, S. McMillin, Selective laser sintering and fused deposition modeling processes for functional ceramic parts, *Solid Free. Fabr. Proc.* (1995) 25–30.
- [10] H.B. Denham, J. Cesarano, B.H. King, P. Calvert, Mechanical behavior of robocast alumina in: *Proc. Solid Free. Fabr. Symp.*, (1998) 589–596.
- [11] J. Cesarano, B.H. King, H.B. Denham, Recent developments in robocasting of ceramics and multimaterial deposition, in: *Proc. Solid Free. Fabr. Symp.*, 1998: pp. 697–704.
- [12] J.D. Cawley, Solid freeform fabrication of ceramics, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 4 (1999) 483–489.
- [13] Z. Chen, Z. Li, J. Li, C. Liu, C. Lao, Y. Fu, C. Liu, Y. Li, P. Wang, Y. He, 3D printing of ceramics: A review, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 661–687. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.013>.
- [14] D. Zhang, X. Liu, J. Qiu, 3D printing of glass by additive manufacturing techniques: a review, *Front. Optoelectron.* (2020). <https://doi.org/10.1007/s12200-020-1009-z>.
- [15] P. Tesavibul, R. Felzmann, S. Gruber, R. Liska, I. Thompson, A.R. Boccaccini, J. Stamp, Processing of 45S5 Bioglass® by lithography-based additive manufacturing, *Mater. Lett.* 74 (2012) 81–84. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.01.019>.
- [16] S. Eqtesadi, A. Motealleh, P. Miranda, A. Lemos, A. Rebelo, J.M.F. Ferreira, A simple recipe for direct writing complex 45S5 Bioglass® 3D scaffolds, *Mater. Lett.* 93 (2013) 68–71. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2012.11.043>.

- [17] Q. Fu, E. Saiz, A.P. Tomsia, Direct ink writing of highly porous and strong glass scaffolds for load-bearing bone defects repair and regeneration, *Acta Biomater.* 7 (2011) 3547–3554. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.06.030>.
- [18] A.M. Deliormanli, M.N. Rahaman, Direct-write assembly of silicate and borate bioactive glass scaffolds for bone repair, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 3637–3646. <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2012.05.005>.
- [19] H. Elsayed, P. Rebesan, M.C. Crovace, E.D. Zanotto, P. Colombo, E. Bernardo, Biosilicate scaffolds produced by 3D-printing and direct foaming using preceramic polymers, *J. Am. Ceram. Soc.* 102 (2018) 1010–1020. <https://doi.org/10.1111/jace.15948>.
- [20] J. Schmidt, H. Elsayed, E. Bernardo, P. Colombo, Digital light processing of wollastonite-diopside glass-ceramic complex structures, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 4580–4584. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.06.004>.
- [21] I. Cooperstein, E. Shukrun, O. Press, A. Kamyshny, S. Magdassi, Additive Manufacturing of Transparent Silica Glass from Solutions, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 10 (2018) 18879–18885. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b03766>.
- [22] F. Kotz, K. Arnold, W. Bauer, D. Schild, N. Keller, K. Sachsenheimer, T.M. Nargang, C. Richter, D. Helmer, B.E. Rapp, Three-dimensional printing of transparent fused silica glass, *Nature.* 544 (2017) 337–339. <https://doi.org/10.1038/nature22061>.
- [23] C. Liu, B. Qian, X. Liu, L. Tong, J. Qiu, Additive manufacturing of silica glass using laser stereolithography with a top-down approach and fast debinding, *RSC Adv.* 8 (2018) 16344–16348. <https://doi.org/10.1039/c8ra02428f>.
- [24] G. Marchelli, R. Prabhakar, D. Storti, M. Ganter, The guide to glass 3D printing: developments, methods, diagnostics and results, *Rapid Prototyp. J.* 3 (2011) 187–194. <https://doi.org/10.1108/13552541111124761>.
- [25] A. Zocca, C.M. Gomes, E. Bernardo, R. Müller, J. Günster, P. Colombo, LAS glass – ceramic scaffolds by three-dimensional printing, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 1525–1533. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.12.012>.
- [26] J. Klein, M. Stern, G. Franchin, M. Kayser, C. Inamura, S. Dave, J.C. Weaver, P. Houk, P. Colombo, M. Yang, N. Oxman, Additive Manufacturing of Optically Transparent Glass, *3D Print. Addit. Manuf.* 2 (2015) 92–105. <https://doi.org/10.1089/3dp.2015.0021>.
- [27] C. Inamura, M. Stern, D. Lizardo, P. Houk, N. Oxman, High Fidelity Additive Manufacturing of Transparent Glass Structures, in: *Creat. Struct. Des.*, 2018: pp. 1–8.
- [28] S. Klein, S. Simske, C. Parraman, P. Walters, D. Huson, S. Hoskins, 3D Printing of Transparent Glass, (2012).
- [29] J. Luo, L.J. Gilbert, D.A. Bristow, R.G. Landers, J.T. Goldstein, A.M. Urbas, E.C. Kinzel, Additive manufacturing of glass for optical applications, in: *Laser 3D Manuf. III*, 2016: pp. 1–9. <https://doi.org/10.1117/12.2218137>.
- [30] J. Luo, H. Pan, E.C. Kinzel, Additive Manufacturing of Glass, *J. Manuf. Sci. Eng.* 136 (2014) 1–6. <https://doi.org/10.1115/1.4028531>.
- [31] M. Fateri, A. Gebhardt, Selective Laser Melting of soda-lime glass powder, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 12 (2015) 53–61. <https://doi.org/10.1111/ijac.12338>.

- [32] F. Kotz, A.S. Quick, P. Risch, T. Martin, T. Hoose, M. Thiel, D. Helmer, B.E. Rapp, Two-Photon Polymerization of Nanocomposites for the Fabrication of Transparent Fused Silica Glass Microstructures, *Adv. Mater.* 33 (2021) 1–5. <https://doi.org/10.1002/adma.202006341>.
- [33] S. Eqtesadi, A. Motealleh, P. Miranda, A. Pajares, A. Lemos, J.M.F. Ferreira, Robocasting of 45S5 bioactive glass scaffolds for bone tissue engineering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 107–118. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.08.003>.
- [34] S. Eqtesadi, A. Motealleh, A. Pajares, P. Miranda, Effect of milling media on processing and performance of 13-93 bioactive glass scaffolds fabricated by robocasting, *Ceram. Int.* 41 (2015) 1379–1389. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2014.09.071>.
- [35] H. Elsayed, P. Colombo, M.C. Crovace, E.D. Zanotto, E. Bernardo, Suitability of Biosilicate® glass-ceramic powder for additive manufacturing of highly porous scaffolds, *Ceram. Int.* 47 (2021) 8200–8207. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.179>.
- [36] H. Elsayed, J. Schmidt, Bioactive glass-ceramic scaffolds by additive manufacturing and sinter-crystallization of fine glass powders, (2018). <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.120>.
- [37] H. Elsayed, J. Schmidt, E. Bernardo, P. Colombo, Comparative Analysis of Wollastonite-Diopside Glass-Ceramic Structures Fabricated via SLA.pdf, *Adv. Eng. Mater.* 21 (2019) 801160.
- [38] C. Liu, B. Qian, R. Ni, X. Liu, J. Qiu, 3D printing of multicolor luminescent glass, *RSC Adv.* 8 (2018) 31564–31567. <https://doi.org/10.1039/c8ra06706f>.
- [39] F.B. Löffler, E.C. Bucharsky, K.G. Schell, S. Heißler, M.J. Hoffmann, Development of silica based organic slurries for stereolithographic printing process, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 4556–4561. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.023>.
- [40] P. Cai, L. Guo, H. Wang, J. Li, J. Li, Y. Qiu, Q. Zhang, Q. Lue, Effects of slurry mixing methods and solid loading on 3D printed silica glass parts based on DLP stereolithography, *Ceram. Int.* 46 (2020) 16833–16841. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.260>.
- [41] L.J. Gilbert, R.G. Landers, D.A. Bristow, Additive Manufacturing of Transparent Soda-Lime Glass Using a Filament-Fed Process, *J. Manuf. Sci. Eng.* 139 (2017) 1–8. <https://doi.org/10.1115/1.4035182>.
- [42] C. Inamura, M. Stern, D. Lizardo, P. Houk, N. Oxman, Additive Manufacturing of Transparent Glass Structures, *3D Print. Addit. Manuf.* 5 (2018) 269–283. <https://doi.org/10.1089/3dp.2018.0157>.
- [43] F. Klocke, A. McClung, C. Ader, Direct laser sintering of borosilicate glass, in: *Proc. 15th Annu. Symp. Solid Free. Fabr.*, 2004: pp. 214–219.
- [44] B. Nan, R. Buczy, F.J. Galindo-rosales, Direct ink writing glass : a preliminary step for optical application, *Materials (Basel)*. 13 (2020) 1636. <https://doi.org/10.3390/ma13071636>.
- [45] E. Baudet, Y. Ledemi, P. Larochele, S. Morency, Y. Messaddeq, 3D-printing of arsenic sulfide chalcogenide glasses, *Opt. Mater. Express.* 9 (2019) 2307–2317. <https://doi.org/10.1364/ome.9.002307>.

- [46] N.P. Bansal, R.H. Doremus, Vitreous Silica, in: *Handb. Glas. Prop.*, 1986. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-052376-7.50005-9>.
- [47] A.K. Varshneya, J.C. Mauro, Introduction, in: *Fundam. Inorg. Glas.*, 2019: pp. 1–18. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816225-5.00001-8>.
- [48] H. Zhang, L. Huang, M. Tan, S. Zhao, H. Liu, Z. Lu, J. Li, Z. Liang, Overview of 3D-Printed Silica Glass, *Micromachines*. 13 (2022). <https://doi.org/10.3390/mi13010081>.
- [49] D.G. Moore, L. Barbera, K. Masania, A.R. Studart, Three-dimensional printing of multicomponent glasses using phase-separating resins, *Nat. Mater.* 19 (2020) 212–217. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0525-y>.
- [50] M. Griffith, J.W. Halloran, T.-M. Chu, Stereolithography resin for rapid prototyping of ceramics and metals, 2000.
- [51] G. Marchelli, M. Ganter, D. Storti, *New Material Systems for 3D Ceramic Printing*, (2009) 477–487.
- [52] D.T. Nguyen, C. Meyers, T.D. Yee, N.A. Dudukovic, J.F. Destino, C. Zhu, E.B. Duoss, T.F. Baumann, T. Suratwala, J.E. Smay, R. Dylla-spears, 3D-Printed Transparent Glass, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1–5. <https://doi.org/10.1002/adma.201701181>.
- [53] F.B. Löffler, E.C. Bucharsky, K.G. Schell, S. Heißler, M.J. Hoffmann, Development of silica based organic slurries for stereolithographic printing process, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 4556–4561. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.023>.
- [54] F. Kotz, B.E. Rapp, D. Helmer, Additive manufacturing of microfluidic glass chips, in: *Microfluid. BioMEMS Med. Microsystems XVI*, 2018: p. 9. <https://doi.org/10.1117/12.2287654>.
- [55] J.F. Destino, N.A. Dudukovic, M.A. Johnson, D.T. Nguyen, T.D. Yee, G.C. Egan, A.M. Sawvel, W.A. Steele, T.F. Baumann, E.B. Duoss, T. Suratwala, R. Dylla-Spears, 3D Printed Optical Quality Silica and Silica–Titania Glasses from Sol–Gel Feedstocks, *Adv. Mater. Technol.* 3 (2018) 1–10. <https://doi.org/10.1002/admt.201700323>.
- [56] R. Dylla-spears, T.D. Yee, K. Sasan, D.T. Nguyen, N.A. Dudukovic, J.M. Ortega, M.A. Johnson, O.D. Herrera, F.J. Ryerson, L.L. Wong, 3D printed gradient index glass optics, *Sci. Adv.* 6 (2020) 1–8.
- [57] N.A. Dudukovic, L.L. Wong, D.T. Nguyen, J.F. Destino, T.D. Yee, F.J. Ryerson, T. Suratwala, E.B. Duoss, R. Dylla-spears, Predicting Nanoparticle Suspension Viscoelasticity for Multimaterial 3D Printing of Silica – Titania Glass, *ACS Appl. Nano Mater.* 1 (2018) 4038–4044. <https://doi.org/10.1021/acsnm.8b00821>.
- [58] K. Sasan, A. Lange, T.D. Yee, N. Dudukovic, D.T. Nguyen, M.A. Johnson, O.D. Herrera, J.H. Yoo, A.M. Sawvel, M.E. Ellis, C.M. Mah, R. Ryerson, L.L. Wong, T. Suratwala, J.F. Destino, R. Dylla-spears, Additive Manufacturing of Optical Quality Germania – Silica Glasses, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 12 (2020) 6736–6741. <https://doi.org/10.1021/acami.9b21136>.
- [59] J. Wang, B. Zheng, Wang Pu, 3D printed Er³⁺/Yb³⁺ co-doped phosphosilicate glass based on sol-gel technology, *J. Non. Cryst. Solids*. 550 (2020) 1–6.
- [60] R. Mohammed, C. Strutynski, S. Kaser, D. Bernard, G. Hauss, M. Faessel, J. Sabatier, L. Canioni, Y. Messaddeq, S. Danto, T. Cardinal, Direct 3D-printing of phosphate glass by fused deposition modeling, *Mater. Des.* 194 (2020) 108957.

- <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108957>.
- [61] A. Dasan, P. Ozóg, J. Kraxner, H. Elsayed, E. Colusso, L. Grigolato, G. Savio, D. Galusek, E. Bernardo, Up-cycling of LCD glass by additive manufacturing of porous translucent glass scaffolds, *Materials (Basel)*. 14 (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14175083>.
- [62] C. Wu, Y. Luo, G. Cuniberti, Y. Xiao, M. Gelinsky, Three-dimensional printing of hierarchical and tough mesoporous bioactive glass scaffolds with a controllable pore architecture, excellent mechanical strength and mineralization ability, *Acta Biomater.* 7 (2011) 2644–2650. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.03.009>.
- [63] Q. Fu, E. Saiz, A.P. Tomsia, Q. Gov, Bioinspired Strong and Highly Porous Glass Scaffolds, (2011). <https://doi.org/10.1002/adfm.201002030>.
- [64] S. Eqtesadi, A. Motealleh, P. Miranda, A. Pajares, A. Lemos, J.M.F. Ferreira, Robocasting of 45S5 bioactive glass scaffolds for bone tissue engineering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 107–118. <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2013.08.003>.
- [65] A. Zocca, C.M. Gomes, E. Bernardo, R. Müller, J. Günster, P. Colombo, LAS glass-ceramic scaffolds by three-dimensional printing, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 1525–1533. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.12.012>.
- [66] H. Elsayed, M. Picicco, A. Dasan, J. Kraxner, D. Galusek, E. Bernardo, Glass powders and reactive silicone binder: Application to digital light processing of bioactive glass-ceramic scaffolds, *Ceram. Int.* 46 (2020) 25299–25305. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.323>.
- [67] C. Sun, X. Tian, L. Wang, Y. Liu, C.M. Wirth, J. Günster, D. Li, Z. Jin, Effect of particle size gradation on the performance of glass-ceramic 3D printing process, *Ceram. Int.* 43 (2017) 578–584. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.197>.
- [68] I.L. de Camargo, M.M. Morais, C.A. Fortulan, M.C. Branciforti, A review on the rheological behavior and formulations of ceramic suspensions for vat photopolymerization, *Ceram. Int.* 47 (2021) 11906–11921. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.031>.
- [69] E. Johansson, O. Lidström, J. Johansson, O. Lyckfeldt, E. Adolfsson, Influence of resin composition on the defect formation in alumina manufactured by stereolithography, *Materials (Basel)*. 10 (2017). <https://doi.org/10.3390/ma10020138>.
- [70] J.F.P. Lovo, I.L. de Camargo, R. Erbereli, M.M. Morais, C.A. Fortulan, Vat photopolymerization additive manufacturing resins: Analysis and case study, *Mater. Res.* 23 (2020) 1–10. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2020-0010>.
- [71] I. Gibson, D. Rosen, B. Stucker, Vat Photopolymerization Processes, in: *Addit. Manuf. Technol. 3D Printing, Rapid Prototyping, Direct Digit. Manuf.*, 2019: pp. 63–106. https://doi.org/10.1007/978-981-13-8281-9_2.
- [72] Y. Zhang, W. Jarosinski, Y.G. Jung, J. Zhang, *Additive manufacturing processes and equipment*, Elsevier Inc., 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812155-9.00002-5>.
- [73] T. Moritz, S. Maleksaeedi, Additive manufacturing of ceramic components, in: *Addit. Manuf. Mater. Process. Quantif. Appl.*, Elsevier Inc., 2018: pp. 105–161. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812155-9/00004-9>.
- [74] O. Santoliquido, P. Colombo, A. Ortona, Additive Manufacturing of ceramic

components by Digital Light Processing: A comparison between the “bottom-up” and the “top-down” approaches, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 2140–2148. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.01.044>.

- [75] J.W. Brady, G. Allen; Halloran, Stereolithography of ceramic suspensions, *Rapid Prototyp. J.* 3 (1997) 1–3.
- [76] M.L. Griffith, J.W. Halloran, Scattering of ultraviolet radiation in turbid suspensions, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 2538–2546. <https://doi.org/10.1063/1.364311>.
- [77] C. Hinczewski, S. Corbel, T. Chartier, Ceramic suspensions suitable for stereolithography, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 583–590. [https://doi.org/10.1016/s0955-2219\(97\)00186-6](https://doi.org/10.1016/s0955-2219(97)00186-6).
- [78] D.A. Komissarenko, P.S. Sokolov, A.D. Evstigneeva, I.A. Shmeleva, A.E. Dosovitsky, Rheological and curing behavior of acrylate-based suspensions for the DLP 3D printing of complex zirconia parts, *Materials (Basel)*. 11 (2018). <https://doi.org/10.3390/ma11122350>.
- [79] I.L. De Camargo, R. Erbereli, H. Taylor, C.A. Fortulan, 3Y-TZP DLP additive manufacturing: Solvent-free slurry development and characterization, *Mater. Res.* 24 (2021) 1–8. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2020-0457>.
- [80] I. Leite, D. Camargo, C. Alberto, Additive manufacturing of electrofused mullite slurry by digital light processing, *J. Eur. Ceram. Soc.* 41 (2021) 7182–7188. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.07.005>.
- [81] I.L. de Camargo, R. Erbereli, J.F.P. Lovo, R. Fortulan, C.A. Fortulan, Digital light processing additive manufacturing of in situ mullite-zirconia composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 42 (2022) 6025–6032. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.06.042>.
- [82] J.W. Halloran, V. Tomeckova, S. Gentry, S. Das, P. Cilino, D. Yuan, R. Guo, A. Rudraraju, P. Shao, T. Wu, T.R. Alabi, W. Baker, D. Legdzina, D. Wolski, W.R. Zimbeck, D. Long, Photopolymerization of powder suspensions for shaping ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 2613–2619. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.003>.
- [83] I.R. Oliveira, A.R. Studart, R.G. Pileggi, V.C. Pandolfelli, Fundamentos de Reologia, in: *Dispersão e Empacotamento Partículas Princípios e Apl. Em Process. Cerâmico, Fazendo Arte, São Paulo, 2000: pp. 9–24.*
- [84] I.R. Oliveira, A.R. Studart, R.G. Pileggi, V.C. Pandolfelli, Fundamentos de Dispersão Coloidal, in: *Dispersão e Empacotamento Partículas Princípios e Apl. Em Process. Cerâmico, 2000: pp. 25–54.*
- [85] S. Zhang, N. Sha, Z. Zhao, Surface modification of α -Al₂O₃ with dicarboxylic acids for the preparation of UV-curable ceramic suspensions, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 1607–1616. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.12.013>.
- [86] Z. Chen, J. Li, C. Liu, Y. Liu, J. Zhu, C. Lao, Preparation of high solid loading and low viscosity ceramic slurries for photopolymerization-based 3D printing, *Ceram. Int.* 45 (2019) 11549–11557. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.024>.
- [87] J.S. Abel, G.C. Stangle, C.H. Schilling, I.A. Aksay, Sedimentation in flocculating colloidal suspensions, *J. Mater. Res.* 9 (1994) 451–461. <https://doi.org/10.1557/JMR.1994.0451>.

- [88] J.A. Lewis, Colloidal processing of ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 2341–2359. <https://doi.org/10.1179/1743676111Y.0000000075>.
- [89] J.A. Lewis, Binder removal from ceramics, *Annu. Rev. Mater. Sci.* (1997) 147–173.
- [90] R.K. Enneti, S.J. Park, R.M. German, S. V. Atre, Review: Thermal debinding process in particulate materials processing, *Mater. Manuf. Process.* 27 (2012) 103–118. <https://doi.org/10.1080/10426914.2011.560233>.
- [91] D.W. Richerson, W.E. Lee, Densification, in: *Mod. Ceram. Eng. Prop. Process. Use Des.*, 2018: pp. 532–542.
- [92] P. Markus, M. Gerald, G. Robert, S. Jürgen, Thermal debinding of ceramic-filled photopolymers, in: *20th Symp. Compos.*, 2015: pp. 75–81. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.825-826.75>.
- [93] C.-J. Bae, J.W. Halloran, Influence of Residual Monomer on Cracking in Ceramics Fabricated by Stereolithography, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 8 (2011) 1289–1295.
- [94] É.T.G. Cavalheiro, A Influência de Fatores Experimentais na Análises Termogravimétricas, *Quim. Nova.* 18 (1995) 305–308.
- [95] F. Kotz, P. Risch, D. Helmer, B.E. Rapp, Highly fluorinated methacrylates for optical 3D printing of microfluidic devices, *Micromachines.* 9 (2018). <https://doi.org/10.3390/mi9030115>.
- [96] C. Nam, S. Ryu, Water and Oil Insoluble PEGDA-Based Microcapsule: Biocompatible and Multicomponent Encapsulation Oil super-absorbent polymer View project, (n.d.). <https://doi.org/10.1021/acsami.8b16876>.
- [97] Fritsch, MAS Control: Software Manual, 09 (2014) 1–131. <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:JSVM+Software+Manual#0>.
- [98] I.O. for S. ISO, Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Determination of density and apparent porosity, 1 (2020) 1–5.
- [99] I.O. Mazali, Determinação da densidade de sólidos pelo método de Arquimedes, (n.d.) 1–11.
- [100] R. Guse, Conheça a impressora 3D de resina Creality LD-002H - FilipeFlop, (2021). <https://www.filipeflop.com/blog/conheca-a-impressora-3d-de-resina-creality-ld-002h/> (accessed June 21, 2022).
- [101] M. Wozniak, Y. de Hazan, T. Graule, D. Kata, Rheology of UV curable colloidal silica dispersions for rapid prototyping applications, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 2221–2229.
- [102] O. Dufaud, P. Marchal, S. Corbel, Rheological properties of PZT suspensions for stereolithography, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 2081–2092. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00036-5](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00036-5).
- [103] X. Li, H. Zhong, J. Zhang, Y. Duan, H. Bai, J. Li, D. Jiang, Dispersion and properties of zirconia suspensions for stereolithography, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 17 (2020) 239–247. <https://doi.org/10.1111/ijac.13321>.
- [104] M. Borlaf, A. Serra-Capdevila, C. Colominas, T. Graule, Development of UV-curable ZrO₂ slurries for additive manufacturing (LCM-DLP) technology, *J. Eur. Ceram. Soc.*

- 39 (2019) 3797–3803. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.05.023>.
- [105] E.D. Zanotto, J.C. Mauro, The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate, *J. Non. Cryst. Solids.* 471 (2017) 490–495. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019>.
- [106] K.E. Howard, C.D.E. Lakeman, D.A. Payne, Surface Chemistry of Various Poly(vinyl butyral) Polymers Adsorbed onto Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 2543–2546. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb07632.x>.
- [107] M.G. Bacha, Sinterização de vidro soda-cal-sílica comercial assistida por campo elétrico, Universidade de São Paulo, 2017.
- [108] S. Ani, A. Muchtar, N. Muhamad, J.A. Ghani, Binder removal via a two-stage debinding process for ceramic injection molding parts, *Ceram. Int.* 40 (2014) 2819–2824. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.10.032>.

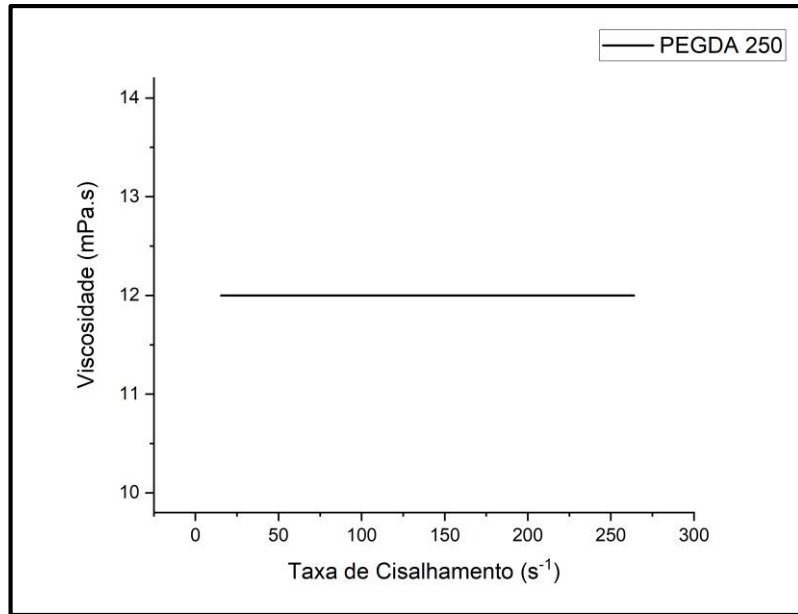
APÊNDICE A – Comportamento reológico do monômero

Figura S1: Curva da viscosidade do polietilenoglicol diacrilato, M_w 250 g/mol, medida com o viscosímetro rotacional (DV2T Extra, Brookfield, Canadá).

APÊNDICE B – Estudo preliminar do tratamento térmico

Para realizar este estudo preliminar e identificar a temperatura de sinterização ideal, amostras foram moldadas a partir da suspensão fotossensível de vidro soda-cal-sílica contendo 40% em volume de sólidos e 3% em peso de dispersante. Um molde de silicone foi utilizado para moldar as peças no formato retangular, cuja consolidação ocorreu por meio de sua exposição direta à luz solar durante aproximadamente 3 minutos. As amostras foram então submetidas à diferentes tratamentos térmicos, os protocolos de queima e as amostras resultantes serão apresentadas a seguir.

Inicialmente, realizou-se um tratamento térmico até 900 °C com taxas de aquecimento extremamente lentas de 0,5 °C e 0,2°C nos intervalos de temperatura de decomposição crítica do monômero, 400 °C e 440°C (de acordo com os resultados da ATG). Patamares isotérmicos de 60 min foram deixados nas temperaturas de 600 °C e 900 °C. Por fim, depois de 1 h à 600 °C, a taxa de aquecimento foi aumentada para 5 °C/min até o alcance da temperatura final do tratamento, conforme pode ser visto na Figura S3. No entanto, as amostras resultantes deste processo perderam completamente a forma, expandindo-se na forma de uma espuma visivelmente porosa como mostrado na Figura S2.



Figura S2: Amostras moldadas após tratamento térmico à 900 °C.

Dessa forma, resolveu-se diminuir a temperatura final para 700 °C, mantendo-se os mesmos parâmetros estabelecidos no tratamento anterior, conforme curva preta na Figura S3. Porém, ao final do tratamento térmico, a amostra apresentou uma coloração acinzentada e foi possível observar a presença de bolhas em sua superfície, causando deformações em sua forma original (Figura S4a). Na tentativa de melhorar o tratamento térmico e, assim, obter peças finais livre de defeitos, optou-se por diminuir a taxa de aquecimento até a temperatura final para 0,5

°C/min, a fim de fazer a remoção mais lenta de orgânicos que permanecem após 600 °C. O novo protocolo de queima está representado pela curva laranja na Figura S3 e a peça final pode ser vista na Figura S4b. Embora a quantidade de bolhas na superfície tenha diminuído, a amostra ainda continua a apresentar deformação.

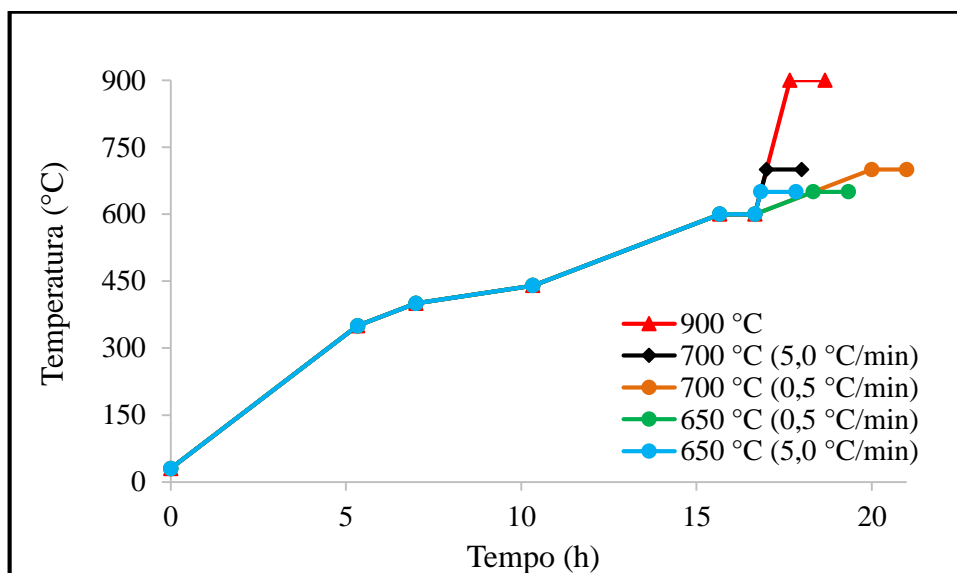


Figura S3: Rampas de aquecimento para diferentes condições de tratamento.

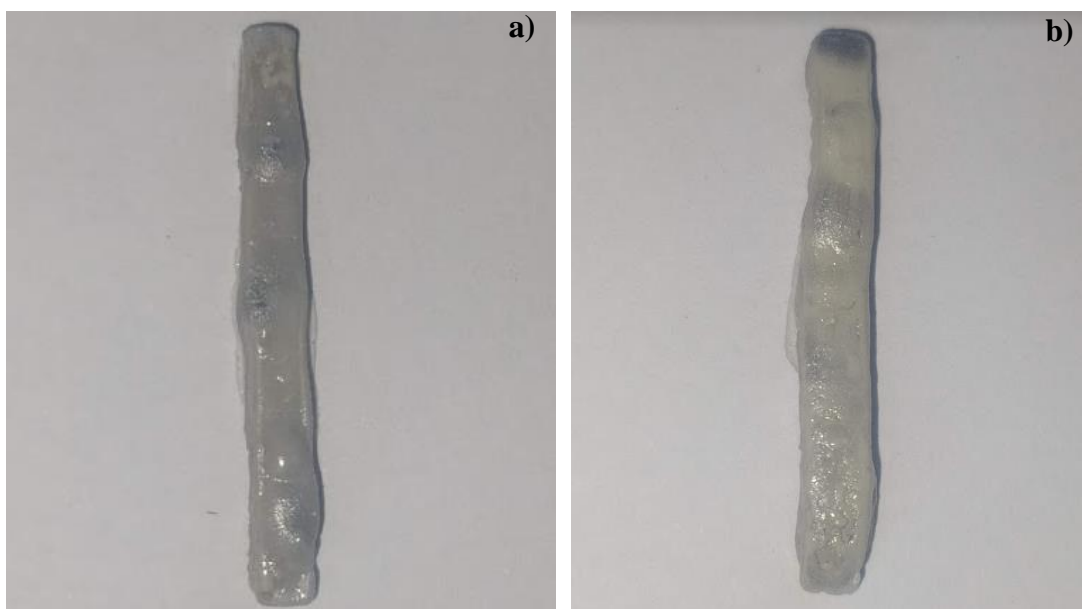


Figura S4: Amostras sob tratamento térmico à 700 °C em diferentes taxas de aquecimento. a) 5 °C/min; b) 0,5 °C/min

Logo, de acordo com os resultados apresentados até o momento, foi proposto um outro tratamento térmico onde a temperatura final foi alterada para 650 °C, mantendo-se os parâmetros do último tratamento feito à 700 °C, ou seja, com a taxa de 0,5 °C/min até o alcance

dos 650 °C (curva verde na Figura S3). Contudo, como pode ser visto Figura S5a, a amostra se apresentou com uma coloração preta, indicando a ocorrência de carbonização. Pensando que o tempo de tratamento térmico foi muito lento, o que poderia ter dado condições para que a peça carbonizasse, aumentou-se a taxa de aquecimento para 5 °C/min (curva azul na Figura S3). No entanto, a amostra final além de continuar com a coloração preta, ainda passou a apresentar bolhas em sua superfície, destacadas pelo círculo vermelho na Figura S5b.

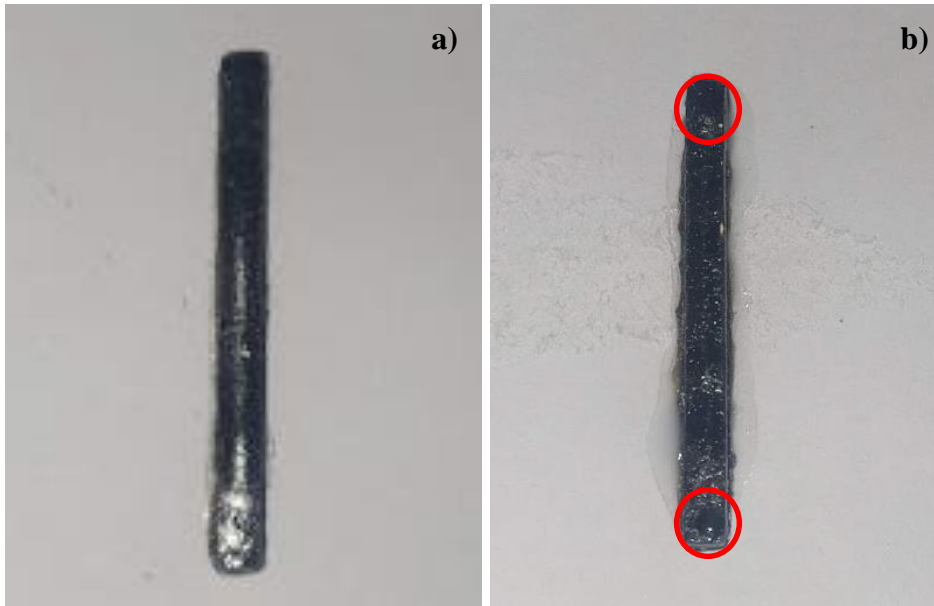


Figura S5: Amostras tratadas termicamente à 650 °C com diferentes taxas de aquecimento. a) 0,5 °C/min; b) 5,0 °C/min.

Visto que o aumento da taxa piorou a aparência da peça resultante, e com a hipótese de que a mesma estaria fechando poros nesta temperatura, deixando aprisionado em seu interior os orgânicos que não foram totalmente eliminados até 600 °C, optou-se por estabelecer um protocolo de queima mantendo a taxa de 0,5 °C/min e aumentando o tempo de patamar isotérmico para 120 min tanto em 600 °C, a fim de dar tempo suficiente para que esses orgânicos remanescentes (identificados na ATG) pudessem ser removidos, bem como em 650 °C para melhor a sinterização da peça (como será visto no resultados do MEV no APÊNDICE C – Resultados da microscopia eletrônica de varredura). Porém, como pode ser visto na Figura S8, a amostra continua com a coloração preta, mas não apresenta qualquer deformação em sua forma original.



Figura S6: Amostras após tratamento térmico à 650 °C com 120 min de patamar isotérmico

Então, partindo do princípio de que talvez a temperatura registrada pelo sensor do forno não era a temperatura real em seu interior, um termopar (Salveterm 1200K) previamente calibrado foi colocado no interior do forno para acompanhar a temperatura conforme o tratamento térmico vai sendo realizado. Isto foi feito até 600 °C e sem a presença da amostra. Ao alcançar a temperatura desejada foi observado que havia uma diferença de 17 °C para cima entre a temperatura registrada pelo sensor do forno e pelo termopar, ou seja, a temperatura real era de 617 °C. Dessa forma, essa diferença foi levada em consideração nos tratamentos térmicos futuros, alterando a temperatura do patamar isotérmico de 600 °C para 583 °C e, dois novos tratamentos térmicos foram estipulados, sendo um até 583°C e outro até 650 °C. As rampas de aquecimento otimizadas de ambos os tratamentos estão demonstradas na Figura S7, onde o patamar isotérmico de 120 min foi estabelecido em 583 °C e 650 °C e a taxa de aquecimento até a temperatura final foi de 0,5 °C/min.

No entanto, a amostra continuou a apresentar coloração preta após o tratamento à 650 °C, enquanto aquela tratada à 583 °C, não apresentou qualquer sinal de carbonização e defeito superficial, embora a opacidade tenha sido mantida com a amostra apresentando uma coloração branca, como pode ser observado na Figura S8. Com esse resultado do tratamento térmico juntamente com as micrografias de varredura eletrônica (Figura S10 e Figura S11), onde em uma curta diferença de temperatura de ~ 70°C as amostras já apresentam características completamente diferentes, as temperaturas de interesse para realizar o tratamento térmico das amostras impressas foram definidas em 583 °C (que para fins de aproximação foi adotada, neste

trabalho, como sendo 600 °C) e 650 °C.

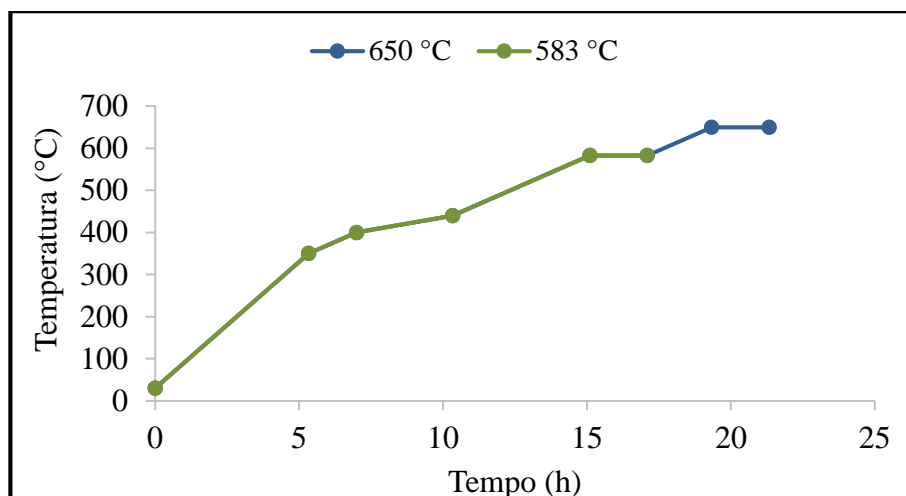


Figura S7: Rampa de aquecimento otimizada.

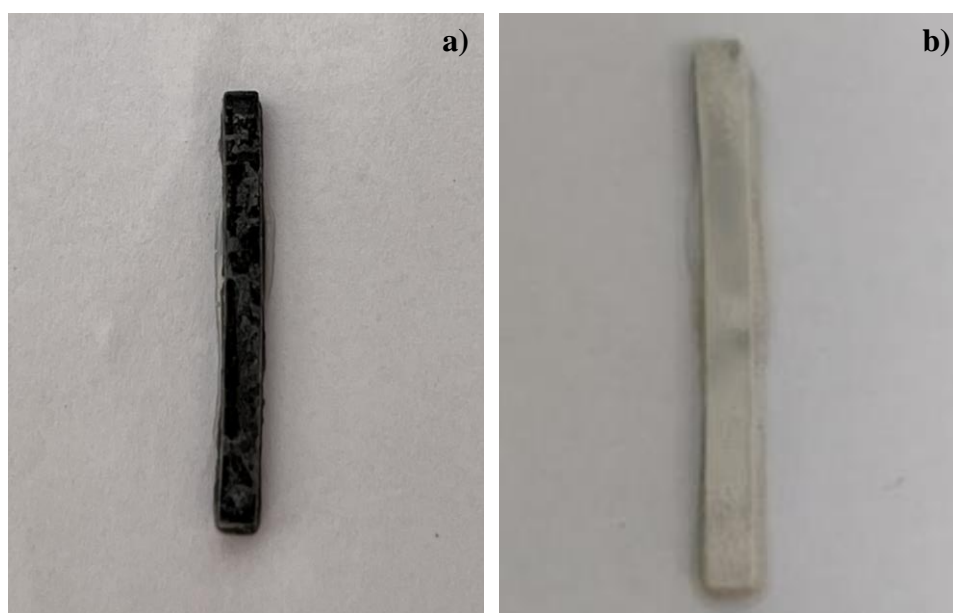


Figura S8: Amostras após tratamento térmico. a) à 650 °C; b) à 583 °C.

Além disso, para tentar melhorar a remoção do ligante orgânico foi feita uma etapa de dissolução química em acetona após a pré-queima em 600 °C (583 °C). Para isto, a amostra previamente tratada à 600 °C e devidamente pesada foi colocada em um béquer de vidro graduado contendo 20 ml de acetona devidamente tampado, onde permaneceu por 24 h. No dia seguinte, a amostra foi removida do banho de acetona e seca em estufa a 50 °C por 1 h, sendo posteriormente pesada para verificar se houve perda de massa durante o processo. Como observou-se uma perda de massa, a amostras foi colocada em um novo banho de acetona (nas mesmas condições) e todo o processo foi repetido por um período de 7 dias a partir do qual

nenhuma mudança no peso da amostra foi registrada. Em seguida, ela foi submetida ao tratamento térmico até 650 °C (seguindo a rampa de aquecimento otimizado) e, como pode ser visto na Figura S9, o resultado também mostrou sinais de carbonização. Dessa forma, visto que não houve nenhuma melhora na peça final tanto visualmente, como na microestrutura (Figura S12), esta etapa de dissolução em acetona foi descartada.



Figura S9: Amostra tratada termicamente à 650 °C após dissolução em acetona.

APÊNDICE C – Resultados da microscopia eletrônica de varredura

Assim como as amostras moldadas, as impressas também foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando o equipamento Inspect F50 (FEI, EUA) a fim de visualizar suas microestruturas após os respectivos tratamentos térmicos. Para isto, antes de realizar as análises de imagem, foi preciso preparar as amostras a partir da fratura e posterior polimento da face oposta à região fraturada para que pudesse acomodar a amostra o mais paralela possível à base do porta-amostras. Em seguida, as amostras foram recobertas com platina, uma vez que o vidro é mal condutor elétrico. A análise por microscopia eletrônica de varredura foi feita nas amostras tratadas termicamente à 600 °C (583 °C) e à 650 °C. Essa escolha levou em consideração a diferença observada em ambas quando a temperatura final do tratamento térmico foi elevada em aproximadamente 50 °C (carbonização da peça) e a manutenção da forma original (ou seja, sem distorções como ocorreu nas amostras tratadas acima de 700 °C).

Inicialmente será apresentada as micrografias das amostras moldadas após os tratamentos térmicos nas temperaturas de interesse, 600 °C (583 °C) e 650 °C. Como pode ser observado na Figura S10, a amostra tratada à 600 °C ainda não apresenta uma boa densificação, é possível observar uma certa rugosidade superficial, além de trincas internas na Figura S10a. Através da Figura S10b, podemos ver nitidamente as partículas de vidro, as quais podem ser associadas à rugosidade observada, e também a presença de poros.

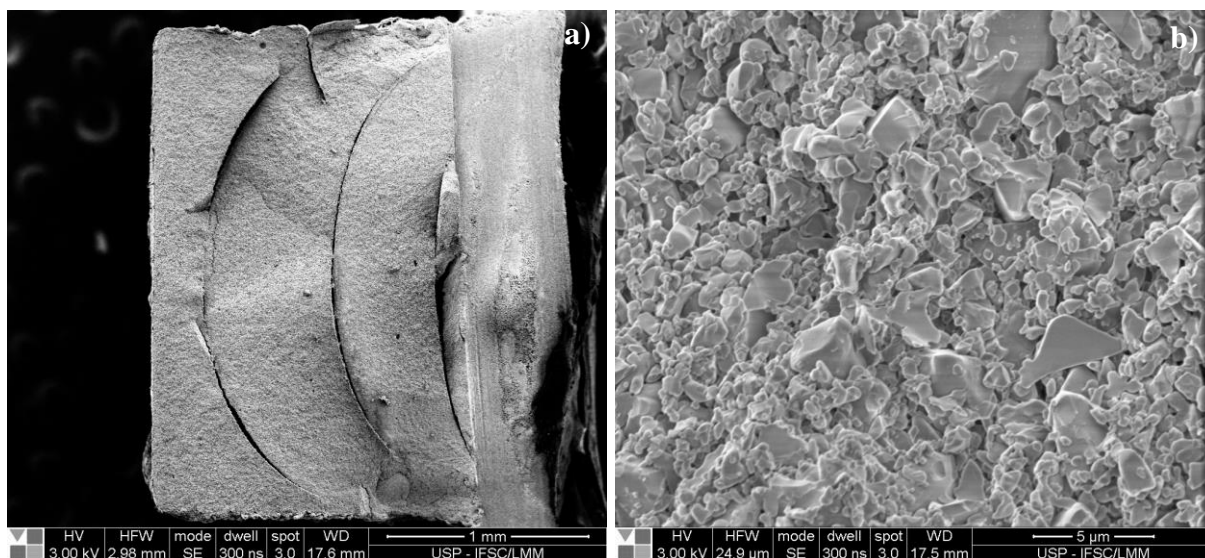


Figura S10: Micrografias da amostra tratada à 600 °C. a) superfície de fratura analisada; b) imagem ampliada.

Ao se elevar a temperatura do tratamento térmico para 650 °C, observou-se que a peça resultante apresenta uma boa sinterização, uma vez que não é mais possível visualizar as partículas de vidro e, além disso, a quantidade e o tamanho dos poros diminuiu, como pode ser visto na Figura S11. Isto é um indicativo de que o vidro, após ultrapassar a temperatura de transição vítrea (~ 550 °C [105]), começou a fluir como um material viscoso e os poros foram fechados promovendo a densificação da peça. Ainda foi possível visualizar a presença das mesmas trincas observadas na amostra à 600 °C, embora a extensão delas tenham diminuído. Estas podem estar associadas tanto ao método de conformação adotado, como ao método de fratura da peça para análise. No entanto, percebeu-se que a trinca destacada na Figura S11a (círculo vermelho) pode ter ocorrido em decorrência da concentração de poros nesta região, como pode-se ver na Figura S11b na qual a região em destaque está ampliada.

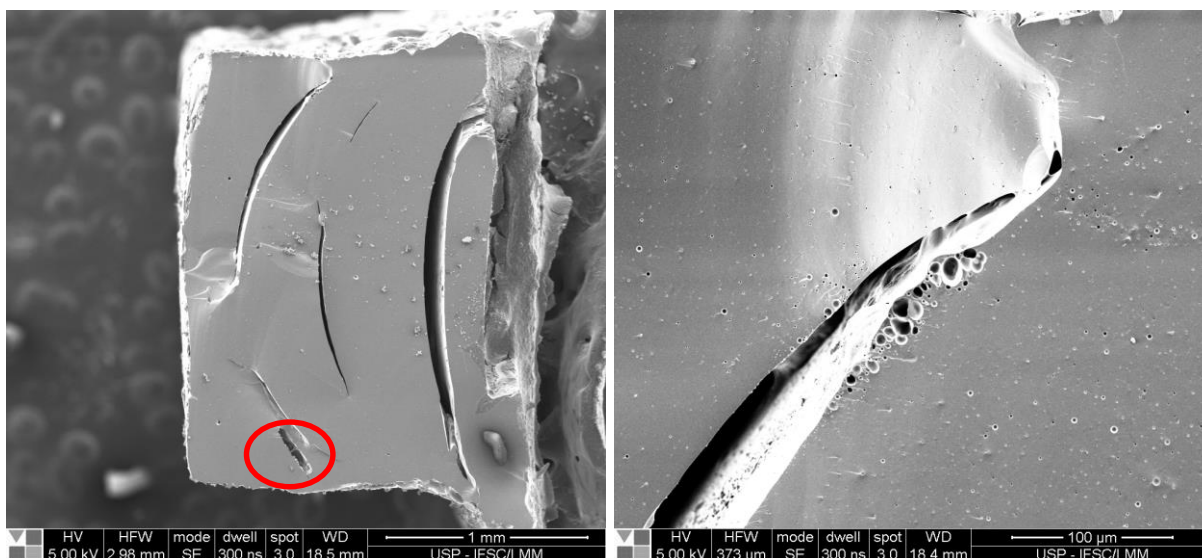


Figura S11: Micrografias da amostra tratada à 650 °C sem dissolução em acetona. a) superfície analisada; b) ampliação da região destacada em vermelho.

A adição de uma etapa de dissolução em acetona, após a pré-queima à 600 °C, não apresentou melhorias muito significativas na microestrutura da amostra tratada termicamente à 650 °C. As mesmas trincas já observadas anteriormente também estão presentes na Figura S12a, além de poros na superfície analisada, embora a quantidade tenha diminuído, como pode ser visto na Figura S12b.

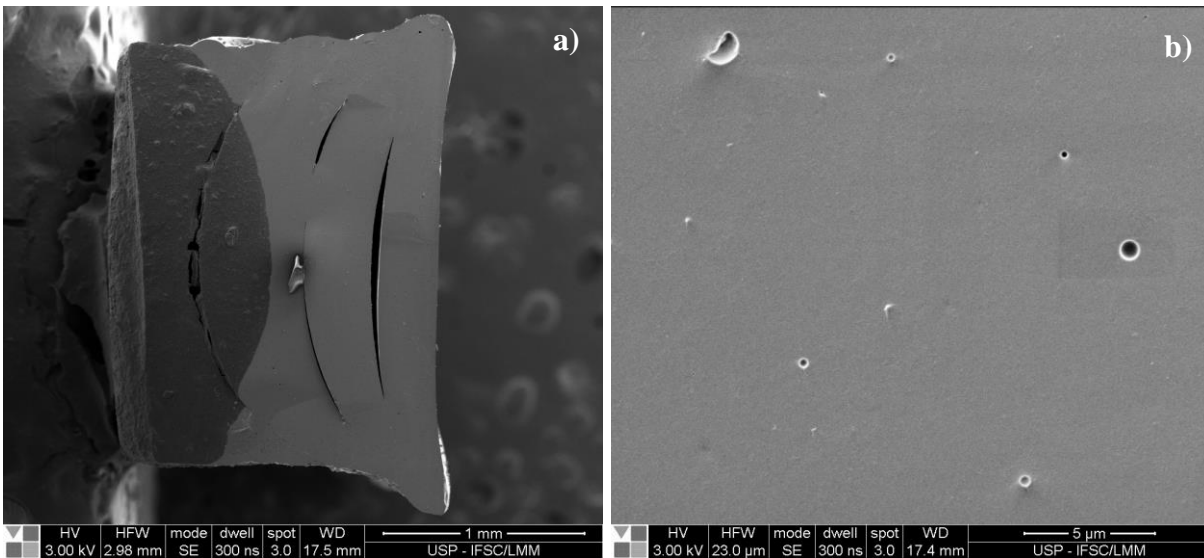


Figura S12: Micrografias da amostra tratada à 650 °C com dissolução em acetona. a) superfície de fratura sob análise; b) imagem ampliada.

Esses resultados também foram determinantes na escolha das temperaturas de interesse e na adoção de um tratamento térmico com o ciclo de aquecimento mais otimizado, o qual foi adotado posteriormente para as amostras impressas. Dessa forma, após os diferentes tratamentos térmicos (descritos na subseção 5.5), a análise das microestruturas foi realizada por microscopia eletrônica de varredura. Na Figura S13a, é possível visualizar a superfície de fratura onde pode-se observar as camadas sobrepostas, típicas do método de conformação por impressão 3D, e a presença de trinca severas. Na Figura S13b, que consiste em uma ampliação da superfície, pode-se ver com maiores detalhes as camadas empilhadas, bem como a existência de trincas entre as camadas e de trincas que atravessam as camadas.

No entanto, ao se elevar a temperatura do tratamento térmico para 650 °C, as camadas empilhadas não estão mais nitidamente visíveis, como pode ser visto na Figura S14a. Isto pode ser devido ao vidro começar a fluir como um material viscoso, ao ultrapassar a temperatura de transição vítrea (neste caso, ~100 °C acima da T_g do vidro soda-cal-sílica), promovendo a densificação pelo fechamento dos poros e o “colapso” do efeito escada (empilhamento em camadas) da amostra [44,66,105]. Pode-se observar também a formação de trincas de menores proporções, bem como a presença de poros (Figura S14b), principalmente na extremidade da trinca (região destacada em verde). Do ponto de vista microestrutural, essas imagens demonstram que o protocolo de queima adotado proporcionou uma boa sinterização, embora a amostra tenha apresentado sinais de carbonização durante o processo.

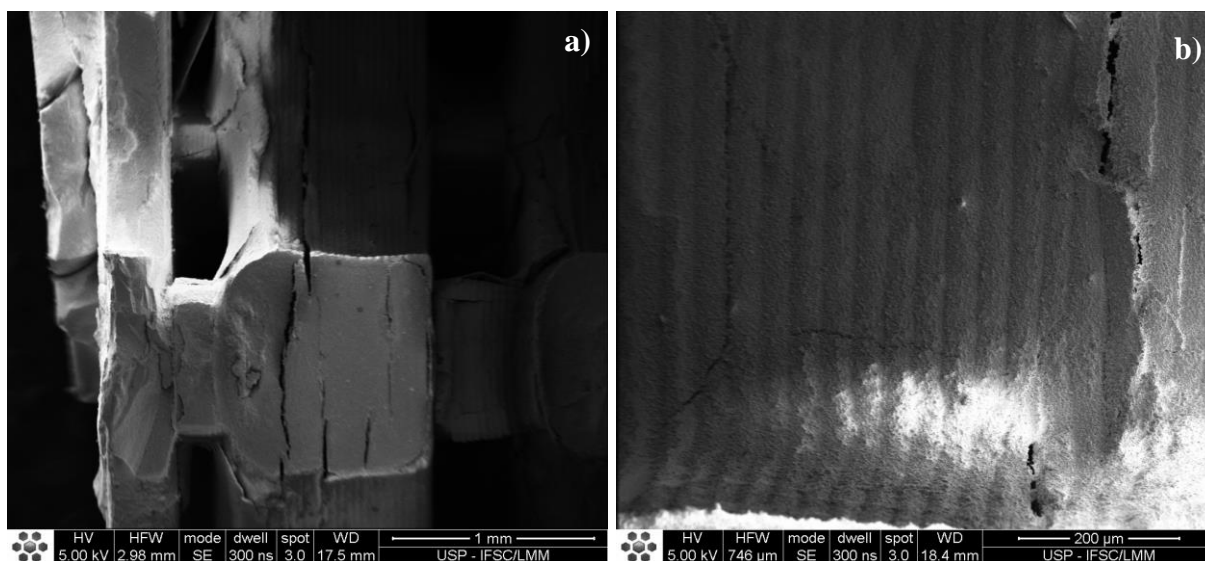


Figura S13: Amostra impressa após tratamento térmico à 600 °C. a) superfície de fratura analisada; b) imagem ampliada.

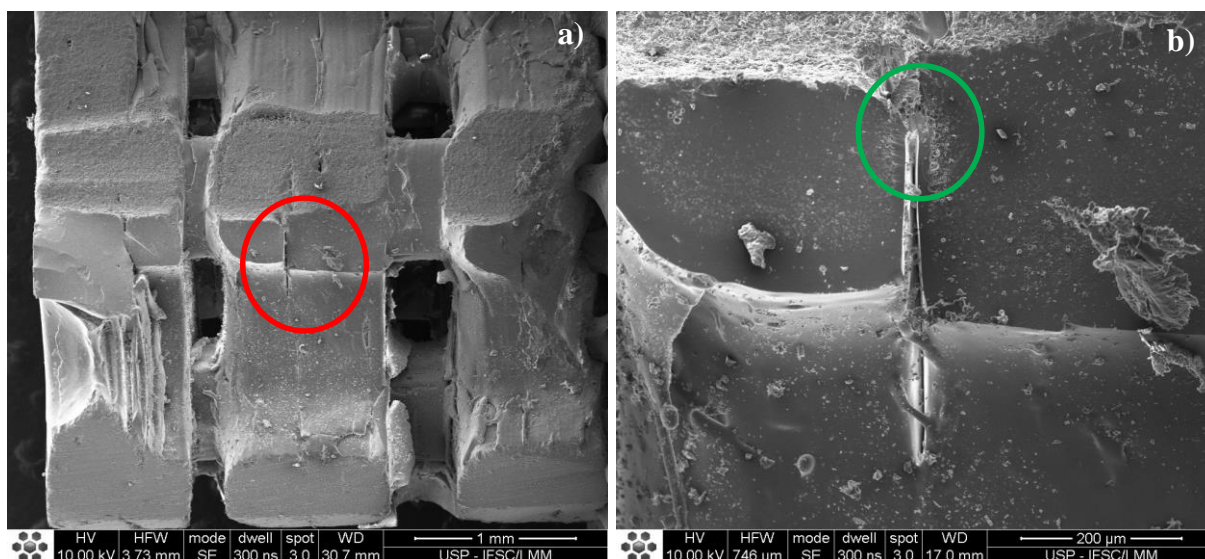


Figura S14: Amostra impressa após tratamento térmico à 650 °C por 21 h. a) superfície de fratura analisada; b) imagem ampliada da região destacada em vermelho.

Com o aumento do tempo de tratamento térmico com a inserção de patamares isotérmicos longos nas temperaturas críticas de decomposição do polímero e à 500 °C, melhorias na densificação das amostras foram observadas. Após deixar as amostras por mais tempo sob aquecimento, com um tempo total de tratamento térmico de 31h e 41h, houve uma diminuição da quantidade de poros presentes na microestrutura, conforme pode ser observado nas Figura S15 e Figura S16. Além disso, como observado na amostra sob tratamento à 650 C por 21 h, as camadas empilhadas (efeito escada) também não estão visíveis. No entanto, a

amostra submetida ao tratamento térmico mais longo (41h) teve uma formação de trincas mais intensa e severa, na qual observa-se a existência de uma maior quantidade de trincas com maiores extensões e profundidade (Figura S16a-b). Esta diferença microestrutural pode estar associada à geometria da amostra, enquanto as outras apresentavam um recorte em V (Figura 39b-c), a amostra representada na Figura 39d não apresenta recortes, indicando que o ciclo de aquecimento proposto pode não estar adequado à esta geometria [92].

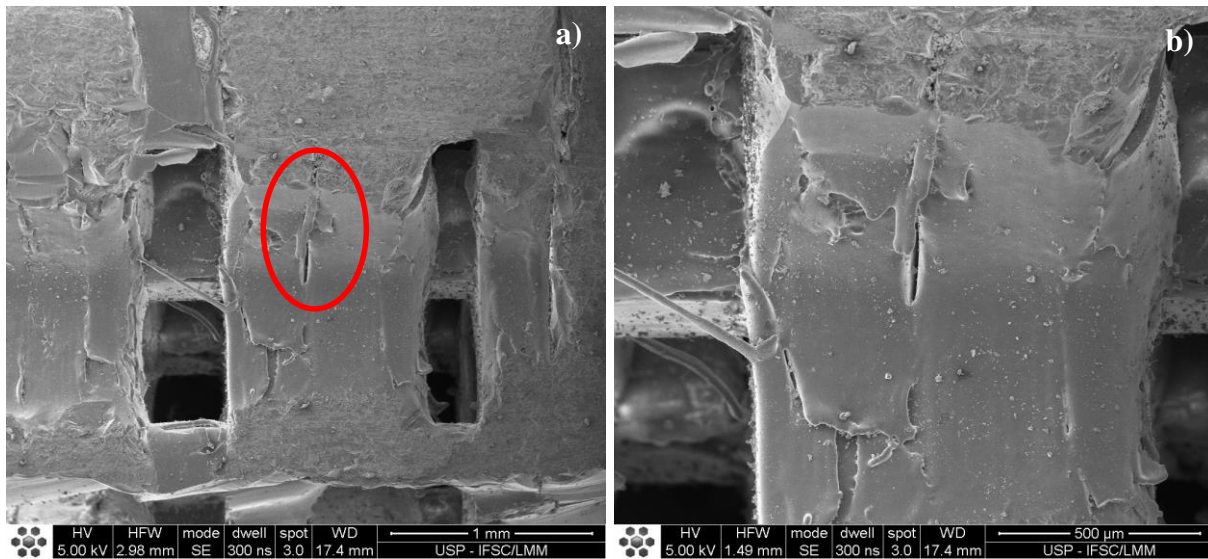


Figura S15: Amostra impressa após tratamento térmico à 650 °C por 31 h. a) superfície de fratura analisada; b) imagem ampliada da região destacada em vermelho.

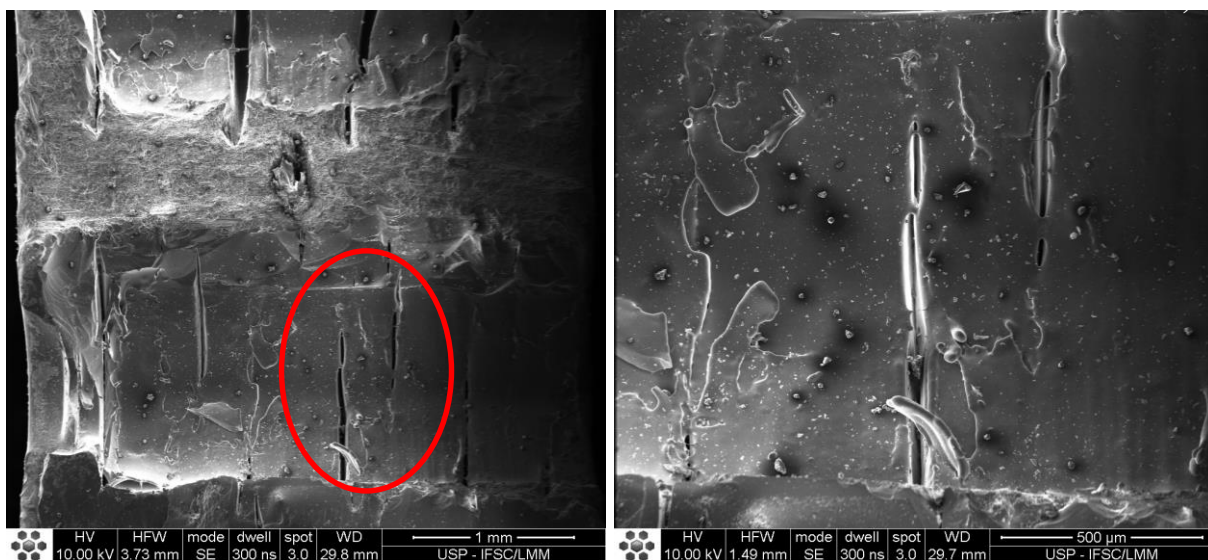


Figura S16: Amostra impressa após tratamento térmico à 650 °C por 41 h. a) superfície de fratura analisada; b) imagem ampliada da região destacada em vermelho

Por fim, a Figura S17 apresenta a micrografia da superfície de fratura de uma amostra

tratada termicamente à 800 °C, através dela fica nítido a formação de bolhas de ar em seu interior e a perda da forma. Na imagem não é possível distinguir as extremidades e a parte interna da superfície analisada, como nas demais.

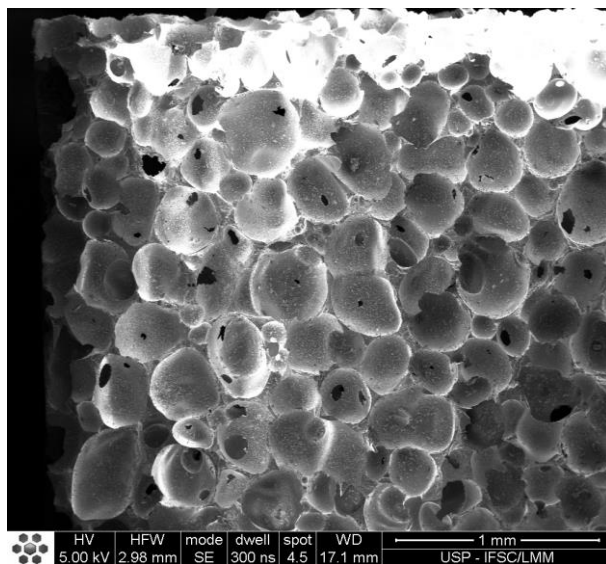


Figura S17: Amostra impressa tratada termicamente à 800 °C.