

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de São Carlos

Manufatura aditiva por fotopolimerização
de materiais de alto desempenho mecânico:
Desenvolvimento de matérias-primas e processos

João Fiore Parreira Lovo

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica -
Área de Concentração em Projeto, Materiais e Manufatura

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

JOÃO FIORE PARREIRA LOVO

**Manufatura aditiva por fotopolimerização de materiais de alto desempenho mecânico:
Desenvolvimento de matérias-primas e processos**

São Carlos
2023

JOÃO FIORE PARREIRA LOVO

**Manufatura aditiva por fotopolimerização de materiais de alto desempenho mecânico:
Desenvolvimento de matérias-primas e processos**

Versão Corrigida

Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de doutor em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Projeto, Materiais e Manufatura

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Fortulan

São Carlos
2023

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES TRABALHOS, 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).

L896m Lovo, João Fiore Parreira
Manufatura aditiva por fotopolimerização de materiais de alto desempenho mecânico: Desenvolvimento de matérias-primas e processos / João Fiore Parreira Lovo; orientador Carlos Alberto Fortulan. São Carlos, 2023.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Área de Concentração em Projeto, Materiais e Manufatura -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2023.

1. AM. 2. Fotopolimerização. 3. Compósitos. 4. Nanotubos de carbono. 5. Grafeno. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **JOÃO FIORE PARREIRA LOVO.**

Título da tese: "Manufatura aditiva por fotopolimerização de materiais de alto desempenho mecânico: desenvolvimento de matérias-primas e processos"

Data da defesa: 15/09/2023

Comissão Julgadora

Resultado

Prof. Associado **Carlos Alberto Fortulan**
(Orientador)

Aprovado

(Escola de Engenharia de São Carlos – EESC/USP)

Prof. Titular **Jonas de Carvalho**

APROVADO.

(Escola de Engenharia de São Carlos – EESC/USP)

Prof. Dr. **Cesar Renato Foschini**

Aprovado

(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP - Bauru)

Prof. Dr. **Luís Antônio Oliveira Araújo**

APROVADO

(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Prof. Dr. **Gustavo Franco Barbosa**

Aprovado

(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica:

Prof. Associado **Adriano Almeida Gonçalves Siqueira**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Carlos De Marqui Junior**

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais pela compreensão,
carinho e apoio incansável.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, aos meus pais (Rosane e Doniseti), ao meu irmão (Rodolpho), à minha namorada (Bruna), e a toda minha família por todo amor e suporte ao longo de minha caminhada.

Agradeço ao Prof. Carlos Alberto Fortulan pelos anos de orientação, bem como pelos ensinamentos de engenharia, ciência e carreira.

Agradeço a todos os amigos, colegas e parceiros de trabalhos com os quais tanto aprendi nesses anos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

EPÍGRAFE

“O insucesso é apenas uma oportunidade para recomeçar com mais inteligência.”

Henry Ford, (1922)

RESUMO

LOVO, J. F. P. **Manufatura aditiva por fotopolimerização de materiais de alto desempenho mecânico: Desenvolvimento de matérias-primas e processos.** 2023. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

A manufatura aditiva, (também referida por AM, impressão 3D, dentre outros), vem sendo desenvolvida nas últimas quatro décadas, e hoje, é possível a fabricação por AM de produtos em polímero, metal, cerâmica e compósitos, diretamente para o uso. A contínua evolução, tanto das matérias-primas quanto dos equipamentos associados à AM, é a responsável pela crescente difusão e aplicabilidade da impressão 3D em diversos setores da indústria e serviços. Nesse sentido, o presente trabalho objetiva o desenvolvimento de matérias-primas, aparatos e processos de manufatura aditiva por fotopolimerização em cuba, visando o alto desempenho mecânico dos materiais impressos. Para tanto, foram caracterizados materiais impressos com cinco resinas de mercado, em uma impressora 3D comercial. Em seguida, foram desenvolvidos aparatos, como uma impressora 3D protótipo, moldes de silicone e sistemas de alinhamento de materiais de reforço em resinas. Formulações acrílicas, com dois tipos de monômeros, foram experimentadas. Fibras de carbono, nanotubos de carbono e grafeno foram usados como reforços nos fotopolímeros, com e sem funcionalização de suas superfícies (silanização), para promover maior aderência dos reforços à resina; também, testes foram realizados visando o alinhamento de reforços, por meio de campo elétrico e ondas mecânicas. Formulações híbridas foram feitas combinando resinas acrílicas e epoxídicas; e compósitos foram desenvolvidos utilizando uma resina híbrida como matriz, com reforços de fibras de carbono, nanotubos de carbono e grafeno silanizados. Os resultados iniciais com resinas comerciais mostraram a viabilidade da AM para polímeros de alto desempenho mecânico. A impressora 3D protótipo foi eficaz na fabricação de objetos com detalhes precisos, e o uso de moldes de silicone permitiu uma proximidade satisfatória de resistência mecânica entre corpos de prova impressos e moldados. A formulação acrílica, de melhor desempenho mecânico, ficou no mesmo patamar de resistência à flexão das resinas comerciais de referência. Os experimentos de alinhamento das fibras e nanotubos, pelos métodos propostos, não forneceram valores proeminentes devido a não obtenção de alinhamento uniforme e contínuo dos reforços, e foram interrompidos. Já a funcionalizações superficiais por silanização, (das fibras, nanotubos e grafeno), foram confirmadas por meio de espectros no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), e a silanização foi aplicada no desenvolvimento dos compósitos, sem o alinhamento dos reforços. A formulação híbrida de

melhor desempenho mecânico, (90% acrílica e 10% de epóxi), apresentou resistência superior às resinas comerciais testadas inicialmente. E utilizando tal resina híbrida como matriz, o compósito com 0,2% v/v de grafeno silanizado obteve tensões máximas de 121 MPa em flexão, 60 MPa em tração e 122 MPa em compressão; em comparação com as resinas comerciais mais resistentes testadas inicialmente, esse compósito apresentou uma resistência mecânica superior, cerca de 53% em flexão, 22% em tração e 45% no escoamento em compressão. A combinação de resinas fotopolimerizáveis com agentes de reforço funcionalizados demonstrou um potencial inovador, viabilizando alta resistência dos fotopolímeros na impressão 3D, alcançando o objetivo principal do trabalho e representando avanços significativos nessa área, além de inspirar futuras pesquisas com compósitos de reforços nanométricos para a manufatura aditiva por fotopolimerização.

Palavras-chave: AM. Fotopolimerização. Compósitos. Nanotubos de carbono. Grafeno.

ABSTRACT

LOVO, J. F. P. **Additive Manufacturing by Photopolymerization of High-Performance Materials: Development of Raw Materials and Processes** Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

Additive manufacturing, (also referred to as AM, 3D printing, among others), has been developed in the last four decades, and today, it is possible to manufacture products in polymer, metal, ceramic, and composites directly for use through AM. The continuous evolution of both raw materials and equipment associated with AM is responsible for the growing diffusion and applicability of 3D printing in various sectors of industry and services. In this sense, this study aims to develop raw materials, apparatus, and additive manufacturing processes through vat photopolymerization, aiming for high mechanical performance of printed materials. To this end, printed materials were characterized using five market resins in a commercial 3D printer. Subsequently, apparatus such as a prototype 3D printer, silicone molds, and alignment systems for reinforcing materials in resins were developed. Acrylic formulations with two types of monomers were tested. Carbon fibers, carbon nanotubes, and graphene were used as reinforcements in photopolymers, with and without surface functionalization (silanization) to promote better adhesion of the reinforcements to the resin. Tests were also conducted to align the reinforcements using an electric field and mechanical waves. Hybrid formulations were made by combining acrylic and epoxy resins, and composites were developed using a hybrid resin as the matrix, with carbon fiber, carbon nanotube, and silanized graphene reinforcements. The initial results with commercial resins demonstrated the feasibility of AM for high mechanical performance polymers. The prototype 3D printer was effective in manufacturing objects with precise details, and the use of silicone molds allowed for satisfactory proximity of mechanical strength between printed and molded specimens. The acrylic formulation, with the best mechanical performance, had a similar flexural strength to that of reference commercial resins. The fiber and nanotube alignment experiments using the proposed methods did not provide prominent values due to the inability to obtain uniform and continuous alignment of the reinforcements, and they were discontinued. On the other hand, surface functionalization through silanization (of fibers, nanotubes, and graphene) was confirmed through Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and silanization was applied in the development of composites without reinforcement alignment. The hybrid formulation with the best mechanical performance (90% acrylic and 10% epoxy) exhibited superior strength compared to the initially tested commercial resins.

Using this hybrid resin as the matrix, the composite with 0.2% v/v silanized graphene achieved maximum flexural stresses of 121 MPa, 60 MPa in tension, and 122 MPa in compression. Compared to the initially tested strongest commercial resins, this composite showed higher mechanical strength, approximately 53% in flexure, 22% in tension, and 45% in compression yield strength. The combination of photopolymerizable resins with functionalized reinforcement agents demonstrated innovative potential, enabling high strength of photopolymers in 3D printing, achieving the main objective of the study and representing significant advancements in this field. It also inspires future research on nanoreinforcement composites for additive manufacturing through photopolymerization.

Keywords: AM. Photopolymerization. Composites. 3D printing. Carbon nanotubes.
Graphene.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esboços esquemáticos de 3 tipos de equipamentos de AM.....	34
Figura 2 – Peça sólida fabricada por manufatura aditiva	34
Figura 3 – Esboço da primeira máquina de AM possivelmente patenteada.....	35
Figura 4 – Esboço máquina de AM por fusão e deposição de material	36
Figura 5 – Esboço máquina CLIP.....	39
Figura 6 – Tecnologias de manufatura aditiva	40
Figura 7 – Tipos de fotopolimerização em cuba	41
Figura 8 – Abordagens de fotopolimerização em cuba	41
Figura 9 – Três sistemas de alimentação de cabeçote extrusor	42
Figura 10 – Tecnologias de jateamento de material	44
Figura 11 – AM por jateamento de aglutinante	44
Figura 12 – AM por fusão de leito de pó.....	45
Figura 13 – AM por adição de lâminas	46
Figura 14 – AM por DED.....	47
Figura 15 – Manufatura híbrida.....	47
Figura 16 – Esquema da fotopolimerização	49
Figura 17 – Estruturas moleculares	50
Figura 18 – Variações na resistência devido a parâmetros de impressão.....	53
Figura 19 – Alinhamento por campo magnético	57
Figura 20 – Alinhamento por campo elétrico.....	57
Figura 21 – Alinhamento por arrastamento entre placas	58
Figura 22 – Alinhamento por extrusão de material	59
Figura 23 – Alinhamento por fluxo de fluido.....	60
Figura 24 – Alinhamento por ondas acústicas.....	61
Figura 25 – Funcionalização de fibra de carbono com GO-NH ₂	62
Figura 26 – Funcionalização de nanotubos de carbono.....	63
Figura 27 – Ensaio de tração de compósito reforçado com alumina funcionalizada	64
Figura 28 – Funcionalização de alumina.....	64
Figura 29 – Funcionalização de zircônia.....	65
Figura 30 – Fluxograma das atividades práticas	67
Figura 31 – Direção de construção dos corpos de prova verticais	70
Figura 32– Esboço 3D da impressora.....	72

Figura 33 – Posicionamento dos eletrodos no dispositivo de geração de campo elétrico	74
Figura 34 – Pastilhas piezoelétricas na cuba da impressora	75
Figura 35 – Direção de construção dos corpos de prova horizontais.....	77
Figura 36 – Funcionalização das fibras micrométricas de carbono	78
Figura 37 – Resultados dos ensaios de tração das resinas comerciais	89
Figura 38 – Resultados dos ensaios de compressão das resinas comerciais	90
Figura 39 – Resultados dos ensaios de flexão das resinas comerciais.....	91
Figura 40 – Composição química dos aditivos inorgânicos	92
Figura 41– Projetor DLP.....	93
Figura 42 – Cubas da impressora 3D	94
Figura 43 – Impressora 3D por fotopolimerização em cuba.....	95
Figura 44 – Espectro de emissão do projetor DLP	95
Figura 45 – Engrenagens impressas.....	96
Figura 46 –Corpos de tração impressos alinhados na direção vertical	97
Figura 47 – Comparativo de resistências de peças impressas e fotopolimerizadas em moldes	98
Figura 48 – Resultados dos ensaios de flexão das resinas acrílicas com dois tipos de monômeros.....	100
Figura 49 – Resultado do ensaio de tração da resina acrílica formulada impressa.....	101
Figura 50 – Resultado do ensaio de compressão da resina acrílica formulada impressa.....	101
Figura 51 – Resultado do ensaio de flexão da resina acrílica formulada impressa	102
Figura 52 – Fibras micrométricas de carbono.....	103
Figura 53 – Espectros de FTIR das fibras.....	103
Figura 54 – Espectros de FTIR dos nanotubos	104
Figura 55 – Análise termogravimétrica do MLG em mistura, como fornecido	105
Figura 56– Espectros de FTIR do grafeno	106
Figura 57 – Alinhamento de fibras curtas de carbono por campo elétrico em resina acrílica.....	107
Figura 58 – Fibras após a tentativa falha de alinhamento por campo elétrico.....	107
Figura 59 – Resultados dos ensaios de flexão da resina composta com 0,5 %v/v de reforço com e sem tentativa de alinhamento	108
Figura 60 – Alinhamento por ultrassom das fibras de carbono	109
Figura 61 – Corpo de prova de flexão impresso com alinhamento das fibras micrométricas de carbono	110

Figura 62 – Alinhamento por ultrassom dos nanotubos de carbono	111
Figura 63 – Resultados dos ensaios mecânicos com as cinco formulações híbridas	113
Figura 64 – Resultado do ensaio de tração da resina híbrida impressa	114
Figura 65 – Resultado do ensaio de compressão da resina híbrida impressa	115
Figura 66 – Resultado do ensaio de flexão da resina híbrida impressa	115
Figura 67 - Espectros de absorbância	116
Figura 68 - Espectros de emissão	117
Figura 69 – Resultados dos ensaios de flexão dos compósitos com fibras micrométricas de carbono	119
Figura 70 – MEV dos compósitos com fibras micrométricas de carbono.....	121
Figura 71 – Resultados dos ensaios de flexão dos compósitos com nanotubos de carbono ..	123
Figura 72 – Resultado do ensaio de tração do compósito com nanotubos de carbono NT0,1%	123
Figura 73 – Resultado do ensaio de compressão do compósito com nanotubos de carbono NT0,1%	124
Figura 74 – MEV dos compósitos com nanotubos de carbono	125
Figura 75 – Resultados dos ensaios de flexão dos compósitos com grafeno	127
Figura 76 – Resultado do ensaio de tração do compósito com grafeno GF0,2%	128
Figura 77 – Resultado do ensaio de compressão do compósito com grafeno GF0,2%	128
Figura 78 – MEV dos compósitos com grafeno	130

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características gerais de resinas comerciais DuPont® para AM por fotopolimerização	51
Tabela 2 – Compósitos reforçados com fibras	54
Tabela 3 – Compósitos reforçados com particulados	55
Tabela 4 – Matérias-primas comerciais	69
Tabela 5 – Cinco formulações de resinas híbridas	82
Tabela 6 – Formulação híbrida refinada.....	83
Tabela 7 – Formulações compósitas com fibras de carbono micrométricas	84
Tabela 8 – Formulações compósitas com nanotubos de carbono.....	86
Tabela 9 – Formulações compósitas com grafeno	87
Tabela 10 – Propriedades mecânicas dos materiais impressos com as resinas comerciais	91
Tabela 11 – Ensaio de flexão de resinas acrílicas com apenas PEG-DA e BAPO	99
Tabela 12 – Graus de conversão da resina híbrida	118
Tabela 13 – Graus de conversão do compósito com fibras de carbono	120
Tabela 14 – Graus de conversão do compósito com nanotubos de carbono	124
Tabela 15 – Graus de conversão do compósito com grafeno	129

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3D	Tridimensional
ABS	Acrilonitrila butadieno estireno
AM	<i>Additive Manufacturing</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BAPO	Óxido de bifenil (2,4,6-trimetilbenzoil) fosfina
CAD	<i>Computer-aided design</i>
CDTN	Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
CIJ	<i>Continuous inkjet</i>
CLIP	<i>Continuous Liquid Interface Production</i>
CNT	<i>Carbon nanotubes</i>
CPTMS	<i>3-chloropropyl-trimethoxysilane</i>
DED	<i>Directed Energy Deposition</i>
DLP	<i>Digital Light Processing</i>
DOD	<i>Drop-on-demand</i>
DSPC	<i>Direct Shell Production Casting</i>
EBM	<i>Electron Beam Melting</i>
ECC	3,4-epoxiciclohexilmetil 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
EUA	Estados Unidos da América
FDM	<i>Fused Deposition Modeling</i>
FTIR	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>
GC	Grau de conversão
GLYMO	3-glicidiloxipropil trimetoxissilano
GO	<i>Graphene oxide</i>
HEMA	2-hidroxietyl metacrilato
LENS	<i>Laser-Engineered Net Shaping</i>
LOM	<i>Laminated Object Manufacturing</i>
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MLG	<i>Multilayer Graphene</i>
MPS	<i>3-methacryloyloxypropyl-trimethoxysilane</i>
MWCNTs	<i>Multi-Walled Carbon Nanotubes</i>
NEMA	<i>National Electrical Manufacturers Association</i>

PEG-DA	<i>Poly(ethylene glycol) diacrylate</i>
pH	Potencial hidrogeniônico
PMMA	Polimetilmetacrilato
RPM	Rotações por minuto
SLM	<i>Selective Laser Melting</i>
SLS	<i>Selective Laser Sintering</i>
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i>
THS	Hexafluorofosfato de triarilsulfônio
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UHP	<i>Ultra-high-performance</i>
USP	Universidade de São Paulo
UV	Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

μm	Micrometro
mm	Milímetro
%	Porcentagem
GPa	Gigapascal
J	Joule
m	Metro
mJ	Milijoule
cm	Centímetro
cm^2	Centímetro quadrado
nm	Nanômetro
mPa	Milipascal
MPa	Megapascal
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
V	Volt
u	Unidade de massa atômica
s	Segundo
kHz	Quilohertz
%m/m	Porcentagem em massa
%v/v	Porcentagem em volume
g	Gramma
mg	Miligrama
kN	Kilonewton
min	Minuto
MHz	Megahertz
h	Hora
ml	Mililitro
cm^{-1}	Centímetro inverso
cm^3	Centímetro cúbico
W	Watt
N	Newton
\pm	Mais ou menos

mW	Miliwatt
m ²	Metro quadrado
A_1	Absorbância final na banda variável
A_1^0	Absorbância inicial na banda variável
A_2	Absorbância final na banda fixa
A_2^0	Absorbância inicial na banda fixa

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	29
1.1 Objetivos	31
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
2.1 Manufatura aditiva	33
2.1.1 Histórico	33
2.1.2 Principais técnicas de AM	39
2.2 Resinas fotopolimerizáveis	48
2.2.1 Visão geral da química dos fotopolímeros	48
2.2.2 Componentes e formulações	49
2.2.3 Propriedades Mecânicas de impressos por fotopolimerização em cuba	52
2.3 Materiais compósitos	53
2.3.1 Tipos de compósitos	53
2.3.2 Anisotropia e alinhamento de reforços	55
2.3.3 Funcionalização de reforços	61
3 MATERIAIS E MÉTODOS	67
3.1 Resinas comerciais	68
3.2 Aparatos	70
3.3 Formulações acrílicas	75
3.4 Materiais de reforço	77
3.5 Alinhamento de reforços	80
3.6 Formulações híbridas	81
3.7 Formulações compósitas	84
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	89
4.1 Resinas comerciais	89
4.2 Aparatos	93
4.3 Formulações acrílicas	98
4.4 Materiais de reforço	102
4.5 Alinhamento de reforços	106
4.6 Formulações híbridas	111
4.7 Formulações compósitas	119
5 CONCLUSÕES	133
5.1 Sugestões para trabalhos futuros	135

REFERÊNCIAS137

1 INTRODUÇÃO

Ao longo das últimas quatro décadas, a manufatura aditiva (AM) vem sendo desenvolvida graças a pesquisas tanto na área acadêmica, quanto no âmbito da indústria e serviços. Tal desenvolvimento possibilita hoje a fabricação de produtos diversos direto para o uso, empregando diferentes tipos de materiais (polímeros, metais, cerâmicas e compósitas), e ainda, permite geometrias que seriam inviáveis, ou mesmo impossíveis, por outros processos de fabricação (VOLPATO, 2017; KIM; LIN; TSENG, 2018; LOVO et al., 2019a; GIBSON et al., 2021).

Voltando um pouco na história, ainda no final da década de 1960, começaram a ser desenvolvidos os materiais poliméricos fotopolimerizáveis, os chamados fotopolímeros (GIBSON et al., 2021). Tal tipo de material, inicialmente líquido, é formulado de modo a curar na presença de luz de um determinado comprimento de onda, tendo sido aplicados largamente em áreas como adesivos, decoração, placas de circuito impresso, mascaras de solda, laminados e na odontologia (CRIVELLO, 1999 ; HARPER; PETRIE, 2003; MALALLAH et al., 2017; JAWAHAR; MARAGATHAVALLI, 2019).

Diversos são os processos de manufatura aditiva, sendo que os baseados em fotopolimerização em cuba foram pioneiros, e sempre se destacaram ao longo do desenvolvimento da AM (AHRENS, 2017; NGO et al., 2018). A publicação de Kodama (1981), e a patente de Andre; Mehaute; Witte (1984) são exemplos notórios do início da manufatura aditiva, empregando resinas fotolimerizáveis. A técnica de AM baseada em fotopolimerização em cuba, usualmente, acontece pela aplicação planejada de luz de um determinado espectro (banda visível e/ou ultravioleta), sobre uma camada de resina fotopolimérica líquida. Seguindo o desenho computacional tridimensional do objeto (modelo 3D) a ser construído, o modelo 3D é subdividido em camadas e é definida uma estratégia de incidência da radiação luminosa sobre o fotopolímero, camada por camada, de forma que essa resina fotopolimérica reage se solidificando nas regiões expostas à luz, aderindo uma camada à outra subsequente, gerando assim a peça correspondente ao modelo original computacional (OLMOS *et al.*, 2017; PRAKASH; NANCHARAIH; RAO, 2018; CHARTRAIN; WILLIAMS; WHITTINGTON, 2018; WILTS *et al.*, 2019).

A adesão entre camadas, presença de oxigênio, presença de luz (refletida, ambiente, transmitida), viscosidade da matéria-prima, dentre outros fatores, fazem deste método de fabricação um processo com importantes particularidades que motivam os pesquisadores no

desenvolvimento e aprimoramento contínuo das matérias-primas e processos (FRAZIER, 2014; VOLPATO, 2017; CHATHAM; LONG; WILLIAMS, 2019). A evolução de tais materiais, para os diversos processos de AM, é responsável pela difusão e aplicabilidade da impressão 3D em diversos setores da indústria e serviços. Os trabalhos de Ning Ning *et al.*, (2015) e Christiyan; Chandrasekhar; Venkateswarlu, (2016) apresentam exemplos do desenvolvimento de materiais para manufatura aditiva por extrusão de material, sendo as matérias-primas compostas com material de reforço na busca de ganhos de resistência mecânica dos produtos impressos. Ainda nos processos baseados em extrusão de material, a literatura traz exemplos de melhorias das propriedades mecânicas, por meio da infiltração/adição de material de reforço nas peças após serem impressas (BROOKS; MOLONY, 2016; LOVO *et al.*, 2019a).

São notórios os esforços por ganho em propriedades mecânicas com as matérias-primas utilizadas nos processos de AM por fotopolimerização em cuba, e as resinas fotopolimérica oportunizam enorme liberdade no uso de diferentes tipos de reforço com fibras naturais, cerâmicas e metais. A literatura apresenta o uso de reforços como nanocristais de celulose (PALAGANAS *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2019), particulados micrométricos e nanométricos de sílica (LEE *et al.*, 2019), nanopartículas de material ferroso (LÖWA *et al.*, 2019), fibras de vidro curtas (GOH *et al.*, 2019), particulados micrométricos de cobre (CHIU *et al.*, 2016) e nanofibras de alumina (YUNUS *et al.*, 2016).

Hofstätter *et al.* (2019), Han; Cho (2018) e Wang *et al.* (2019), respectivamente, demonstraram a adição de fibras de carbono, grafeno e nanotubos de carbono. Esses e outros trabalhos expressam a satisfatória empregabilidade de materiais constituídos integralmente por carbono como aditivos para resinas fotopolimerizáveis na AM, não só ocasionando aumento na resistência mecânica dos impressos, como também consideráveis acréscimos em condutividade térmica e elétrica, ampliando as possibilidades de produtos impressos com essas matérias-primas compostas.

No contexto do aprimoramento dos compósitos, a funcionalização é uma técnica comumente empregada. Funcionalizar é o ato de modificar a superfície de um material, trazendo características físicas, químicas ou biológicas diferentes daquelas originalmente encontradas na superfície do mesmo (KONG *et al.*, 2018; XIN *et al.*, 2018). A funcionalização das substâncias utilizadas como reforços nos compósitos viabiliza maior adesão entre as fases e, por conseguinte, incremento na resistência mecânica do material composto (ANDIDEH; ESFANDEH, 2017; ROY *et al.*, 2019; HE *et al.*, 2019). Tal processo

possibilita a formação de grupos funcionais na superfície das partículas de diversos tipos de reforço, e esses grupos funcionais se ligam fortemente à matriz polimérica do composto.

Outra técnica possível para a melhoria da resistência mecânica, em um compósito, é o alinhamento de fibras nas direções preferenciais de sollicitação mecânica. Conway; Gouldstone (2019) e Ni; Wardle (2019) utilizaram, respectivamente, fibras curtas de carbono e nanotubos de carbono, alinhados em determinada direção, aumentando a resistência mecânica do compósito. O alinhamento das fibras curtas, nanotubos e partículas de grafeno pode ser promovido pela aplicação de um campo elétrico no material compósito antes da cura da resina (RAVINDRAN *et al.*, 2018; NI; WARDLE, 2019; CHANDA; SINHA; DATLA, 2019).

A associação das resinas fotopolimerizáveis com agentes de reforços funcionalizados apresenta forte potencial de inovação e se faz hipótese desta tese, onde o projeto de materiais e processos deve estar fortemente alinhado às características do equipamento e acessórios de manufatura aditiva.

1.1 Objetivos

O objetivo principal do presente trabalho é o desenvolvimento de matérias-primas, aparatos e processos de manufatura aditiva por fotopolimerização em cuba, visando o alto desempenho mecânico dos materiais impressos.

Objetivos específicos são:

- Seleção, impressão e caracterização de resinas comerciais de aplicação técnica.
- Construção e calibração de uma impressora 3D protótipo, para AM por fotopolimerização em cuba.
- Formulação e caracterização de resinas acrílicas.
- Alinhamento de materiais de reforço em resina fotopolimerizável, durante a AM.
- Formulação e caracterização de resinas híbridas.
- Seleção e funcionalização de reforços mecânicos compatíveis com as resinas fotopolimerizáveis em desenvolvimento.
- Formulação e caracterização de compósitos, com matriz em resina híbrida, para impressão 3D por fotopolimerização em cuba.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Manufatura aditiva

Também intitulada como Prototipagem Rápida, Digital Manufacturing e Impressão 3D (EYERS; POTTER, 2015), a manufatura aditiva pode ser definida como processo de fabricação por adição de material no qual o produto pode ser diretamente produzido a partir do modelo computacional tridimensional do objeto a ser fabricado (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2015; TANG; ZHAO, 2016; FRANDBSEN *et al.*, 2019)

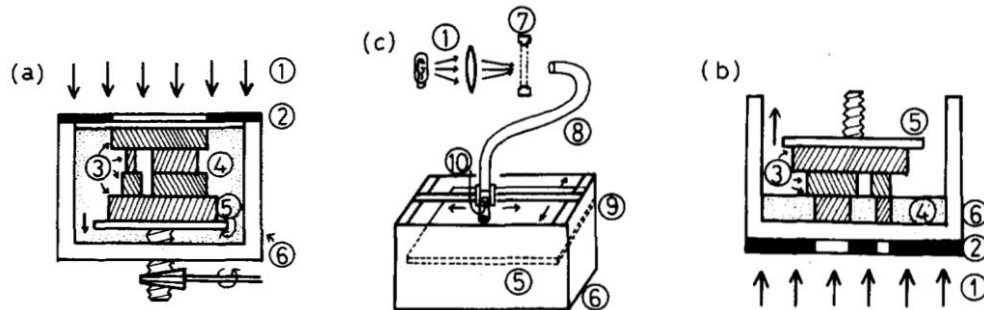
Pesquisas em áreas acadêmicas e industriais possibilitaram consideráveis avanços da manufatura aditiva, sendo possível atualmente a fabricação de produtos diversos, empregando diferentes tipos de materiais, e ainda permitindo geometrias que seriam inviáveis, ou mesmo impossíveis, por outros processos de fabricação (VOLPATO, 2017; PLESSIS *et al.*, 2022), dessa forma, a AM contribui para surgimento de novos produtos e serviços em diversos mercados.

2.1.1 Histórico

Ainda na primeira metade da década de 1970, alguns pesquisadores já escreviam sobre a ideia de fabricar itens poliméricos, utilizando um tanque com monômeros líquidos e um feixe de luz percorrendo o tanque solidificando o material, formando assim um objeto. Tais ideias já eram baseadas na utilização de resinas fotopolimerizáveis, desenvolvidas no fim da década de 1960 (GIBSON *et al.*, 2021).

Em novembro de 1981, Hideo Kodama, pesquisador do *Nagoya Municipal Industrial Research Institute*, publicou um trabalho pioneiro na área de manufatura aditiva (KODAMA, 1981). Tal artigo descreve um novo método para a fabricação automática de um modelo plástico tridimensional, no qual o modelo sólido é fabricado expondo o polímero fotopolimerizável líquido a determinadas bandas de luz (foram utilizadas lâmpadas de mercúrio e xenônio), e o objeto era construído em camadas transversais solidificadas. O pesquisador construiu três tipos de equipamentos para o desenvolvimento do trabalho, conforme mostrado na Figura 1.

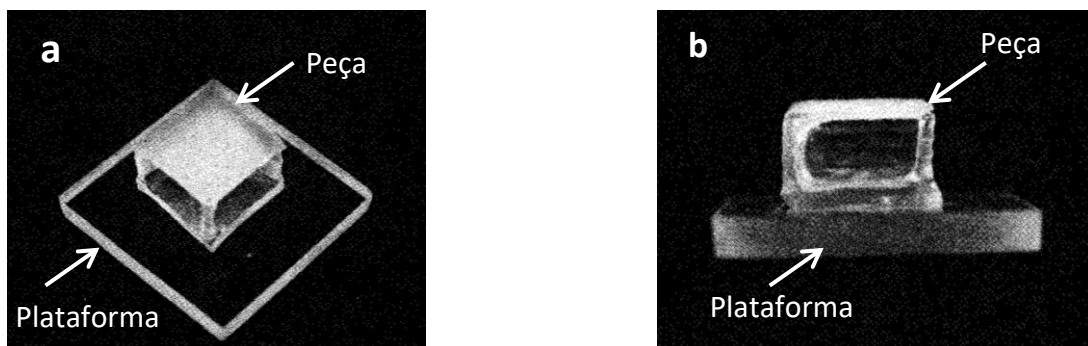
Figura 1 – Esboços esquemáticos de 3 tipos de equipamentos de AM. ① Raios luminosos. ② Máscara. ③ Camadas solidificadas. ④ Resina fotopolimerizável. ⑤ Plataforma de impressão. ⑥ Cuba. ⑦ Obturador. ⑧ Fibra óptica. ⑨ Guias XY. ⑩ Lentes.



Fonte: Adaptado de Kodama (1981).

Ainda em seu trabalho, Kodama (1981) testou e discutiu alguns parâmetros de impressão como tipo de fonte luminosa, distância entre a fonte de luz e a resina, tempo de exposição por camada e espessura de camada. Também foram obtidos objetos impressos com fotopolímero acrílico, como a peça tetraédrica da Figura 2, com dimensões de 20 x 20 x 12,5 mm e camadas de impressão de 2,5 mm.

Figura 2 – Peça sólida fabricada por manufatura aditiva. a) Vista isométrica. b) Vista lateral.

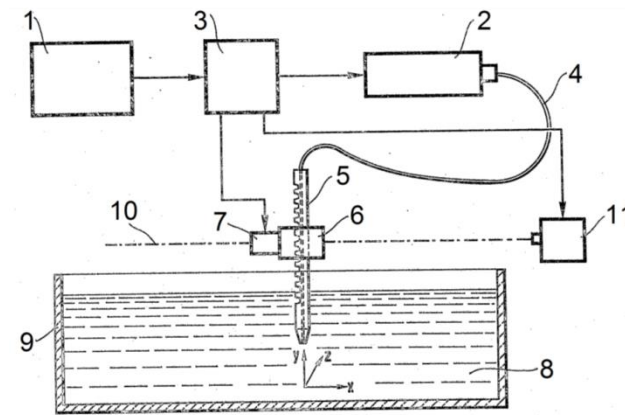


Fonte: Adaptado de Kodama (1981).

Na França, três anos depois, Jean-Claude Andre, Alain Le Mehaute e Olivier De Witte depositaram a, possivelmente, primeira patente sobre uma máquina para manufatura aditiva. O equipamento utilizava fotopolímero como matéria-prima, o cabeçote da máquina de movia em três eixos cartesianos e a radiação luminosa para polimerização era fornecida por um laser. No dispositivo patenteado, o foco do laser percorre planos dentro da cuba de matéria-prima, por meio do movimento das guias cartesianas, sendo esses movimentos comandados por um controlador que segue um algoritmo de fabricação, formando camadas polimerizadas as quais

constituem, ao final do processo, o objeto pretendido (ANDRE; MEHAUTE; WITTE, 1984). A Figura 3 apresenta o esboço da máquina patenteada.

Figura 3 – Esboço da primeira máquina de AM possivelmente patenteada. 1 Fonte de dados. 2 Laser. 3 Controlador. 4 Fibra óptica. 5 Guia vertical. 6 Mancal. 7 Motor elétrico. 8 Fotopolímero. 9 Cuba. 10 Guias longitudinais. 11 Motor elétrico.

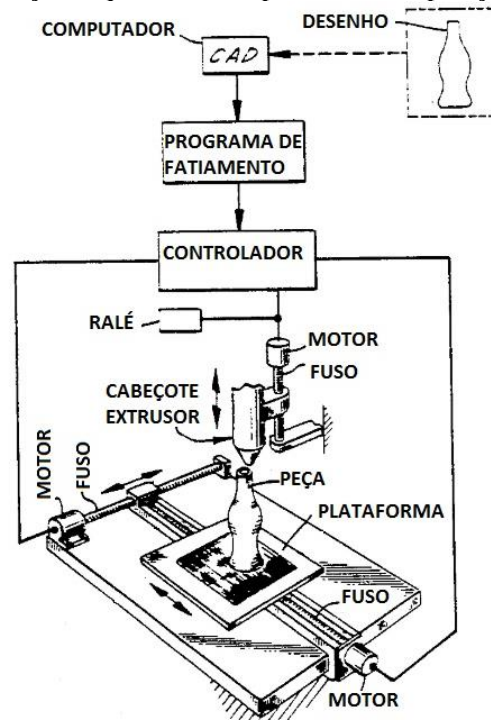


Fonte: Adaptado de Andre; Mehaute; Witte (1984).

Também em 1984 nos EUA, o engenheiro físico Charles W. Hull depositou uma patente de um dispositivo para gerar objetos tridimensionais a partir de meio fluido por meio da estereolitografia, onde tais objetos podem ser formados de maneira rápida, confiável, com precisão e economia (HULL, 1986; GIBSON *et al.*, 2021). O dispositivo também utilizava fotopolímeros como matéria-prima. A patente foi concedida em 1986, mesmo ano em que Hull fundou a 3D Systems (CUNICO, 2013; GIBSON *et al.*, 2021), que viria a se tornar uma das três maiores empresas no ramo da manufatura aditiva no mundo (TOFAIL *et al.*, 2018).

Em outubro de 1989, Steven Scott Crump depositou nos EUA a patente que deu início à FDM (*Fused Deposition Modelling*), tal técnica de AM viria a ser a mais difundida ao redor do globo (CUNICO, 2013; OLIVERA *et al.*, 2016). O dispositivo patenteado utiliza cabeçote aquecido para deposição de material, guias para movimentação da plataforma de impressão em dois eixos cartesianos e outra guia para movimentar o cabeçote na vertical. Um programa computacional fatiava o desenho da peça (CAD), nas camadas a serem impressas. A patente também indica polímeros termoplásticos como matérias-primas (CRUMP, 1992). A Figura 4 apresenta um dos esboços do dispositivo patenteado.

Figura 4 – Esboço máquina de AM por fusão e deposição de material.



Fonte: Adaptado de Crump (1992).

Ainda em 1989, Steven Scott Crump fundou a empresa Stratasys (CALIGNANO *et al.*, 2019), a qual também viria a se tornar uma das três maiores empresas do ramo da AM nos anos atuais (TOFAIL *et al.*, 2018; ROGERS *et al.*, 2018).

No ano de 1990 a norte-americana DTM começou a comercializar impressoras 3D por Sinterização Seletiva a Laser (*Selective laser sintering - SLS*) (CUNICO, 2013). As máquinas de SLS usam um laser como fonte de energia para sinterizar o material em pó de modo a unir esse material, formando a peça final (MANDOLINI *et al.*, 2019; CALIGNANO *et al.*, 2019). A tecnologia havia sido desenvolvida na Universidade do Texas, a partir da segunda metade da década anterior (GIBSON *et al.*, 2021).

Em 1991 a empresa Helisys começou a comercializar equipamentos de manufatura aditiva, utilizando o processo de Manufatura de Objetos Laminados (*Laminated Object Manufacturing*), conhecido como LOM (GIBSON *et al.*, 2021). Esse método se baseia no corte e colagem de materiais laminados, de acordo com as sessões transversais de um modelo CAD representadas em cada uma das camadas de material (NETTO; SILVEIRA, 2015).

As máquinas de DSPC (*Direct Shell Production Casting*), em 1993, foram introduzidas no mercado pela fabricante Soligen (WOHLERS; GORNET, 2014). As máquinas utilizavam um mecanismo de jato de tinta para depositar líquido aglomerante (*binder*) em pós cerâmicos para formar as camadas de impressão (WOHLERS; GORNET,

2014). A empresa Z Corporation (conhecida como Z Corp.), na mesma época desenvolveu e começou comercializar suas impressoras baseadas em deposição de aglutinante sobre pó, utilizando um cabeçote de impressão (GIBSON *et al.*, 2021).

1994 foi um ano bastante movimentado no ramo da AM, com a Sanders Prototype lançando a Model Maker Wax 3D, um dispositivo com cabeçote térmico de deposição seletiva de pequenas gotas de cera para impressão 3D de peças por camadas (CUNICO, 2013). No mesmo ano surgiram no mercado algumas fabricantes como, por exemplo, a japonesa Meiko que produzia máquinas para o setor joalheiro, e também a Kira com dispositivos que utilizavam corte e deposição de folhas de papel para construir objetos. Na Alemanha a empresa Fockele & Schwarze (F&S) iniciou a comercialização de suas máquinas de AM por estereolitografia e a EOS começou as vendas da impressora EOSINT, baseada na tecnologia de Sinterização Seletiva a Laser (WOHLERS; GORNET, 2014).

A Stratstys lançou, em 1996, a impressora 3D Genisys (ALMEIDA, 2007), baseada em FDM, com grande sucesso de vendas. No mesmo ano, a Z Corp. lançou o modelo Z402, capaz de produzir protótipos em amido e gesso, utilizando aglutinante a base de água. Também em 1996, após oito anos focada apenas em modelos por estereolitografia, a 3D Systems iniciou as vendas da Actua 2100, usando uma tecnologia que depositava cera em camadas por um mecanismo de impressão semelhante aos de impressoras de papel a jato de tinta (WOHLERS; GORNET, 2014).

A primeira máquina de AM por LENS (*Laser-Engineered Net Shaping*) foi patenteada em 1996 nos EUA, pela Sandia National Laboratories, e tal patente foi licenciada para Optomec Inc. que começou a comercializar as máquinas no ano seguinte (CAMARGO *et al.*, 2020). O LENS utiliza como matéria-prima um pó (metal ou cerâmica), que é ao mesmo tempo fundido e depositado pelo cabeçote de impressão, formando a peça por camadas (CAMARGO *et al.*, 2020).

Nos dois primeiros anos da década de 2000 a Z Corp. começou as vendas da Z402C, impressora 3D capazes de imprimir peças coloridas, com a pigmentação do *binder* e a Stratays lançou a Titan, uma máquina capaz de imprimir peças em policarbonato, ABS (acrilonitrila butadieno estireno), polifenilsulfona e um *blend* de ABS e policarbonato (WOHLERS; GORNET, 2014).

No ano de 2004 o projeto “RapRap”, indicado na University of Bath na Inglaterra, foi um marco para a AM. Tal movimento lançou máquinas amadoras, por extrusão de material termoplástico fundido, com *software* e projeto abertos. Essas máquinas eram capazes de produzir peças para outras impressoras, com a intenção de replicá-las. Em 2006 um grupo na

Cornell University (EUA) lançou um projeto semelhante ao RapRap, ajudando a difundir a AM para o público em geral (GIBSON *et al.*, 2021). Essas iniciativas de abrir *softwares* e projetos de impressoras 3D, relativamente simples, ajudaram a disseminar e desenvolver a manufatura aditiva, assim como promoveu o surgimento de comunidades virtuais de entusiastas da AM.

O cirurgião italiano Guido Grappiolo, em 2007, implantou um acetábulo de quadril em titânio por manufatura aditiva tipo SLS, possivelmente o primeiro implante de tal complexidade impresso em 3D (GRAPPIOLO *et al.*, 2015; WYATT, 2015).

Na última década, as empresas e grupos de pesquisas vêm focando especialmente no desenvolvimento de novos materiais pra manufatura aditiva, gerando ganhos, por exemplo, de propriedades mecânicas e em biocompatibilidade (SINGH; SINGH, 2016; GOH *et al.*, 2019; CHATHAM; LONG; WILLIAMS, 2019). Em 2011 a italiana CRP Technology lançou a impressora 3D modelo Windform XT 2.0, dispositivo por SLS que fabrica peças em material compósito de polímero e fibra de carbono (WOHLERS; GORNET, 2014).

No Brasil em 2012, como relatado por Rodrigues (2013), a empresa Cliver lançou a primeira impressora 3D nacional, a CL-1, equipamento de pequeno porte, por fusão e deposição de material.

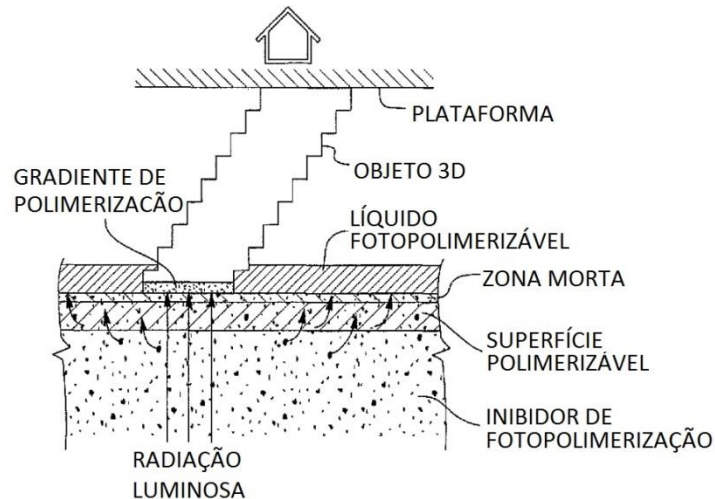
Uma tecnologia bastante em foco a partir de meados da década de 2010 é a Manufatura Híbrida, processo que conjuga manufatura aditiva e técnicas tradicionais de usinagem (URHAL *et al.*, 2019). No final de 2014 a empresa japonesa Mazak, tradicional fabricante de máquinas ferramenta, apresentou ao público a máquina INTEGREGEX i-400, que combina no mesmo equipamento, um cabeçote para manufatura aditiva de metal por DED (Directed Energy Deposition) e um centro de usinagem 5 eixos. Outra fabricante japonesa a lançar máquinas de manufatura híbrida no período foi a DMG Mori (YAMAZAKI, 2016; URHAL *et al.*, 2019). No Brasil, a fabricante de máquinas de usinagem Romi entregou a primeira máquina de Manufatura Híbrida no ano de 2019.

A partir da segunda metade da década de 2010 as tecnologias de AM por fotopolimerização de resinas, como a DLP (Digital Light Processing) discutida por Olmos *et al.*, (2017), voltaram a ser bastante exploradas, com aplicações por exemplo na fabricação modelos odontológicos e órteses em geral (MASALSKAS, 2019).

A empresa Carbon3D, fundada em 2013, vem desenvolvendo novas tecnologias e materiais baseado em AM por fotopolimerização em cuba no ultimo quinquênio (DESIMONE *et al.*, 2015; ROLLAND *et al.*, 2018). A Figura 5 mostra um esboço de um

sistema patenteado pela Carbon3D Inc. para manufatura aditiva fotopolimérica de maneira contínua, conhecida como CLIP (*Continuous Liquid Interface Production*).

Figura 5 – Esboço máquina CLIP.



Fonte: Adaptado de DeSimone (2015).

As pesquisas na área de AM por fotopolimerização em cuba, no fim da última década, também focaram no desenvolvimento e aplicação de copolímeros e compósitos, por exemplo, para fabricação de itens odontológicos (ZIMMERMANN *et al.*, 2019), fármacos (KADRY *et al.*, 2019), sensores de força flexíveis (SHAO *et al.*, 2018), e órteses (MASALSKAS, 2019).

2.1.2 Principais técnicas de AM

São diversas as técnicas, (também referidas por tecnologias, tipos, processos, classe, etc.), de fabricação por manufatura aditiva, e os autores as agrupam essas subdivisões da AM de diferentes maneiras, por exemplo, quanto ao tipo de matéria-prima empregada, modo de adesão do material, fonte de energia, dentre outras possibilidades (VOLPATO, 2017; GIBSON *et al.*, 2021). Uma possibilidade é dividir a manufatura aditiva em oito grupos, conforme ilustrado na Figura 6.

Figura 6 – Tecnologias de manufatura aditiva



Fonte: Adaptado de Redwood (2019).

- AM por fotopolimerização em cuba:

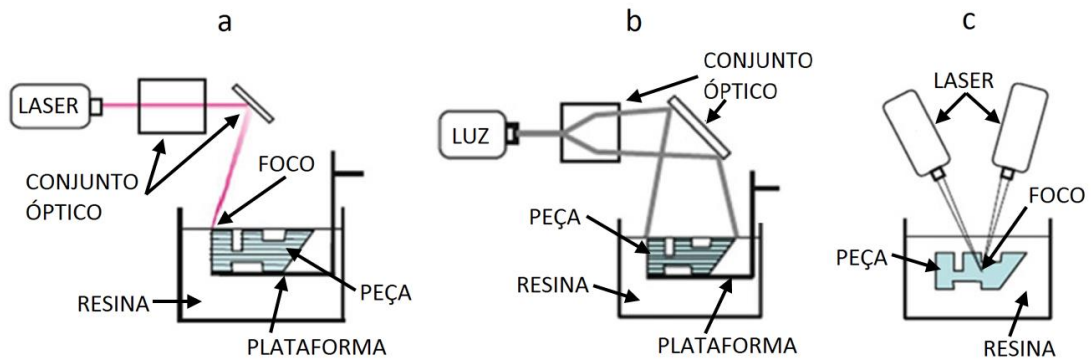
Essa classe de manufatura aditiva se baseia na construção de objetos a partir de resinas líquidas polimerizáveis. A aplicação planejada de luz fornece a energia capaz de iniciar uma reação química promovendo a solidificação local da matéria-prima, seguindo o desenho computacional da peça a ser impressa (AHRENS, 2017; THOMAS *et al.*, 2019). A reação de fotopolimerização (cura) ocorre pela ação de agentes químicos que compõem a resina fotopolimérica, os chamados fotoiniciadores, os quais dão início à cura da resina quando sofrem excitação eletrônica pela absorção de luz incidente (GIBSON *et al.*, 2021).

Uma característica de destaque dessa classe de AM é a possibilidade de espessuras de camada micrométricas, ou mesmo impressão contínua (sem camadas discretas), em decorrência de o processo ocorrer em meio líquido (TUMBLESTON *et al.*, 2015; AHRENS, 2017).

A AM por fotopolimerização em cuba é usualmente subdividida em três tipos: fotopolimerização por escaneamento, fotopolimerização por projeção de máscaras, e a microestereolitografia (LOVO *et al.*, 2019b; GIBSON *et al.*, 2021).

No processo por escaneamento, um feixe luminoso (geralmente laser), percorre a superfície da resina fotopolimerizável varrendo a área correspondente a cada camada do objeto durante a impressão. No processo por projeção de máscara, cada camada da peça é polimerizada de uma única vez, com a exposição total da área da resina referente a cada camada. Já na microestereolitografia um ponto de polimerização, gerado pela combinação de focos de duas fontes luminosas, percorre o volume da resina fotopolimerizável, formando o objeto tridimensional (AHRENS, 2017). A figura 7 mostra as três usuais subdivisões da fotopolimerização em cuba.

Figura 7 – Tipos de fotopolimerização em cuba. a) Escaneamento. b) Projeção de máscaras. c) Microestereolitografia

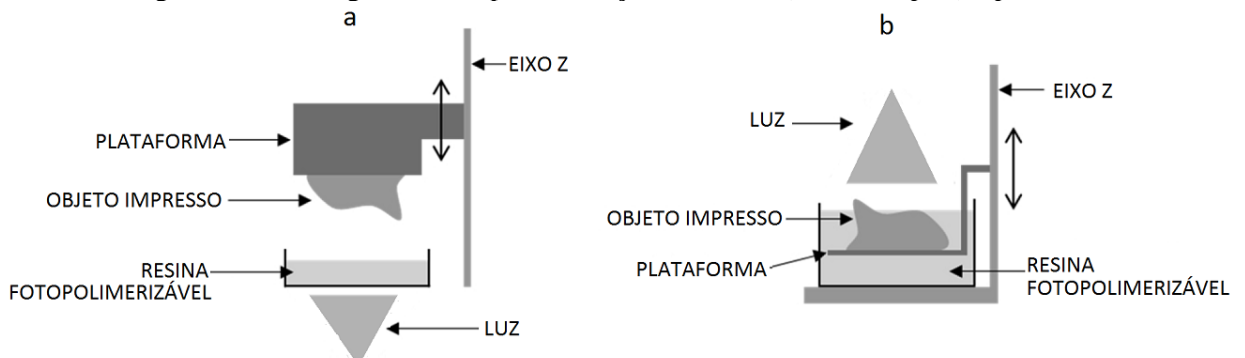


Fonte: Adaptado de Gibson *et al.* (2021).

Dentro da tecnologia de AM por projeção de máscaras, se destaca o processo denominado CLIP, desenvolvido pela Carbon3D. No processo se controla o nível de oxigênio na região em que a resina entra em contato com a luz, por meio do uso do Teflon AF 2400, permitindo a impressão de forma contínua, sem formação de camadas discretas (AHRENS, 2017), evitando a anisotropia e outros problemas comuns em peças impressas.

Outra abordagem usual é a divisão da AM por fotopolimerização em cuba em dois grandes grupos: *bottom-up* e *top-down* (OLMOS *et al.*, 2017; SANTOLÍQUIDO; COLOMBO; ORTONA, 2019). Nos equipamentos por *bottom-up* a peça é impressa “de baixo para cima” com a incidência de luz na parte inferior da cuba (a qual permite a passagem de luz), já nos equipamentos por *top-down* a peça é impressa “de cima para baixo” com a incidência de luz na parte superior da cuba (OLMOS *et al.*, 2017; SANTOLÍQUIDO; COLOMBO; ORTONA, 2019). A Figura 8 mostra esquematicamente o funcionamento dos dois tipos de equipamento.

Figura 8 – Abordagens de fotopolimerização em cuba. a) *bottom-up*. b) *top-down*



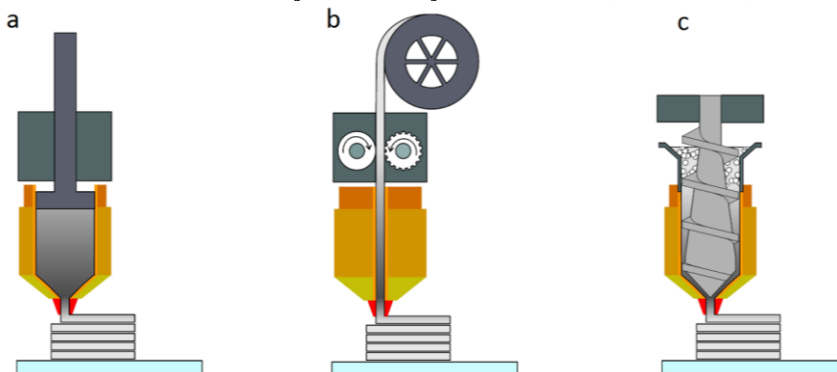
Fonte: Adaptado de Santoliquido; Colombo; Ortona (2019).

A técnica *top-down*, comparada à *bottom-up*, permite o monitoramento mais fácil da impressão e o uso de resinas de maior viscosidade (como as compostas com materiais de reforço), porém é necessário dispositivo de nivelamento para uso de matérias-primas viscosas. A técnica *bottom-up* apresenta as vantagens de permitir a impressão com nível baixo de resina na cuba e não precisar de dispositivo de nivelamento do material (OLMOS *et al.*, 2017).

- AM por extrusão de material:

Essa classe de manufatura aditiva é a mais difundida no mundo (GONZALEZ-GUTIERREZ *et al.*, 2018). Nos processos incluídos nesse tipo AM, o produto é fabricado pela deposição de camadas de material (em estado semissólido no momento da deposição), a partir de um cabeçote extrusor (VOLPATO, 2017). As impressoras 3D por extrusão de material podem usar diferentes tipos de sistemas de alimentação de material, a depender da matéria-prima e tipo de peça a ser fabricada (VOLPATO, 2017). A Figura 9 ilustra três dispositivos utilizando os principais tipos de alimentação de extrusão.

Figura 9 – Três sistemas de alimentação de cabeçote extrusor. a) Êmbolo. b) Filamento. c) Rosca



Fonte: Adaptado de Gonzalez-Gutierrez *et al.* (2018).

Gibson *et al.* (2021) propuseram a divisão de tal classe de AM em dois grandes grupos: solidificação por resfriamento e solidificação por cura. Na solidificação por resfriamento, o material (geralmente polímero termoplástico) é extrudado, acima da temperatura de transição vítrea, e se enrijece com a perda de calor (VOLPATO, 2017). Na solidificação por cura, o material depositado se torna rígido por ação de um agente de cura, solvente residual, reação ao ar ou simplesmente pela perda de água por evaporação (GIBSON *et al.*, 2021).

Exemplo de um processo por extrusão de material e solidificação por resfriamento, a tecnologia FDM, patenteada pela Stratasys, contribuiu fortemente para difusão e

popularização da AM, especialmente por ser relativamente segura, simples e permitir o uso de equipamentos de baixo custo (GONZALEZ-GUTIERREZ *et al.*, 2018; GORDELIER *et al.*, 2019).

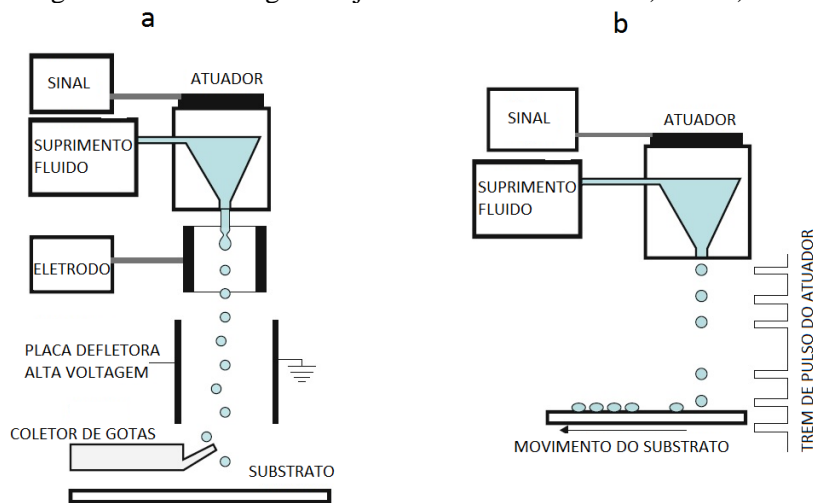
Os processos de extrusão com solidificação por cura permitem considerável liberdade de uso de matérias-primas, e vêm sendo responsáveis por inovações em áreas não industriais. Sun *et al.* (2018), estudaram parâmetros de impressão 3D por extrusão, com solidificação por cura, para confecção de produtos na área da gastronomia. Tobi *et al.* (2018) e Sanjayan; Nazzari e Nematollahi (2019) apresentaram o uso da AM na construção civil, utilizando dispositivos capazes de construir as paredes das moradias por extrusão e cura de argamassa.

- AM por jateamento de material:

Nessa técnica de AM, o material da peça é jateado diretamente sobre a plataforma de impressão, sendo solidificado por ação física ou química (VOLPATO; CARVALHO; FORTULAN, 2017). O processo de jateamento permite fabricação de peças e geometrias relativamente pequenas e com ótimo acabamento, devido à possibilidade de controle apurado da deposição de material (DILAG *et al.*, 2019).

As tecnologias de manufatura aditiva por jateamento tiveram como base a impressão 2D, e herdaram os dois tipos principais de mecanismo de deposição de material, que são: CIJ (*continuous inkjet*) e DOD (*drop-on-demand*) (GIBSON *et al.*, 2021). Na tecnologia CIJ as pequenas gotas de material fluem de maneira constante, e são carregadas ou não por um eletrodo, de acordo com a impressão pretendida, então as gotículas carregadas são depositadas no substrato e as não carregadas são recolhidas pelo coletor de gotas. Já na tecnologia DOD, o cabeçote de impressão forma e deposita uma gotícula no substrato, somente quando recebe um pulso do sistema de controle (VOLPATO; CARVALHO; FORTULAN, 2017). A Figura 10 ilustra as duas tecnologias de jateamento.

Figura 10 – Tecnologias de jateamento de material. a) CIJ. b) DOD

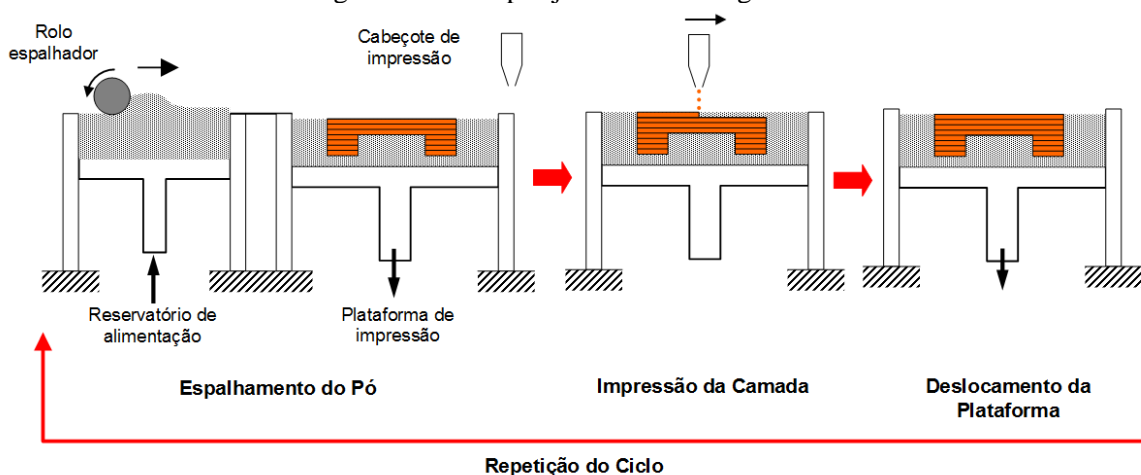


Fonte: Adaptado de Gibson *et al.* (2021).

- AM por jateamento de aglutinante:

Nesse tipo de processo, um mecanismo espalha a matéria-prima em pó na plataforma de impressão, formando um leito fino, em seguida, o cabeçote de impressão se move no plano XY da máquina, depositando seletivamente o agente ligante (DÍAZ-MORENO *et al.*, 2019). O volume de matéria-prima que não recebeu aglutinante pode ser reutilizado. O material mais comum para este processo é o pó de gesso, de custo relativamente baixo, e interessante para aplicações em modelos conceituais. O aglutinante pode receber pigmentos, possibilitando a impressão de objetos coloridos. Os equipamentos tradicionais para esse tipo de AM trabalham com espessuras de camadas da ordem de 0,1 mm (VOLPATO; CARVALHO; FORTULAN, 2017). A Figura 11 ilustra o funcionamento de um equipamento genérico para esse tipo de manufatura aditiva.

Figura 11 – AM por jateamento de aglutinante



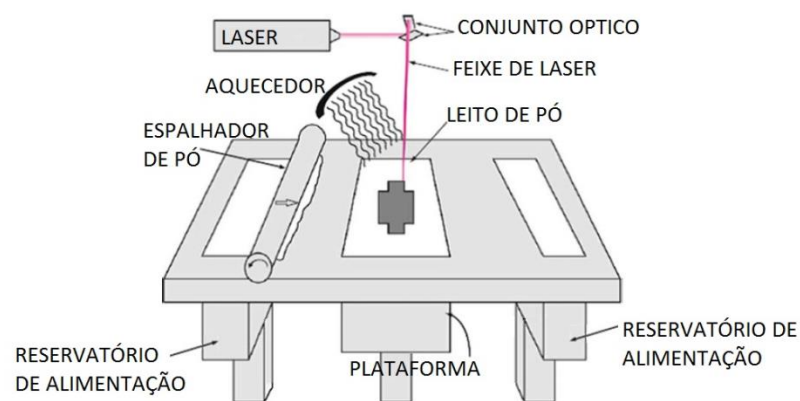
Fonte: Volpato; Carvalho; Fortulan (2017).

- AM por fusão de leito de pó:

Nos processos por fusão de leito de pó, um mecanismo espalha uma fina camada de matéria-prima em pó (usualmente com dezenas de micrometros de diâmetro), na plataforma de impressão, em seguida, uma fonte de calor (geralmente *laser*) percorre a área referente à camada da peça, coalescendo as partículas. Em seguida ocorre a deposição de outra camada e o processo se repete, até formar o objeto impresso em 3D (SILVA, 2017; GALATI; IULIANO, 2018).

É possível o uso de matérias-primas metálicas (ferrosas ou não), cerâmicas, poliméricas e compósitas, na fusão por leito de pó (FAYAZFAR *et al.*, 2018). Dentro dessa classe de AM estão os processos de SLS (*selective laser sintering*), SLM (*selective laser melting*) e EBM (*electron beam melting*). Por permitir o uso de materiais de alta resistência mecânica, esses processos estão em foco, por exemplo, na aviação e outras indústrias de alta tecnologia (GALATI; IULIANO, 2018; FAYAZFAR *et al.*, 2018). A Figura 12 ilustra um processo genérico de fusão de leito de pó.

Figura 12 – AM por fusão de leito de pó



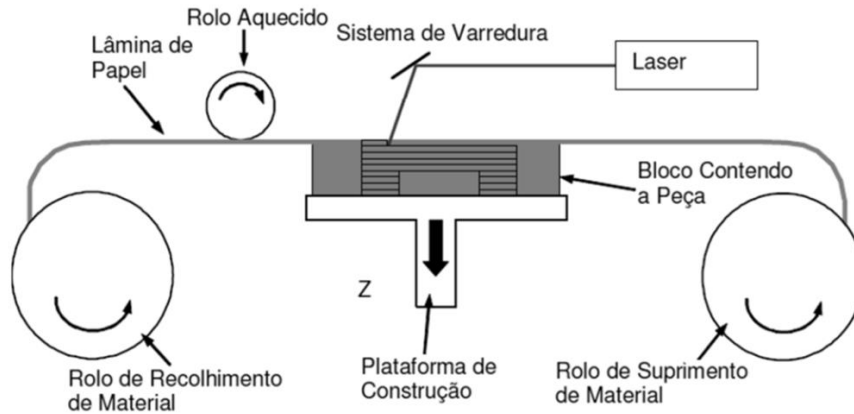
Fonte: Adaptado de Gibson *et al.* (2021).

- AM por adição de lâminas:

Essa classe de AM se baseia no corte e sobreposição de lâminas. A partir do desenho computacional do objeto a ser fabricado, a impressora 3D corta os laminados de matéria-prima na geometria referente a cada camada da peça a ser construída e as junta formando o objeto referente ao desenho originário (NETTO; SILVEIRA, 2015; BHATT *et al.*, 2019). Diversos materiais podem ser utilizados, como papel, polímeros em geral, compósitos e

materiais cerâmicos a verde (LIMA, 2017; BHATT *et al.*, 2019). A Figura 13 ilustra a técnica LOM, pioneira de tal classe de AM.

Figura 13 – AM por adição de lâminas

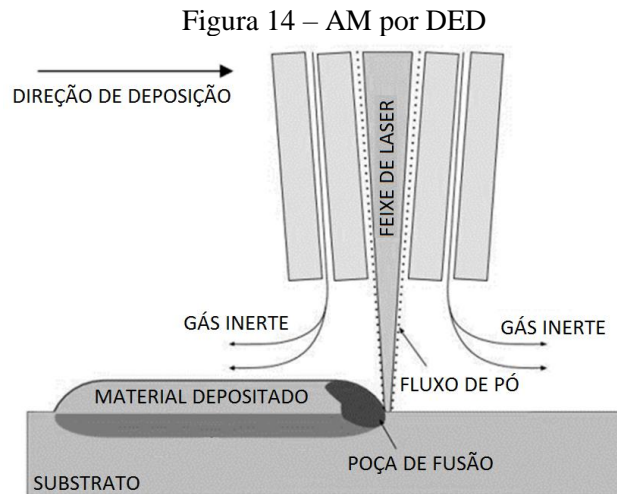


Fonte: Lima (2017).

- AM por deposição com energia direcionada:

Na deposição com energia direcionada, a matéria-prima em pó é jateada sobre a plataforma de impressão, ou sobre a camada anterior da peça, ao mesmo tempo em que uma fonte de calor (geralmente laser) atinge tanto o pó quanto o ponto de deposição, promovendo a adição de material na construção do objeto pretendido (LIMA, 2017; SABOORI *et al.*, 2019).

Usualmente o pó matéria-prima é esférico com diâmetro entre 50 μm e 200 μm . Os lasers mais empregados nos equipamentos por deposição com energia direcionada são de CO₂, porém, para aplicações mais finas podem ser empregados, por exemplo, laser de diodo (SABOORI *et al.*, 2019). Pós metálicos, cerâmicos e compósitos são geralmente empregados na manufatura aditiva de tal classe (CAMARGO *et al.*, 2020). Na figura 14 é apresentado um esquema da deposição de material nesse tipo de AM.

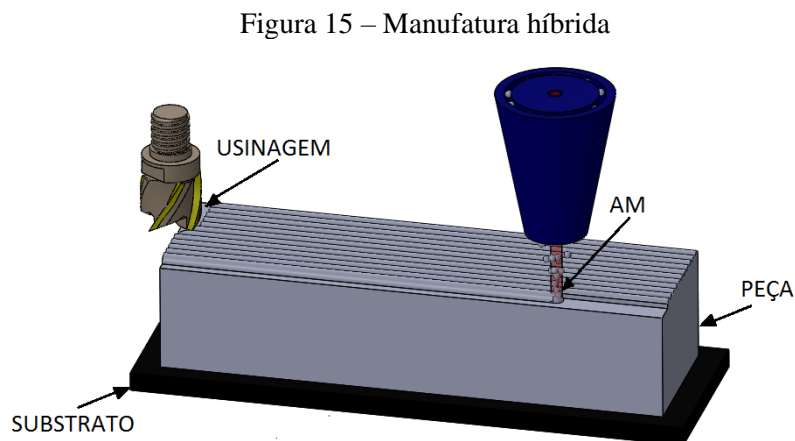


Fonte: Adaptado de Saboori *et al.* (2019).

- Manufatura híbrida:

A manufatura híbrida combina processos de AM com técnicas tradicionais de fabricação como usinagem e conformação (AMBROGIO *et al.*, 2019). Portanto a manufatura híbrida pode ser interpretada como uma nova classe AM, ou simplesmente uma aplicação das técnicas previamente descritas com processos de fabricação mais convencionais.

Os equipamentos de manufatura híbrida de maior destaque no mercado e na academia utilizam manufatura aditiva por DED, associado a um cabeçote de usinagem (HEIGEL *et al.*, 2018; URHAL *et al.*, 2019). Nesses equipamentos, a técnica de AM permite a criação de geometrias complexas, enquanto a usinagem gera melhor precisão geométrica e acabamento da superfície superiores aos que seriam possíveis apenas com a manufatura aditiva (HEIGEL *et al.*, 2018). A Figura 15 ilustra esquematicamente a manufatura híbrida.



Fonte: Autor.

2.2 Resinas fotopolimerizáveis

As resinas fotopolimerizáveis (fotopolímeros) são materiais curáveis por irradiação, geralmente na faixa entre a luz visível e ultravioleta (UV). Tais materiais, inicialmente líquidos, quando expostos à irradiação, passam por uma reação química para se tornarem sólidos. Essa reação é chamada fotopolimerização e é tipicamente complexa, envolvendo muitos participantes químicos (CRIVELLO, 1999; MALALLAH *et al.*, 2019).

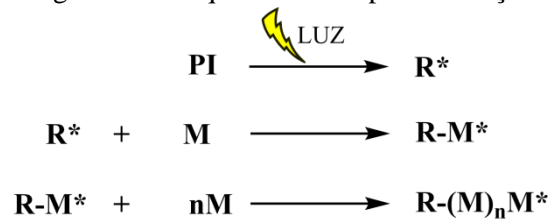
Os fotopolímeros começaram a ser desenvolvidos no final da década de 1960 (MALALLAH *et al.*, 2019), e desde então vêm sendo empregados em áreas diversas, como impermeabilizantes na construção civil, indústria gráfica, microeletrônica, odontologia e impressão 3D (SANGERMANO; ROPPOLO; CHIAPPONE, 2018).

2.2.1 Visão geral da química dos fotopolímeros

As resinas fotopolimerizáveis empregadas na AM usualmente são constituídas por alguns componentes, como: fotoiniciadores, monômeros/oligômeros líquidos, diluentes, flexibilizantes, absorvedores de luz e estabilizantes (GIBSON *et al.*, 2021).

Normalmente o processo de fotopolimerização ocorre em duas etapas. Primeiramente a energia luminosa é absorvida pelo elemento fotoiniciador, o qual se torna reativo (geralmente um radical livre ou um cátion). Em seguida, a espécie reativa ataca um monômero, se ligando ao mesmo, que por sua vez se liga em outro monômero, gerando uma reação em cadeia, de modo a formar longas cadeias poliméricas, (solidificando a resina fotopolimerizável), podendo ter uma estrutura linear, ramificada ou reticulada, a depender da funcionalidade dos monômeros (CRIVELLO, 1999; SANGERMANO; ROPPOLO; CHIAPPONE, 2018; GUERRA *et al.*, 2019). A Figura 16 mostra o processo esquemático da fotopolimerização, no qual o fotoiniciador “PI” se decompõe, por ação da luz, para gerar a espécie reativa “R*”. Esse agente reativo “R*” ataca o monômero “M”, e a polimerização ocorre por um processo de reação em cadeia, de modo que o monômero líquido é convertido em um polímero sólido de alto peso molecular.

Figura 16 – Esquema da fotopolimerização



Fonte: Adaptado de Crivello (1999).

Na AM, dois tipos principais de reações químicas de fotopolímeros são observados. O primeiro tipo é a fotopolimerização por radical livre, na qual a espécie reativa é um radical livre, característico das resinas acrílicas. O segundo tipo é a fotopolimerização catiônica, na qual a espécie reativa é um cátion, processo característico das resinas epóxi e vinílicas (GIBSON *et al.*, 2021).

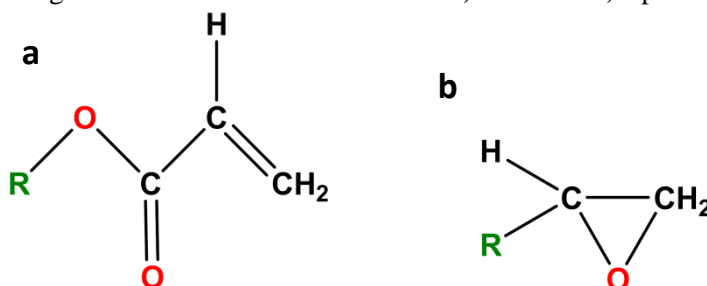
No processo de fotopolimerização por radicais livres mais comum, o fotoiniciador exposto à luz e se modifica em radicais ativos, que se ligam aos monômeros para iniciar a reação de polimerização, então, os monômeros ativados atacam as ligações duplas entre carbonos dos monômeros insaturados, o que leva ao crescimento das cadeias poliméricas (WU *et al.*, 2018). A polimerização se encerra através da recombinação, desproporção ou oclusão do radical de propagação. A recombinação ocorre quando duas cadeias de propagação reagem e se fundem, enquanto na desproporção dois radicais reagem, mas as cadeias não se fundem, e a oclusão ocorre quando o radical em uma cadeia de propagação fica preso em uma área solidificada onde todos os monômeros já reagiram (CHARTRAIN; WILLIAMS; WHITTINGTON, 2018).

Na fotopolimerização catiônica, o fotoiniciador exposto à luz transfere carga para um monômero, o qual se torna reativo, então esse monômero reage de maneira semelhante com outro, e assim sucessivamente, originando as cadeias poliméricas (SANGERMANO; ROPPOLO; CHIAPPONE, 2018; GIBSON *et al.*, 2021). A polimerização normalmente finda por recombinação, desproporção ou oclusão.

2.2.2 Componentes e formulações

As resinas para AM por fotopolimerização em cuba mais utilizadas são as à base de acrilatos (acrílicas) e/ou epóxis (AHRENS, 2017; MEDELLIN *et al.*, 2019). A Figura 17 mostra as estruturas moleculares características dos monômeros empregados em resinas acrílicas e epoxídicas.

Figura 17 – Estruturas moleculares. a) Acrilato. b) Epóxi



Fonte: Adaptado de Gibson *et al.* (2021).

As resinas acrílicas fotopolimerizáveis tendem a formar longas cadeias lineares quando curadas, por meio da junção de monômeros ligados covalentemente (CHARTRAIN; WILLIAMS; WHITTINGTON, 2018), e a reticulação normalmente ocorre somente depois que as cadeias poliméricas já adquiriram um considerável peso molecular, após grande crescimento dessas cadeias (GIBSON *et al.*, 2021). Outra característica dos fotopolímeros a base de acrilato é a relativa alta velocidade de cura (AHRENS, 2017).

Como discutido por Chartrain; Williams; Whittington (2018), as desvantagens mais pronunciadas das resinas acrílicas, no processo de AM por fotopolimerização em cuba, são a significativa retração no processo de cura, tendência das cadeias de se emaranhar e possibilidade de tensões residuais significativas nas peças impressas.

As resinas epoxídicas empregadas na fotopolimerização em cuba apresentam menor retração durante a impressão (em comparação com resinas acrílicas), o que resulta em peças com maior precisão dimensional. Além disso, o efeito inibidor do oxigênio não é significativo durante a polimerização catiônica, permitindo uma redução na quantidade de fotoiniciador necessária no processo de manufatura aditiva (CHARTRAIN; WILLIAMS; WHITTINGTON, 2018; LANTEAN *et al.*, 2018). Outra vantagem das resinas epoxídicas é a tendência à maior resistência mecânica comparado às acrílicas (MEDELLIN *et al.*, 2019).

A maior desvantagem do uso das resinas epóxi fotopolimerizáveis na AM (em relação às resinas acrílicas), segundo Ahrens (2017), é a maior energia requerida no processo de polimerização, o que acarreta a necessidade de maior tempo de exposição luminosa a cada camada, elevando o tempo de impressão.

Algumas matérias-primas fotopolimerizáveis para AM, disponíveis atualmente no mercado, são uma mistura de resinas acrílicas e epoxídicas que aproveitam as propriedades favoráveis de ambos os tipos de fotopolímeros. Certas resinas comerciais também contêm moléculas com grupos funcionais de acrilato e epóxi (CHARTRAIN; WILLIAMS;

WHITTINGTON, 2018). Como discutido por Medellin *et al.* (2019) a formulação de resinas fotopolimerizáveis híbridas, baseadas em dois tipos de monômeros, é interessante para conseguir determinadas propriedades mecânicas, adequadas a um uso específico.

Outra vantagem das resinas híbridas é a maior velocidade de polimerização, quando utilizadas proporções corretas para tal. Segundo Decker; Viet; Decker (2001), em condições adequadas, a reação do acrilato aumentará a velocidade da fotopolimerização e reduzirá a energia requerida para reação epóxi, além disso, a presença de monômero de acrilato pode diminuir o efeito inibitório da umidade na polimerização epóxi. Ainda, o monômero de epóxi atua como um plastificante durante a polimerização inicial do monômero de acrilato, onde o acrilato forma uma rede enquanto o epóxi ainda está no estágio líquido, (esse efeito plastificante aumenta a mobilidade molecular e favorece a reação de propagação em cadeia), fazendo com que o acrilato polimerize mais extensivamente na presença do epóxi.

A Tabela 1 exemplifica algumas propriedades de interesse de duas resinas, uma acrílica e outra epoxídica, comercializadas pela empresa DuPont®, usadas como matérias-primas para manufatura aditiva por fotopolimerização.

Tabela 1 – Características gerais de resinas comerciais DuPont® para AM por fotopolimerização

Características	SOMOS 3100 (acrílica)	SOMOS 6100 (epoxídica)
Contração volumétrica (%)	5-7	2-3
Módulo de elasticidade (GPa)	1,08	1,22
Resistência à tração (MPa)	24,2	58,3
Dureza (Shore D)	84,6	86,7
Resistência ao impacto (J/m)	65,4	42,3
Resistência à flexão (MPa)	23	103
Temperatura de deflexão ao calor (°C)	47,5	55
Energia crítica requerida (mJ/cm ²)	4	26

Fonte: Adaptado de Ahrens (2017).

O papel do fotoiniciador é converter a energia luminosa incidente no material em energia química, que faz com que as moléculas fotoiniciadoras se tornem intermediários reativos que reagem instantaneamente com os monômeros promovendo a polimerização, sendo adequado que o fotoiniciador apresente forte absorção no comprimento de onda da fonte luminosa incidente para se obter a cura da resina em tempo satisfatório (GIBSON *et al.*, 2021).

O fotoiniciador a ser utilizado depende de alguns fatores, como a natureza do monômero empregado e a faixa de comprimento de onda emitida pela fonte luminosa da impressora 3D (THRASHER, 2017; ZHANG; XIAO, 2018). Na fotopolimerização por radicais livres tipicamente aplicadas em VP (*Vat Photopolymerization*), os sistemas fotoiniciadores incluem compostos que sofrem clivagem de ligação unimolecular após irradiação. Esta classe inclui compostos carbonílicos aromáticos que são conhecidos por sofrer uma cisão de ligação C-C homolítica após exposição à luz (ANDRZEJEWSKA, 2001). Os primeiros fotoiniciadores para polimerização catiônica foram os baseados em sal de diazônio, posteriormente alguns compostos organometálicos apresentaram bom desempenho nessa função, e atualmente os fotoiniciadores catiônicos mais notáveis são os chamados sais de “ônio”, particularmente os sais de triarilsulfônio e diariliodônio. O início da polimerização catiônica ocorre não apenas nos produtos primários da fotólise dos sais de triarilsulfônio, mas também nos produtos secundários da reação dessas espécies reativas com solventes, monômeros e outros (GIBSON *et al.*, 2021).

2.2.3 Propriedades Mecânicas de impressos por fotopolimerização em cuba

A literatura apresenta vasta informação sobre propriedades mecânicas dos materiais impressos por fotopolimerização em cuba, tanto com matérias-primas comerciais quanto com resinas desenvolvidas no âmbito acadêmico.

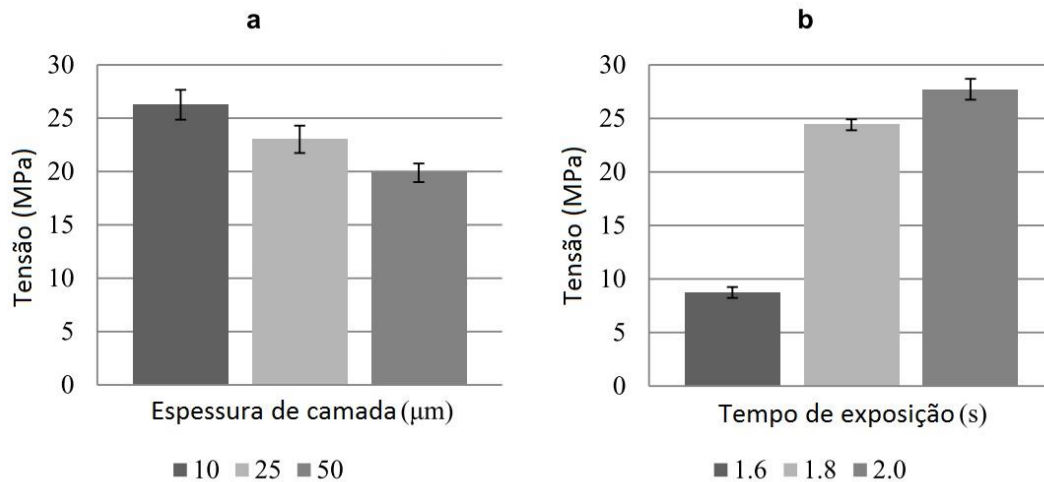
As matérias-primas para AM de fotopolímeros vêm evoluindo em relação à qualidade e resistência mecânica do impresso, bem como se diversificando quanto à composição de monômeros, fotoiniciadores e eventuais cargas inorgânicas. Yunus *et al.* (2016) aferiram 34 MPa de resistência a tração e 1,6 GPa de módulo elástico com corpos de prova impressos por fotopolimerização em cuba, com resina comercial a base de acrilato, fornecida pela fabricante Madesolid e sem adição de particulado de reforço.

Já no trabalho de Yang; Li; Zhao (2019), os autores empregaram uma impressora de configuração *bottom-up* e resina LS600 fornecida pela EnvisionTec para fabricar corpos de prova que atingiram 42 MPa de resistência a tração e mais de 2,0 GPa de módulo elástico.

Os parâmetros de impressão também influenciam na resistência mecânica dos produtos fotopolimerizados em cuba. No trabalho de Aznarte; Ayranci; Qureshi (2017) foi estudado a influência da espessura de camada e tempo de exposição, dentre outros parâmetros, na resistência à tração da peça final. Os autores utilizaram como matéria-prima a resina Standard Clear fornecida pela Autodesk, aferindo uma resistência à tração de 28 MPa

na melhor condição de impressão. Alguns dos resultados desse trabalho são apresentados no gráfico da Figura 18.

Figura 18 – Variações na resistência devido a parâmetros de impressão. a) Resistência à tração e espessura de camada. b) Resistência à tração e tempo de exposição



Fonte: Adaptado de Aznarte; Ayranci; Qureshi (2017).

2.3 Materiais compósitos

Materiais compósitos são a combinação de dois ou mais diferentes materiais das classes: metálicos, cerâmicos e poliméricos, sendo geralmente constituídos por uma matriz e um ou mais componentes de reforço (ASHBY, 2005). Os compósitos estão entre as estruturas mais importantes usadas na engenharia moderna, com destaque na indústria aeroespacial, construção civil, mecânica e de transportes (SAYYAD; GHUGAL, 2015). A necessidade de materiais leves, resistentes (SAYYAD; GHUGAL, 2015), e de menor impacto ambiental (SANJAY *et al.*, 2018) em diversos setores do mercado, tem impulsionado o desenvolvimento e emprego dessa classe de materiais.

2.3.1 Tipos de compósitos

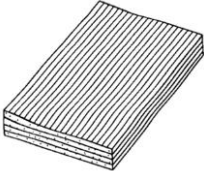
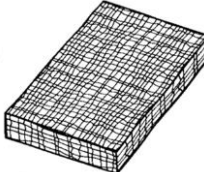
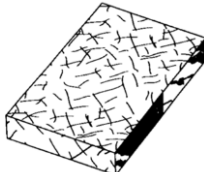
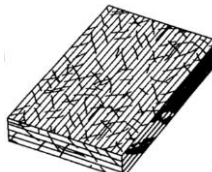
Na constituição dos compósitos, o material de reforço é responsável pela resistência mecânica do composto, e o material utilizado como matriz é o meio de transferência desse esforço e alocação do componente de reforço. De uma maneira geral, de acordo com o tipo de material de reforço, os compósitos podem ser divididos em dois grandes grupos: Compósitos reforçados com fibras e compósitos reforçados com particulados (ASHBY, 2005; GIBSON, 2016;).

- Compósitos reforçados com fibras:

Compósitos com fibras de vidro e de carbono são exemplos usualmente lembrados quando se trata desse tipo de material, e remetem a usos modernos. Porém, a literatura cita o uso de reforços de fibras de palha em tijolos há milhares de anos (ASHBY, 2005). As composições que empregam reforços fibrosos, comumente são formadas por uma matriz com adição de fibras de comprimento muito maior que o diâmetro ($L \gg D$), sendo a resistência mecânica de tais reforços consideravelmente superior à da matriz (SANJAY *et al.*, 2018). O alinhamento das fibras nas direções principais dos esforços quando o material é submetido à tensão, elevam consideravelmente a resistência mecânica do composto (GOH *et al.*, 2019).

É possível uma subdivisão dos compósitos com reforços fibrosos em quatro grupos, como apresentado e ilustrado na tabela 2.

Tabela 2 – Compósitos reforçados com fibras

Tipo	Configuração dos reforços	Ilustração
Fibras contínuas	Longos e unidirecionais	
Fibras em tecido	Longos e bidirecionais	
Fibras descontínuas	Curtos sem direções preferenciais	
Híbridos	Mescla entre longos direcionais e curtos não direcionais	

Fonte: Adaptado de Gibson (2016).

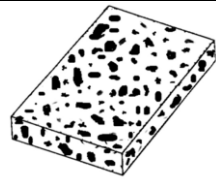
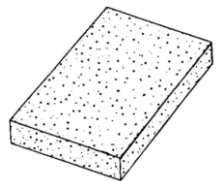
- Compósitos reforçados com particulados:

Nesse tipo de compósito as partículas são distribuídas em uma matriz, e os particulados costumam ser em forma de flocos ou de pó (VASIREDDI; BASU, 2015; KWON *et al.*, 2017).

Asfalto, painéis de madeira aglomerada resinada e epóxis carregados com pós cerâmicos são exemplos dessa categoria de compósitos. Um exemplo de compósito, com reforço particulado, empregado como matéria-prima de estruturas de máquina é o granito sintético. Esse material é aplicado em diversas classes de equipamentos de precisão, e máquinas operatrizes em geral. A combinação de matriz polimérica com reforço de particulado cerâmico, como discutido por (LOVO *et al.*, 2018), propicia elevada absorção de vibrações, estabilidade geométrica, baixa massa específica e vantagens construtivas em relação a materiais metálicos tradicionalmente empregados na confecção dessas estruturas mecânicas, como aço carbono, ferro fundido e ligas de alumínio.

É possível subdividir os compósitos com reforços particulados em dois grupos, como apresentado e ilustrado na Tabela 3.

Tabela 3 – Compósitos reforçados com particulados

Tipo	Configuração dos reforços	Ilustração
Particulado em flocos	Flocos macrométricos	
Particulado em pó	Pó	

Fonte: Autor.

2.3.2 Anisotropia e alinhamento de reforços

Os ganhos em propriedades mecânicas e físicas dos compósitos dependem não só da natureza do material de reforço, mas sua concentração, distribuição e orientação no volume do material matriz (COMPTON; LEWIS, 2014; YUNUS *et al.*, 2016; CHANDA; SINHA; DATLA, 2019). A anisotropia é uma característica bastante pronunciada e há muito estudada

no campo dos compósitos (ASHBY, 2005). Tal característica se faz notável especialmente nos compósitos com reforços em fibras, sendo longas (ASHBY, 2005; GIBSON, 2016) ou curtas (RAVINDRAN *et al.*, 2018; CHANDA; SINHA; DATLA, 2019).

A utilização de compósitos poliméricos reforçados com fibras curtas cresceu na última década, com destaque nos setores automotivo, de máquinas industriais e aeronáutico. Esses materiais viabilizam a produção de peças de modo relativamente fácil, sendo possível a fabricação de geometria complexas empregando essas matérias-primas por técnicas de manufatura de alta produtividade, como fabricação por injeção (KÖBLER *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2018). As propriedades mecânicas conseguidas com esses compósitos são fortemente dependentes da orientação dos materiais de reforço empregados no corpo (MORTAZAVIAN; FATEMI, 2015).

Diversas formas podem ser utilizadas para o satisfatório alinhamento do material de reforço de matérias-primas compósitas de fibras curtas. Algumas das técnicas apresentadas por Goh; Agarwala; Yeong, (2019) são possíveis de serem aplicadas para alinhar uma grande gama fibras curtas em compósitos, como alinhamento por campo magnético, campo elétrico, arrastamento entre placas, extrusão, fluxo de fluido e ondas acústicas.

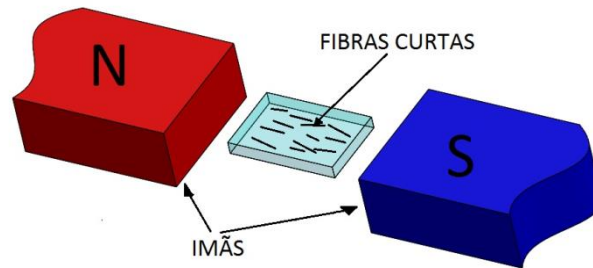
- Alinhamento por campo magnético:

Tal técnica faz uso da força magnética atuante sobre partículas susceptíveis a essas forças, gerando um torque no sentido de alinhar as partículas com as linhas de campo magnético (GOH; AGARWALA; YEONG, 2019).

O uso do alinhamento magnético ganhou considerável interesse de pesquisadores devido a algumas vantagens em relação às outras técnicas de alinhamento, como o fato das forças magnéticas serem forças de campo, sem contato, não produzindo alteração química no composto e permitem a orientação remota de partículas anisotrópicas em configurações espaciais tridimensionais. Outra vantagem é a facilidade de obtenção de ímãs permanentes, os quais podem produzir força de campo suficiente para orientar os elementos de reforço e, eventualmente, obter o composto com uma arquitetura aprimorada (REN *et al.*, 2018). Uma desvantagem dessa técnica é a necessidade das fibras serem magnéticas ou magnetizadas.

A Figura 19 ilustra o princípio da técnica que emprega campo magnético no alinhamento de fibras curtas em compósitos:

Figura 19 – Alinhamento por campo magnético



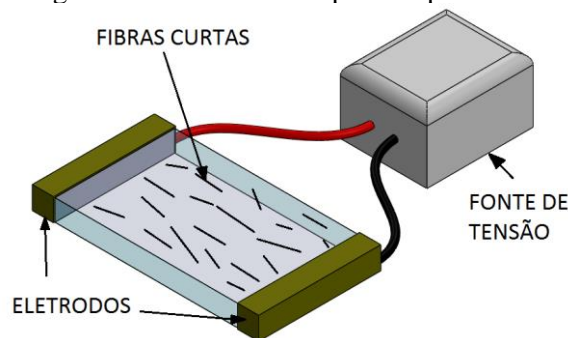
Fonte: Autor.

- Alinhamento por campo elétrico:

Essa técnica também utiliza forças de campo, no caso campo elétrico, para alinhar fibras curtas em determinada direção (RAVINDRAN *et al.*, 2018; CHANDA; SINHA; DATLA, 2019).

Nessa técnica, é aplicada uma diferença de potencial elétrico em dois eletrodos, entre os quais é posicionado o compósito de fibras curtas com a matriz ainda líquida, promovendo o alinhamento do reforço na direção do campo elétrico (KHAN; POTHNIS; KIM, 2013), conforme ilustrado na Figura 20.

Figura 20 – Alinhamento por campo elétrico



Fonte: Autor.

A eficiência do alinhamento do reforço depende da viscosidade do material matriz, tensão elétrica e frequência elétrica fornecida pela fonte de tensão. De modo geral, é possível obter maior eficiência usando uma matriz com baixa viscosidade e aplicando alta tensão e alta frequência elétrica (GOH; AGARWALA; YEONG, 2019).

Segundo Khan, Pothnis e Kim (2013), é possível empregar tanto corrente contínua quanto corrente alternada para gerar o campo elétrico para alinhamento das partículas. Entretanto, como explicado por Goh, Agarwala e Yeong (2019), quando se emprega uma fonte de corrente contínua, as fibras a serem alinhadas podem tender a migrar e se acumular

nas regiões próximas aos eletrodos, causando uma distribuição não uniforme e prejudicando a resistência mecânica final do material.

A literatura apresenta uma grande faixa de diferença de potencial e frequência elétrica alternada adequada para o alinhamento, a depender do material com o qual se está trabalhando. Ravindran *et al.* (2018), obtiveram alinhamento visualmente efetivo de fibras curtas de carbono de diferentes comprimentos, utilizando frequência de 10 kHz e diferença de potencial suficiente para gerar um campo elétrico de 30 V/mm sobre as partículas.

- Alinhamento por arrastamento entre placas:

Nesse processo, uma fina camada de material compósito com a matriz líquida (resina) é alocada entre duas placas, e então acontece o movimento relativo entre elas. Como explicado por Yunus *et al.* (2016), com a movimentação surge uma tensão de cisalhamento na camada de compósito, fazendo com que as fibras se alinhem na direção do movimento relativo entre as placas. Tal dinâmica é esboçada na Figura 21.



Fonte: Adaptado de Yunus *et al.* (2016).

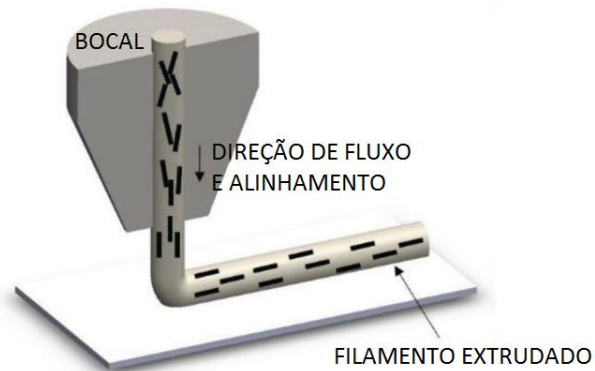
O grau de alinhamento dos reforços tende a ser melhor com maiores tensões cisalhantes, e uma vantagem deste método é a simplicidade de ser aplicado. No entanto, o alinhamento por arrastamento entre placas é relativamente demorado e na maioria dos casos é difícil garantir a adequada distribuição e orientação das fibras nas regiões próximas das bordas do material compósito (GOH; AGARWALA; YEONG, 2019).

- Alinhamento por extrusão de material:

Nessa técnica, durante a extrusão do compósito com matriz líquida/fundida, as fibras tendem a se alinhar na direção do escoamento o material pelo bocal de extrusão, devido às

tensões de cisalhamento inerentes ao processo de extrusão de material (HE *et al.*, 2014). Na Figura 22 é ilustrado o processo de extrusão e alinhamento.

Figura 22 – Alinhamento por extrusão de material.



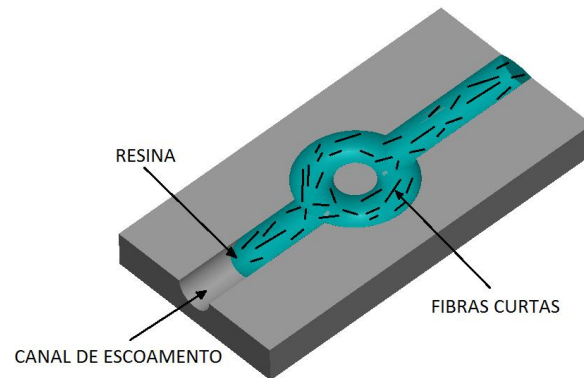
Fonte: Adaptado de Goh, Agarwala e Yeong (2019).

Trabalhos da literatura relatam uso de tal técnica, especialmente na impressão 3D por fusão e deposição. Por exemplo, Ning *et al.* (2015) utilizaram fibras curtas de carbono para reforçar ABS para confecção de filamentos de matéria-prima utilizada em impressora 3D por extrusão de material fundido. Os autores demonstraram o efetivo alinhamento das fibras através de análises microscópicas, e o efeito do alinhamento na melhoria das propriedades mecânicas em relação à matriz sem reforço.

- Alinhamento por fluxo de fluido:

Esse método usa um fluxo não extrudado (GOH; AGARWALA; YEONG, 2019), ou uma aspersão (EVANS *et al.*, 2016), de material matriz para gerar o alinhamento do reforço, também devido às forças cisalhantes geradas pelo escoamento da matriz polimérica. A Figura 23 esboça o fluxo de compósito e alinhamento das fibras curtas.

Figura 23 – Alinhamento por fluxo de fluido



Fonte: Autor.

Wang, Pillai e Chan-park (2013) demonstraram a possibilidade de alinhamento de nanofibras empregando um agitador rotativo promovendo um fluxo dentro de um recipiente. O alinhamento de fibras curtas por fluxo de fluido também pode ser observado no processo de injeção de compósitos (GOH; AGARWALA; YEONG, 2019), tanto em matriz aberta quanto em matriz fechada.

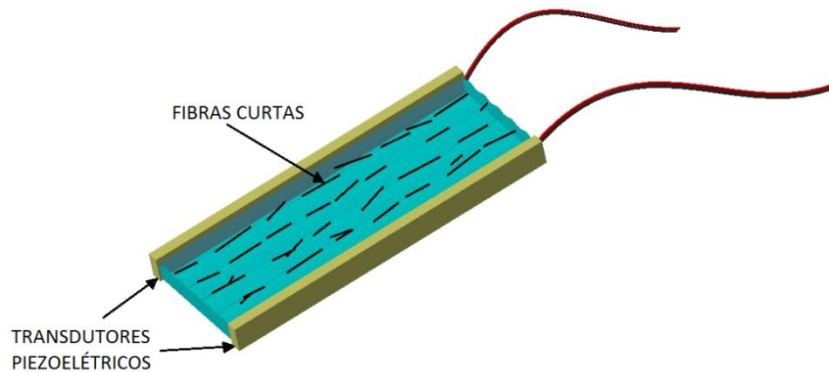
- Alinhamento por ondas acústicas:

Nesse método, ondas acústicas com amplitude e frequência adequadas são geradas e se propagam pelo compósito com matriz ainda líquida, tais ondas geram pressão de radiação acústica que atua sobre as fibras curtas do compósito alinhando-as (HASLAM; RAEYMAEKERS, 2014; GOH; AGARWALA; YEONG, 2019).

Ondas acústicas permitem que se alinhem partículas de reforço em diferentes direções ao longo de uma peça, ou ainda que uma região da peça tenha partículas alinhadas em mais de uma direção preferencial. Haslam e Raeymaekers (2014) demonstraram a possibilidade de alinhamento de partículas em um corpo de prova de tração apenas na área central da peça, (região a ser fraturada), utilizando ondas acústicas geradas por transdutores piezoelétricos. Já LU *et al.* (2018) imprimiram peças, por fotopolimerização em cuba, em material compósito empregando diferentes tipos de reforços, e com alinhamento de partículas com ondas acústicas. Os autores conseguiram gerar peças com partículas alinhadas em mais de uma direção, empregando um aparato com diferentes combinações de elementos piezoelétricos.

A Figura 24 ilustra o arranjo das fibras curtas devido à ação das ondas sonoras.

Figura 24 – Alinhamento por ondas acústicas



Fonte: Autor.

2.3.3 Funcionalização de reforços

Uma ligação de interface forte entre a reforço e a matriz é evidentemente desejável nos compósitos, portanto é fundamental que os constituintes do composto desenvolvam uma união mecânica ou química entre eles (GIBSON, 2016). Para aprimorar a qualidade da adesão entre os constituintes do compósito, comumente se faz uso da técnica de funcionalização do material de reforço. Ao se funcionalizar a superfície de um material, são modificadas características químicas, físicas, ou biológicas inicialmente observadas na superfície do mesmo (KONG *et al.*, 2018; XIN *et al.*, 2018). A funcionalização dos componentes utilizados objetiva conferir maior resistência aos compósitos promove maior adesão entre as fases e, conseqüentemente, gera o aumento da resistência mecânica do compósito (ANDIDEH; ESFANDEH, 2017; ROY *et al.*, 2019; HE *et al.*, 2019).

Diferentes processos e reagentes químicos podem ser empregados na funcionalização a depender do material de reforço cuja superfície será funcionalizada e do material matriz a qual o reforço será ancorado. A literatura explica processos de funcionalização de diversos materiais a serem empregados compostos com matriz de resina polimérica de modo a melhorar a resistência mecânica dos compósitos, exemplos desses materiais são: reforços à base de carbono (LAVAGNA *et al.*, 2018; KONG *et al.*, 2018) e micro/nanopartículas cerâmicas (GUO *et al.*, 2006; HUBER; MÜLHAUPT, 2017; WANG *et al.*, 2018).

- Reforços à base de carbono:

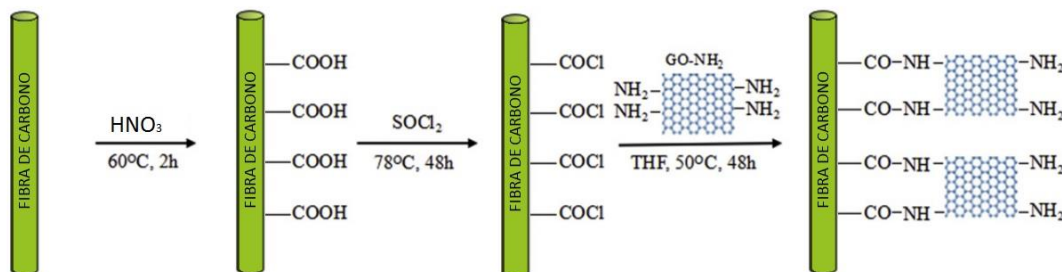
Para a funcionalização de fibras de carbono, há possibilidade de uso de diferentes químicos. Lavagna *et al.* (2018) utilizaram os ácidos H_2SO_4 e HNO_3 , bem como combinações entre esses ácidos, e dos mesmos com H_2O_2 , para funcionalizar fibras de carbono de 6 mm de

comprimento e 7 μm de diâmetro, utilizadas para reforço mecânico em material a base de cimento. O trabalho mostrou que é possível maximizar a resistência (atingindo uma funcionalização ideal), por meio da otimização de parâmetros como os reagentes químicos empregados, tempos de reação e temperatura de funcionalização.

Andideh e Esfandeh (2017) utilizaram ácido nítrico para atacar eletroquimicamente a superfície de fibras de carbono a serem utilizadas para reforço de matriz epoxi. Após tratamento eletroquímico as fibras também foram tratadas com cloreto de tionila e etileno di(cloroformato). Esses processos geraram grupos funcionais aptos a fazerem fortes ligações com a resina, nas superfícies das fibras. Além disso, foram gerados sulcos nas superfícies do material de reforço, o que favoreceu também uma melhor ancoragem mecânica das fibras na matriz.

Um trabalho bastante citado na literatura é o de Zhang *et al.* (2016), no qual os autores trataram inicialmente as fibras de carbono com HNO_3 , posteriormente SOCl_2 e então com óxido de grafeno amino-funcionalizado (GO-NH_2), conforme o esquema da Figura 25. Nesse trabalho os autores conseguiram elevar em aproximadamente 35% a força de adesão entre as fibras e a matriz epóxi, com a funcionalização do material de reforço.

Figura 25 – Funcionalização de fibra de carbono com GO-NH_2 .

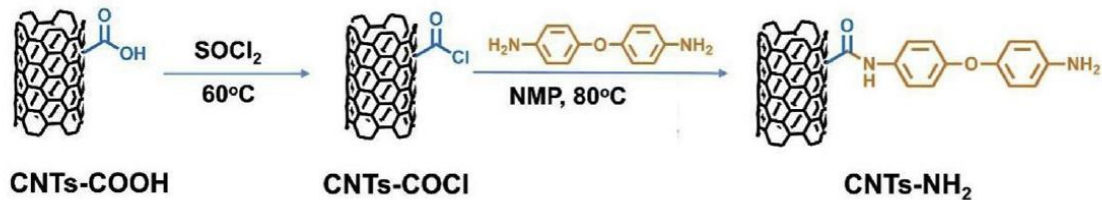


Fonte: Adaptado de Zhang *et al.* (2016).

Nanotubos de carbono (sigla em inglês CNTs) e partículas de grafeno utilizados como reforço também podem ser funcionalizados para ganhos de propriedades mecânicas dos compósitos finais (KONG *et al.*, 2018).

CHA *et al.* (2016) tiveram sucesso ao utilizar sulfonato de poliestireno e poli (4-aminotireno) para funcionalizar nanotubos de carbono utilizados para reforçar uma matriz epóxi. Zhu *et al.* (2019) empregaram SOCl_2 e posteriormente N-metilpirrolidona na funcionalização de nanotubos de carbono (como esquema da Figura 26), a serem aplicados como reforço em compósito com aerogel, tendo obtido considerável ganho na resistência à compressão do composto com os nanotubos funcionalizados.

Figura 26 – Funcionalização de nanotubos de carbono.



Fonte: Adaptado de Zhu *et al.* (2019).

AHMADI-MOGHADAM *et al.* (2015) funcionalizaram grafeno com agente silano ($\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}$), para reforço de composto com resina epóxi. Tal composto teve a resistência mecânica comparada com compósitos reforçados com grafeno sem funcionalização e amino-funcionalizado, obtidos de fornecedores do mercado. Análises microscópicas das superfícies de fratura dos corpos de prova de tração, bem como os resultados de resistência à tração, módulo elástico e impacto, mostraram a eficiência, tanto da silano-funcionalização quanto da amino-funcionalização, dos reforços de grafeno nos compósitos poliméricos estudados. Kim *et al.* (2018) aplicaram melamina ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$) para funcionalizar partículas de grafeno e assim promover maior adesão entre essas partículas e uma matriz epoxídica. O processo de funcionalização se provou efetivo com ganhos em resistência à tração e módulo elástico dos compósitos.

Dos exemplos supracitados, e de outros trabalhos da literatura, observa-se a vasta gama de materiais e processos possíveis para funcionalização fibras e nanotubos de carbono, bem como de grafeno. Também se verifica a melhora da ancoragem das fibras na matriz, e por conseguinte, da resistência mecânica do compósito final.

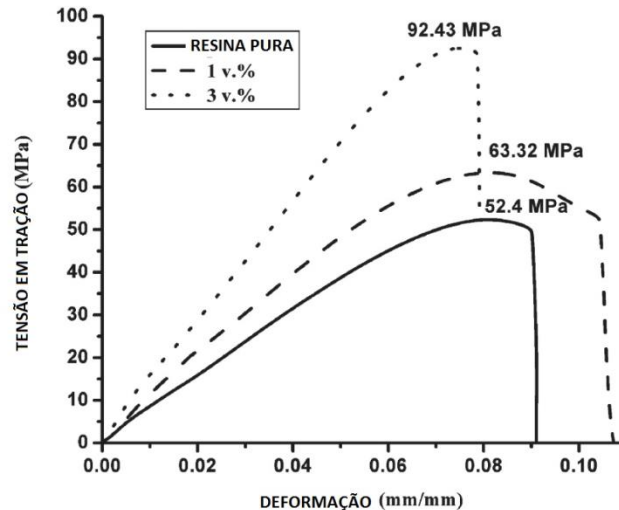
- Micropartículas e nanopartículas cerâmicas:

A exemplo dos materiais de reforços baseados em carbono, as partículas micrométricas e nanométricas de materiais cerâmicos, apesar de relativamente estáveis, podem ter suas superfícies funcionalizadas a fim de se promover uma maior ancoragem química com a matriz polimérica em um compósito.

Reforços em alumina podem ter sua superfície funcionalizada com agentes silano, como por exemplo o 3-Metacriloxipropil-trimetoxissilano (MPS), de fórmula química $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}$ (GUO *et al.*, 2006; HUBER; MÜLHAUPT, 2017). Particulados de alumina com diâmetro em torno de 40 nm foram funcionalizados com MPS, e adicionados a uma matriz de

resina éster vinílica, no trabalho de Guo *et al.* (2006). Um gráfico com resistências obtidas em tal trabalho é apresentado na Figura 27, demonstrando a resistência mecânica da resina pura e do material compósito reforçado com 1% e 3% em volume de alumina funcionalizada.

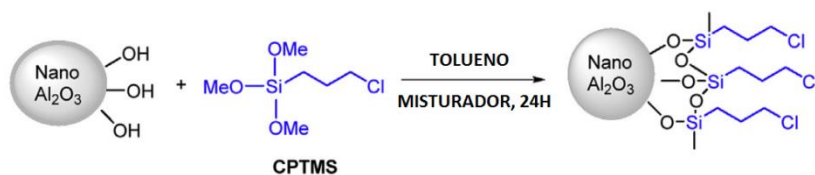
Figura 27 – Ensaio de tração de compósito reforçado com alumina funcionalizada



Fonte: Adaptado de Guo *et al.* (2006).

Huber e Mülhaupt (2017) também utilizaram MPS para funcionalizar particulados a base de Al_2O_3 para reforço de compósito com matriz polimérica. O recente trabalho de Zarnegar, Shokrani e Safari (2019) demonstrou o processo de funcionalização de nanopartículas de alumina com outro agente silano, o 3-cloropropil-trimetoxissilano (CPTMS), de fórmula $Cl(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$, conforme ilustrado na Figura 28.

Figura 28 – Funcionalização de alumina

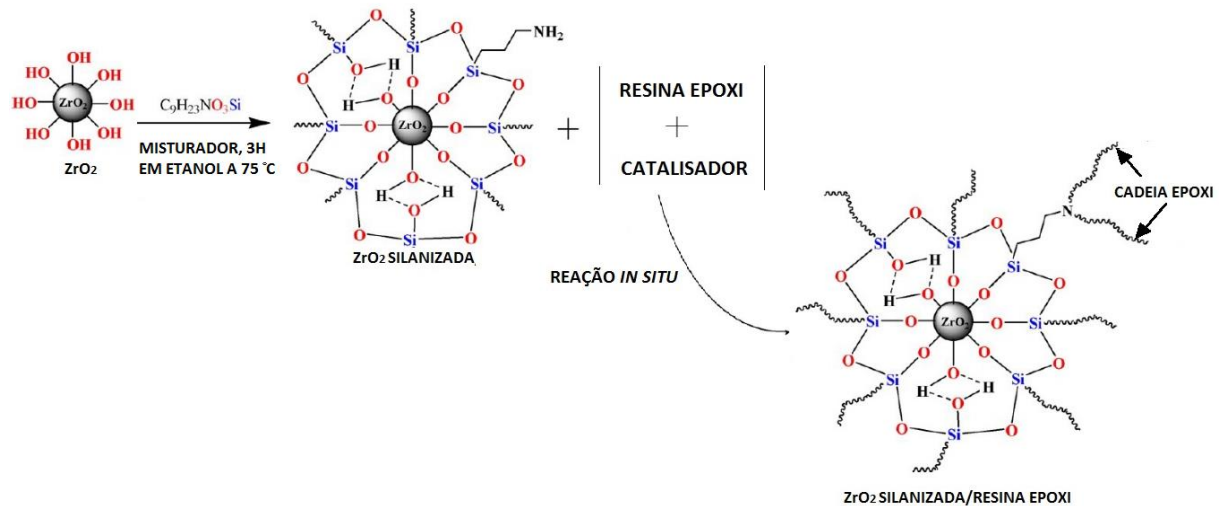


Fonte: Adaptado de Zarnegar, Shokrani e Safari (2019).

Partículas de zircônia podem ter suas superfícies funcionalizadas por meio da silanização, semelhante ao que ocorre com a alumina. HALDER *et al.* (2016) demonstraram a bem-sucedida silanização de nanopartículas de ZrO_2 e adição dessas partículas nanométricas em compósito a base de resina epóxi, conforme procedimento elucidado na Figura 29. Os

autores relataram ganhos de 27% na resistência à tração e 62% na rigidez em relação aos compósitos sem tratamento do material de reforço.

Figura 29 – Funcionalização de zircônia



Fonte: Adaptado de Halder *et al.* (2016).

Carbeto de silício é outro reforço utilizado em compósitos, cujas partículas podem ser funcionalizadas visando à melhoria das propriedades mecânicas dos materiais onde são empregados. Uma possibilidade apresentada na literatura para funcionalização de nanopartículas de SiC (NIU *et al.*, 2014), é uma oxidação inicial da superfície das partículas em forno comum e posterior tratamento com 3-Metacriloxipropil-trimetoxissilano, fórmula $H_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$. Em seu trabalho, NIU *et al.* (2014) conseguiram elevar em mais de 40% tanto a resistência à tração quanto o módulo elástico de filmes de poliamida com adição de 3% em volume de SiC funcionalizado.

KOUIDRI *et al.* (2019) funcionalizaram nanopartículas de SiC, fazendo primeiramente um ataque com HCl e posteriormente empregando fenilamina (anilina). O material funcionalizado se mostrou efetivo no reforço com ancoragem química de compósito com matriz de poliamida.

Outro exemplo de funcionalização de reforço cerâmico é com fibras de vidro. Tang *et al.* (2019) utilizaram ácido sulfúrico e epícloridrina (C_3H_5ClO) para funcionalizar fibras de vidro para reforço de matriz epóxi. No trabalho, foram relatados ganhos de aproximadamente 10% na resistência à flexão, e mais de 20% na resistência ao cisalhamento interlaminar, em comparação com o compósito sem funcionalização do reforço. WANG *et al.* (2017) apresentaram o processo de funcionalização fibras de vidro para reforço de matriz de

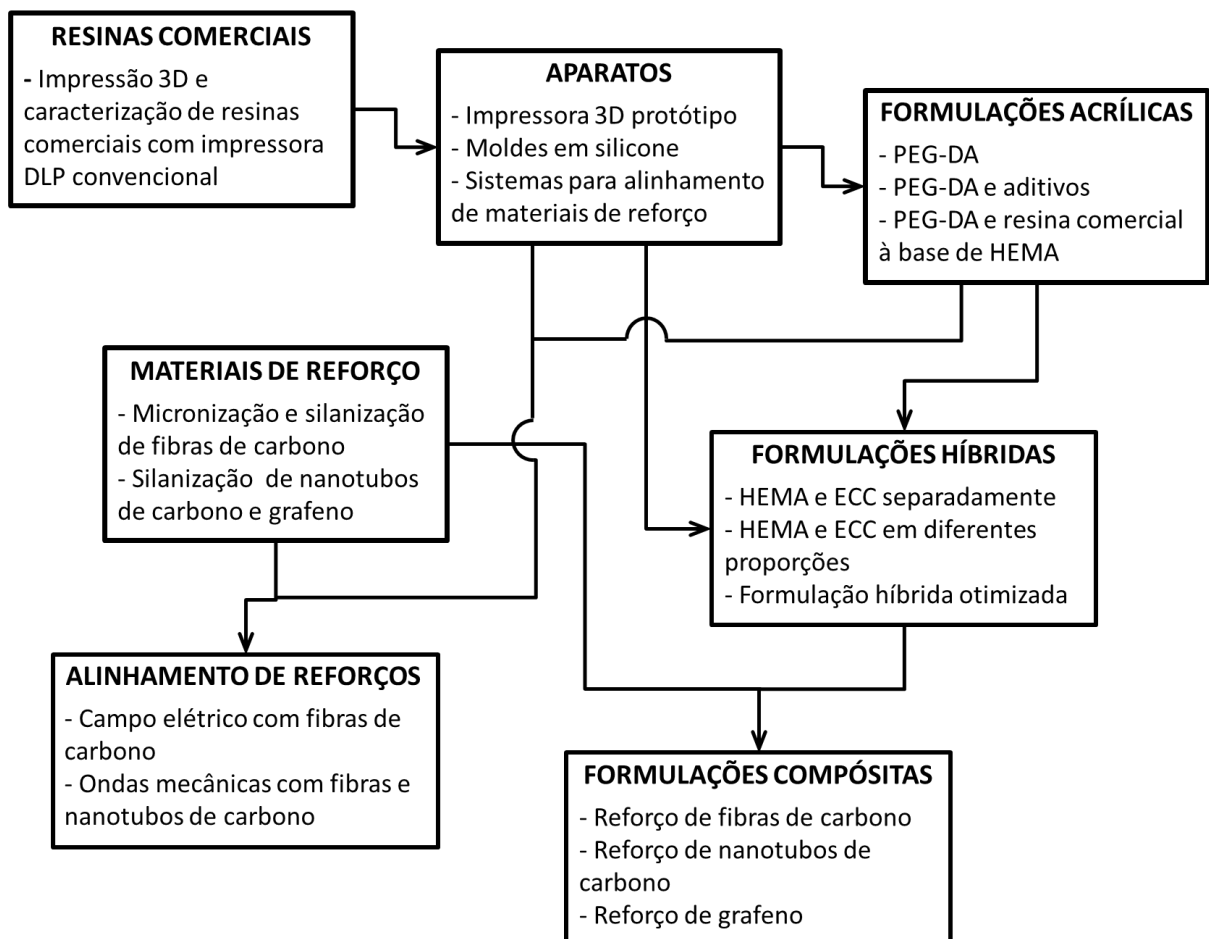
polianilina. O processo utilizou ácido sulfúrico em uma primeira etapa, e posteriormente ataque das fibras com 3-aminopropil-triethoxissilano ($C_9H_{23}NO_3Si$).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a comprovação da veracidade da hipótese colocada, foi feita a seleção e processamento de resinas acrílicas, epoxídicas e híbridas; e agentes de reforço à base de carbono, para formulações compósitas. Para a manufatura aditiva foi projetada e fabricada uma máquina e dispositivos específicos, bem como foram utilizadas impressoras comerciais. Os corpos de prova foram avaliados mecanicamente.

A Figura 30 apresenta, esquematicamente, a sequência de etapas referentes às atividades práticas desenvolvidas no presente trabalho.

Figura 30 – Fluxograma das atividades práticas.



Fonte: Autor.

Inicialmente, foram caracterizados materiais impressos com cinco resinas de mercado, amplamente utilizadas para aplicações técnicas, tendo sido empregada uma impressora 3D comercial, tipo DLP (*Digital Light Processing*). Em seguida, foram confeccionados aparatos

aplicados no desenvolvimento do presente trabalho, como: uma impressora 3D protótipo para manufatura aditiva por fotopolimerização em cuba, (compartilhado com outros trabalhos do grupo de pesquisa); moldes diversos em silicone; e sistemas para alinhamento de materiais de reforço em resinas fotopolimerizáveis. Formulações acrílicas foram feitas, com monômeros/oligômeros de poli(etileno glicol) diacrilato (PEG-DA), o fotoiniciador óxido de bifenil (2,4,6-trimetilbenzoil) fosfina (BAPO), aditivos, e resina comercial à base de 2-hidroxietil metacrilato (HEMA).

Na etapa referente aos materiais de reforço, fibras de carbono foram processadas, por meio de corte e moagem, para a micronização das mesmas, (comprimento médio obtido de 300 µm). Essas fibras de carbono micrométricas, bem como, nanotubos de carbono e grafeno, foram funcionalizados, aplicando-se o agente químico 3-glicidiloxipropil trimetoxissilano (GLYMO), em processo chamado de silanização. Na etapa de alinhamento de reforços, foi testado campo elétrico para orientação das fibras de carbono, e ondas mecânicas, geradas por placas piezoelétricas, foram experimentadas para alinhar fibras e nanotubos de carbono.

Formulações híbridas foram feitas combinando monômeros/oligômeros acrílicos e epoxídicos, respectivamente, HEMA e 3,4-Epoxiciclohexilmetil 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato (ECC). Finalmente, formulações compósitas foram desenvolvidas, utilizando como matriz uma das resinas híbridas elaboradas. Os materiais de reforço utilizados nessa etapa foram as fibras de carbono micrométricas, nanotubos de carbono e grafeno funcionalizados anteriormente.

3.1 Resinas Comerciais

Partes dessa subseção foram publicadas como artigos de congresso (LOVO *et al.*, 2019b) e de revista científica (LOVO *et al.*, 2020).

Essa etapa inicial teve como objetivo a caracterização de materiais impressos com resinas comerciais, utilizadas globalmente, de modo a detectar tendências de insumos considerados de alto desempenho, e estabelecer base de comparação/metras, para as propriedades mecânicas dos materiais a serem formulados, em etapas subsequentes do presente trabalho. Nesse sentido, foram selecionadas cinco matérias-primas, para manufatura aditiva por fotopolimerização em cuba, amplamente utilizadas em aplicações técnicas; e foi utilizada uma impressora 3D por DLP, de mercado, modelo Hunter (FlashForge®). A Tabela 4 apresenta as cinco resinas utilizadas nessa etapa, com as respectivas numerações usadas para referência.

Tabela 4 – Matérias-primas comerciais

Resina	Nome	Fabricante
1	LS600	EnvisionTEC
2	Hybrid	Smart Dent
3	Modelo	Smart Dent
4	FH1100	FlashForge
5	DM-400	Makertech Labs

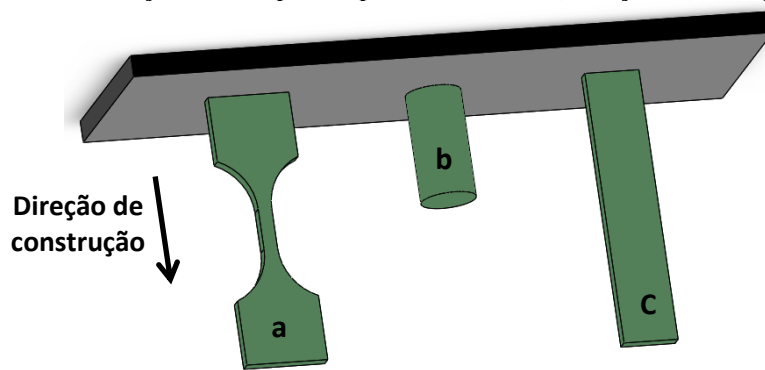
Fonte: Adaptado de artigo gerado desta tese (LOVO *et al.*, 2020).

Segundo os catálogos dos fabricantes, as matérias-primas fotopolimerizáveis selecionadas, têm viscosidades menor ou igual a 550 mPa.s a 25°C, sendo adequadas ao uso em impressoras *bottom-up*, além disso, elas têm comprimentos de onda de trabalho ideal de aproximadamente 400 nm. Destaca-se também, a notável capacidade de impressão de detalhes das resinas escolhidas.

A impressora 3D por DLP empregada, tem configuração *bottom-up*, fonte de luz LED de 405 nm, com cuba de impressão de 120 mm x 67,5 mm x 150 mm, resolução de 12,5 µm no eixo Z (altura da camada) e 62,5 µm nos eixos X e Y. A opção pelo uso de um equipamento *bottom-up* foi justificada pela menor quantidade de material necessária para o processo de fabricação, (a impressora trabalha mesmo sem a cuba estar cheia), e menor tempo médio de impressão, em relação às máquinas *top-down* (LOVO *et al.*, 2020; GIBSON *et al.*, 2021).

Corpos de prova foram impressos com as cinco resinas comerciais, tendo sido utilizado espessura de camada de 50 µm. Os parâmetros para os ensaios de tração, compressão e flexão seguiram, respectivamente, as normas ASTM D638, ASTM D695 e ASTM D790. Dessa forma, os corpos de prova de tração tinham uma largura da seção reduzida de 3,2 mm e uma espessura de 3,2 mm. Nos ensaios de compressão foram utilizados cilindros com altura de 25,4 mm e diâmetro de 12,7 mm. Os espécimes de flexão tinham 3,2 mm de espessura, 12,7 mm de largura e 64 mm de comprimento. A direção de construção das peças, indicada na Figura 31, foi escolhida de forma que a tensão máxima durante o teste ocorresse perpendicularmente às camadas de impressão, representando assim a condição mais crítica para cada teste mecânico.

Figura 31 – Direção de construção dos corpos de prova verticais. a) Tração. b) Compressão. c) Flexão



Fonte: Adaptado de artigo gerado desta tese (LOVO *et al.*, 2019b).

Para os testes mecânicos, foi utilizada uma máquina universal de ensaios (Bionix, MTS®), com célula de carga de 15 kN. Os ensaios de flexão empregaram um dispositivo a três pontos, com um *span* de 40 mm. Os ensaios de tração foram realizados a 1,0 mm/min, enquanto os ensaios de compressão e flexão a 1,5 mm/min. Os testes mecânicos foram feitos em temperatura ambiente de 20°C.

Para verificar a presença de aditivos inorgânicos, nas cinco matérias-primas comerciais, fragmentos de corpos impressos foram queimados, em forno elétrico (Blue M, Lindberg®), a 550°C por 120 minutos, com taxa de aquecimento de 5°C/min. Para cada resina, os fragmentos e seu material remanescente da queima foram pesados em uma balança analítica, (AUW220D, Shimadzu®), com resolução de 0,01 mg. Para verificar semelhanças entre os aditivos inorgânicos, e calcular sua porcentagem volumétrica nas resinas, o material queimado foi analisado em um espectrômetro de fluorescência de raios X (EDX 720HS, Shimadzu®), sob atmosfera de vácuo com abertura do colimador de 5 mm. Foi investigada a presença de elementos químicos de massa atômica maiores que 20 u.

3.2 Aparatos

Partes dessa subseção foram publicadas como artigos de congresso (LOVO *et al.*, 2021a; LOVO *et al.*, 2021b).

- Impressora 3D protótipo:

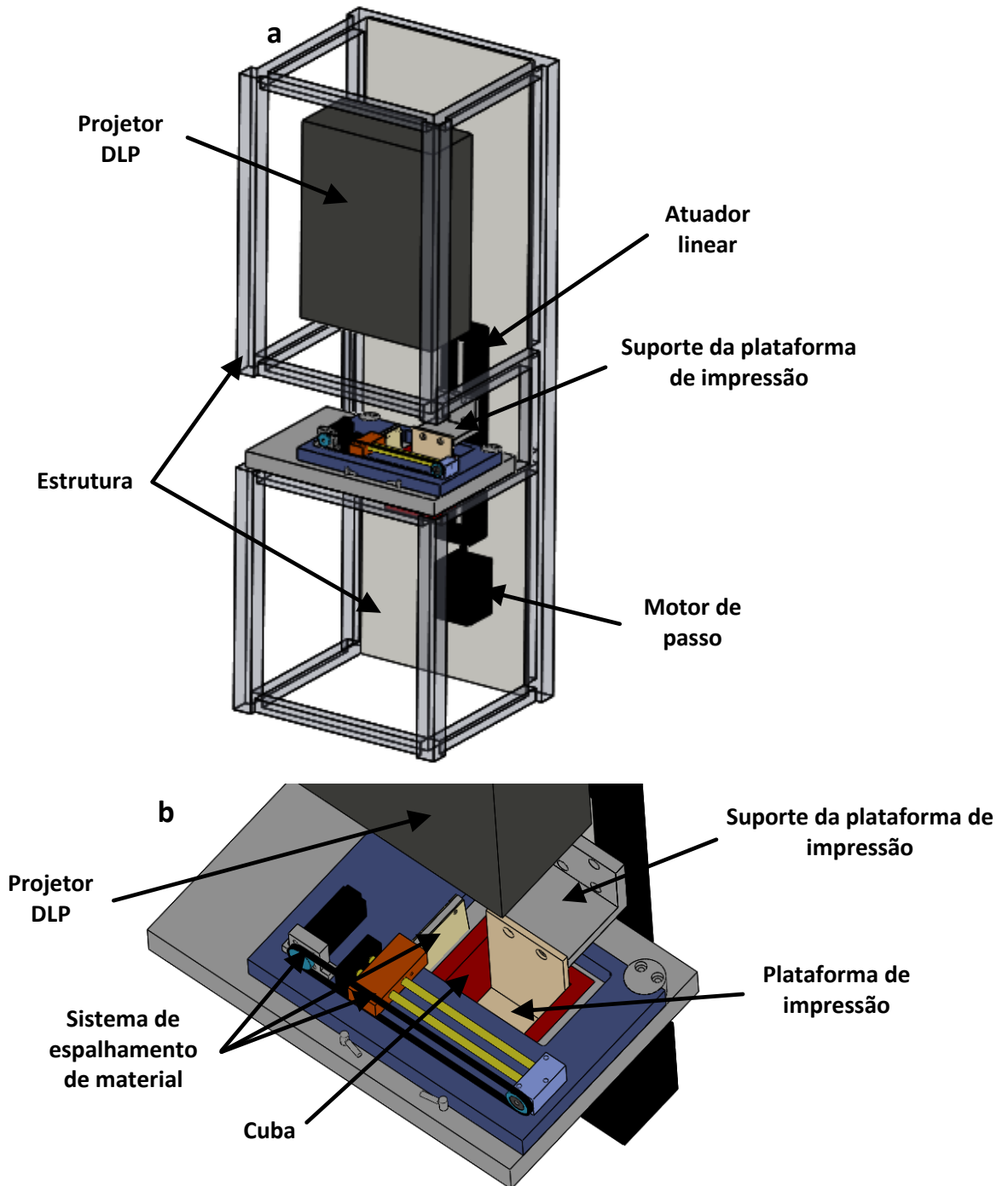
Foi realizado o desenvolvimento, montagem e calibração de um equipamento protótipo para manufatura aditiva por fotopolimerização em cuba. A concepção e projeto da impressora ocorreram em cooperação com outros trabalhos do grupo de pesquisa, e deu origem a artigos e patente, nos quais são apresentados os detalhes do projeto da máquina e

seus subconjuntos (CAMARGO *et al.*, 2021a; LOVO *et al.*, 2021a; CAMARGO *et al.*, 2021b).

O equipamento de AM foi montado na configuração *top-down*, com objetivo de possibilitar um melhor monitoramento da superfície de impressão, (em comparação com a configuração *bottom-up*), e por essa configuração possibilitar o uso de uma gama maior de matérias-primas, com diferentes viscosidades e comportamentos reológicos. Ainda, por ser *top-down*, a impressora facilita a adaptação de acessórios, como espalhadores/niveladores de resina, e sistemas para alinhamento de materiais de reforços, durante a impressão com matérias-primas compósitas.

A Figura 32 traz um esboço, em CAD, da montagem do equipamento protótipo de manufatura aditiva por fotopolimerização em cuba. São apresentados na sequência, um esboço computacional da montagem completa (Figura 32 a), e da região de impressão do equipamento (Figura 32 b).

Figura 32– Esboço 3D da impressora. a) Equipamento completo. b) Região de impressão



Fonte: Autor.

Após a montagem do equipamento protótipo foram feitos testes e verificações na impressora 3D protótipo construída.

Foi realizada uma espectrorradiometria, com equipamento modelo SPR 01 (Luzchem®), para se obter o espectro de incidência de luz, emitida pelo projetor DLP empregado, na superfície de impressão.

Para calibração da máquina foi utilizado a resina LS600 da fabricante Envisiontec®. Na fabricação das peças iniciais de validação, foi fixado a espessura de camada de 0,1 mm e foram testados diferentes tempos de exposição de luz por camada, de modo a se buscar o mínimo tempo necessário por camada.

Para uma verificação da qualidade geométrica, bem como a funcionalidade das peças, foram impressas engrenagens com módulo de 0,5 mm, diâmetro externo de 10,0 mm e espessura de 4,0 mm. Após algumas tentativas de impressão e ajustes finos na projeção de camadas, por meio do *software* de impressão, foram conseguidas engrenagens de geometria com precisão suficiente para transmissão de movimento em um redutor planetário modelo Series 38/1, da fabricante Faulhaber®.

Também foram impressas peças com altura próxima do limite do equipamento, para verificar a capacidade de fabricação com grande número de camadas. Para essa verificação foram impressos corpos de prova para tração, (conforme norma ASTM D638), com o comprimento das peças alinhado perpendicularmente ao plano de impressão, resultando em corpos impressos com aproximadamente 500 camadas de 0,1 mm cada.

- Moldes em silicone:

Foram confeccionados moldes em silicone para fabricação de corpos de prova para tração, compressão e flexão. O uso desses moldes possibilitou testes com quantidades reduzidas de resina, em relação aos volumes de materiais necessários para impressão 3D por fotopolimerização em cuba, e ensaios de validação demonstraram a correspondência entre as resistências das peças impressas e moldadas.

A matéria-prima, para os moldes, foi o silicone translúcido M 4644-40 A (Fillepoxi®). Foram utilizadas como modelos, peças impressas por DLP, seguindo as normas ASTM D638 (Tipo V), ASTM D695 e ASTM D790, respectivamente para os corpos de prova de tração, compressão e flexão.

Para se verificar a correspondência entre a resistência mecânica, de uma resina fotopolimerizada em camadas nos moldes confeccionados, e a mesma resina fotopolimerizada por camadas na impressora 3D protótipo, foram feitos testes com duas matérias-primas comerciais (LS 600, Envisiontec®, e Suen Ching, XRC®). Ensaios de tração, compressão e flexão, foram realizados com corpos impressos e com corpos fotopolimerizados com espessura de camada de aproximadamente 0,1 mm. Para os moldados, as camadas foram construídas com auxílio de uma pipeta de Pasteur, e a cura foi feita com um equipamento de fotopolimerização modelo 520 (Exakt ®). Foi utilizada a máquina universal de ensaios Bionix

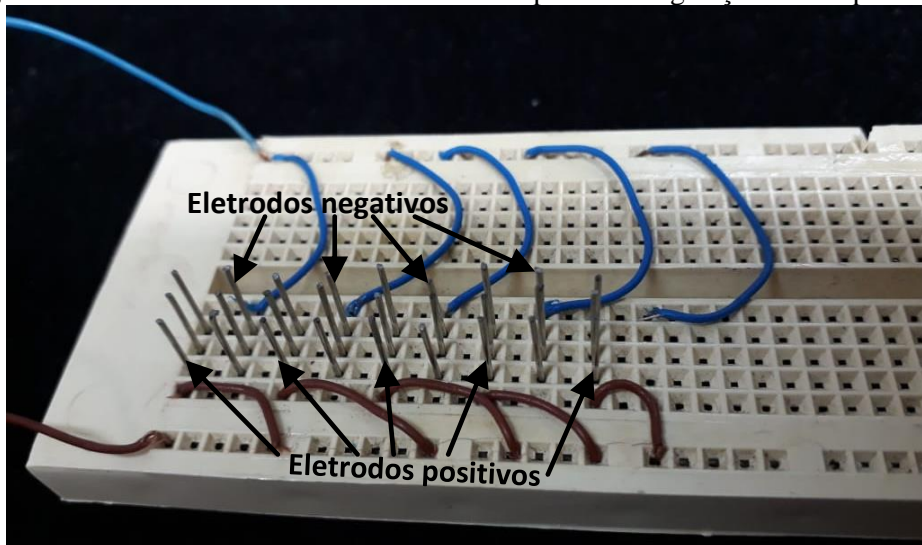
(MTS®), com velocidade de deformação total de 1,0 mm/s para os ensaios de tração, e 1,5 mm/min para os ensaios de compressão e de flexão, à temperatura constante de 25 °C.

- Sistemas para alinhamento de materiais de reforço:

Foram experimentados dois sistemas para o alinhamento dos materiais de reforço: por campo elétrico e por ondas acústicas.

Um aparato foi construído para testar o alinhamento, por campo elétrico, de fibras curtas de carbono em uma resina fotopolimerizável. Com base nos parâmetros utilizados por Ravindran *et al.* (2018), foi montado um circuito eletrônico, que fornece na saída uma tensão alternada (senoidal), de alta frequência, sendo aproximadamente 100 V e 5 kHz. A esse circuito foi conectado um conjunto de eletrodos, para serem introduzidos na resina com fibras de carbono, (em um molde de silicone), e promover o alinhamento dessas fibras. Os eletrodos foram posicionados de forma que a distância entre eles resultasse em um campo elétrico de 20 V/mm, e essa montagem é mostrada na Figura 33.

Figura 33 – Posicionamento dos eletrodos no dispositivo de geração de campo elétrico



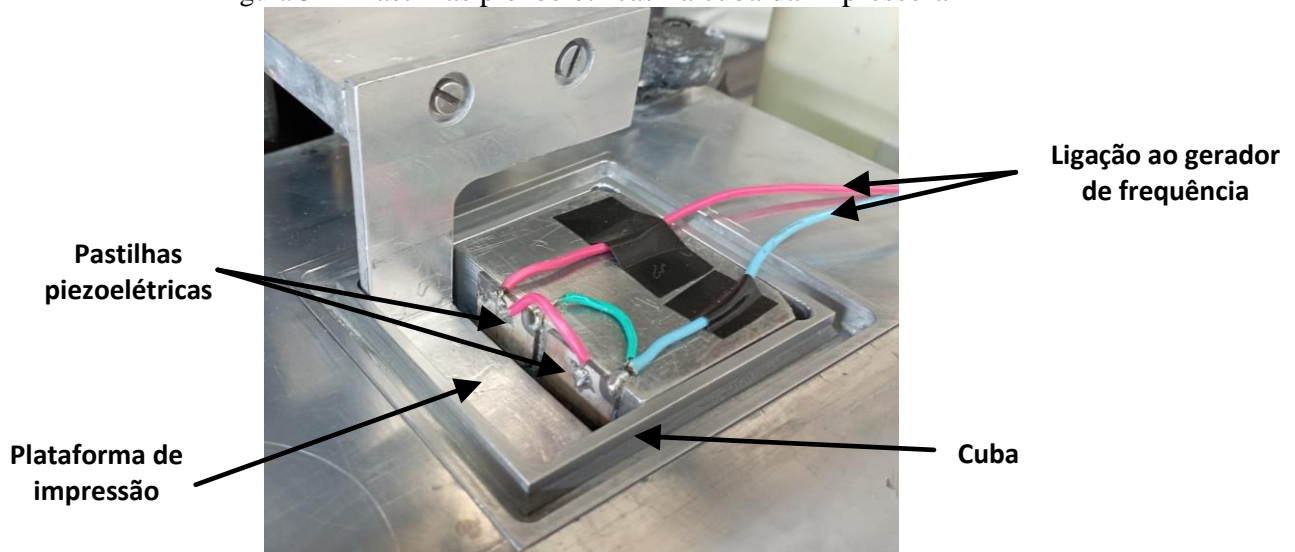
Fonte: Autor.

O segundo sistema testado para alinhamento de reforços, foi por ondas acústicas. Para tanto, foi montado um aparato na impressora 3D protótipo, para a geração de ondas acústicas estacionárias na superfície de impressão, promovendo o alinhamento de partículas nas regiões dos nós estacionários, perpendicularmente à direção de propagação das ondas.

Para gerar as ondas acústicas, tendo em vista os parâmetros empregados por Asif, Chansoria e Shirwaiker (2020), foi utilizado um circuito eletrônico que gera ondas senoidais

com amplitude de aproximadamente 35 V, e frequência de 1,7 MHz. O circuito aciona um par de pastilhas de material piezoelétrico (SM111, STEMINC®), o qual foi fixado no interior da cuba (em contato com a resina fotopolimerizável), produzindo a ondulação pretendida na superfície de impressão. As pastilhas piezoelétricas usadas têm as seguintes dimensões: 20,0 mm x 15,0 mm x 1,4 mm. Na Figura 34, é apresentado o par de pastilhas montadas na impressora 3D protótipo.

Figura 34 – Pastilhas piezoelétricas na cuba da impressora



Fonte: Autor.

3.3 Formulações acrílicas

Partes dessa subseção foram publicadas como artigo de congresso (LOVO *et al.*, 2021a).

As primeiras formulações acrílicas foram elaboradas apenas com um tipo de monômero e um fotoiniciador. Foi utilizado monômeros/oligômeros de poli(etileno glicol) diacrilato (PEG-DA), de massa molar 575 g/mol, e o fotoiniciador óxido de bifenil (2,4,6-trimetilbenzoi) fosfina (BAPO), ambos componentes fornecidos pela Sigma-Aldrich®. A seleção do fotoiniciador foi feita com base no resultado da espectrorradiometria realizada previamente com o projetor de luz, e os espectros de absorvância dos fotoiniciadores viáveis para execução das atividades propostas. Foram testadas cinco diferentes proporções mássicas entre monômero e fotoiniciador, a fim de se verificar a influência dessa proporção na resistência mecânica da resina fotopolimerizada. Foram preparadas resinas com as seguintes

porcentagens de fotoiniciador em relação à massa total da formulação: 0,1%, 0,5%, 1,0%, 2,0% e 3,0%. As misturas foram mantidas sob agitação magnética por 12 horas.

As formulações foram colocadas nos moldes de silicone, para confecção de corpos de prova de flexão, e a cura feita no dispositivo de fotopolimerização (Exakt®), por 12 h. Após a fotopolimerização, as peças foram ensaiadas na máquina universal Bionix (MTS®), com velocidade de deformação total de 1,5 mm/s e *span* de 40 mm.

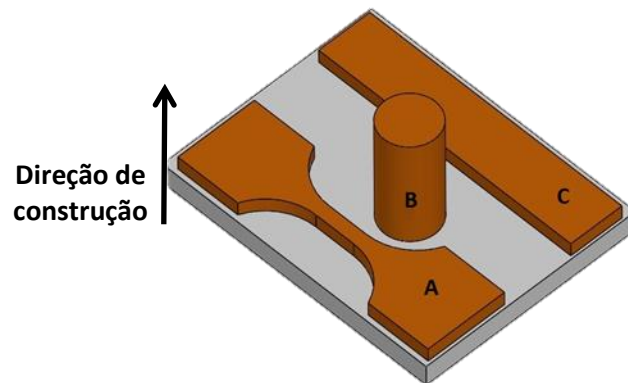
Com o objetivo de ganhos na resistência à flexão, formulações de resina utilizando PEG-DA como monômero fotopolimerizável receberam componentes adicionais. Para esses testes, foram preparados corpos de prova de flexão com PEG-DA, 2%*m/m* de fotoiniciador e 10%*m/m* de diferentes aditivos. Os aditivos usados foram: Óleo de rícino, polimetilmetacrilato (PMMA) e carbonato de cálcio (CaCO₃). As composições foram feitas utilizando o agitador horizontal plano HS 501 Digital (IKA®), com órbita de 30 mm, frequência de 120 RPM e tempo de mistura de 24 h. Os corpos foram curados no banho UV por 12 h e ensaiados na máquina MTS, com velocidade de ensaio de 1,5 mm/s.

Ainda na etapa referente às formulações acrílicas, tendo em vista ganhos de resistência mecânica, foram propostas resinas fotopolimerizáveis, combinando dois tipos de monômeros acrílicos. Para tais formulações, foi utilizado o PEG-DA (com 2%*m/m* do fotoiniciador BAPO), e uma resina acrílica fotopolimerizável comercial, à base de 2-hidroxietil metacrilato (HEMA), fornecida pela Kulzer®. Misturas com 0%, 10%, 20%, 25%, 30%, 50%, 75% e 100% em massa de PEG-DA foram preparadas, empregando-se o agitador horizontal plano, com órbita de 30 mm, frequência de 120 RPM e tempo de mistura de 24 h. Para cada uma das composições, foram feitos corpos de prova para ensaio de flexão. As misturas foram colocadas nos moldes de silicone e a curadas no dispositivo de banho UV por 12 h, e então, as peças foram ensaiadas na máquina universal, com 1,5 mm/s de velocidade de teste.

Então, considerando os resultados obtidos previamente, foi preparada uma resina com 80,0 %*m/m* de resina comercial à base de HEMA, 19,6 %*m/m* de PEG-DA, e 0,4 %*m/m* de BAPO. Foi verificada a resistência de tal formulação, quando impressa por fotopolimerização, em tração, compressão e flexão.

Para confecção dos espécimens a serem ensaiados foi utilizada a impressora 3D protótipo, tendo sido adotado a espessura de camada de 0,1 mm. Os corpos de prova e parâmetros dos testes seguiram as normas ASTM D638 (Tipo V), ASTM D695 e ASTM D790. A direção de construção das peças, conforme esquema ilustrado na Figura 35, foi escolhida de modo que os esforços durante os ensaios ocorressem nas direções de maior resistência do material.

Figura 35 – Direção de construção dos corpos de prova horizontais. a) Tração. b) Compressão. c) Flexão



Fonte: Adaptado de artigo gerado desta tese (LOVO *et al.*, 2021a).

Nos testes de resistência mecânica, foi utilizada a máquina universal Bionix (MTS®), se manteve a temperatura constante de 25 °C, e os ensaios de flexão empregaram o dispositivo de flexão a três pontos com *span* de 40 mm. As velocidades de deformação total foram de 1,25 mm/s em tração, e 1,75 mm/min em compressão e flexão.

3.4 Materiais de reforço

Foram escolhidos, para serem utilizados como reforços de resinas fotopolimerizáveis, três tipos de materiais: fibras de carbono, nanotubos de carbono e grafeno.

Fibras de carbono, amplamente usadas em áreas como automobilística e aeroespacial, devido à alta resistência mecânica e à baixa massa específica (SHOUKROUN *et al.*, 2022; MONTAGNA *et al.*, 2022), no presente trabalho, foram empregadas na forma de fibras curtas, com comprimentos micrométricos. Nanotubos de carbono e grafeno, também foram utilizados como reforços, especialmente por serem reportados na literatura moderna como materiais ainda mais resistentes que as fibras de carbono (ZHAN *et al.*, 2022; TANG *et al.*, 2022), e por terem dimensões que propiciam a propagação da luz, durante o processo de AM por fotopolimerização (ARMENTIA *et al.*, 2022).

- Fibras de carbono:

Para a produção das fibras micrométricas, filamentos de carbono comerciais Torayca T300 (Toray®), de diâmetro de 8 µm e densidade de 1,76 g/cm³, foram cortados manualmente em feixes com aproximadamente 1 mm de comprimento. Os feixes foram processados, em lotes de 1,0 g, em moinho de bolas por uma hora, de modo a se obter fibras de carbono com

comprimento médio aproximado de 300 μm . Para a moagem (úmida), foram utilizados jarros de nylon, com volume útil total de 100 ml, esferas de alumina com 5 mm de diâmetro e água destilada. A verificação dos tamanhos médios de fibras, após a moagem de cada lote, foi feita com microscópio óptico e escala padrão.

Em seguida, foi realizado o processo de funcionalização (silanização), com parte das fibras micrométricas de carbono produzidas. Tal processo se deu em duas etapas, baseado no procedimento proposto por Hoepfner e Pezzin (2016), com adaptações para o tipo do material a ser silanizado.

Na primeira etapa da funcionalização (etapa de oxidação), 1,0 g de fibras micrométricas de carbono foi adicionado a 100 ml de uma solução ácida (70% v/v de H_2SO_4 e 30% v/v de HNO_3), e o sistema foi mantido sob agitação magnética, em temperatura ambiente, por 12 horas, e então, as fibras foram lavadas, repetidas vezes, com água destilada, (com filtragem a vácuo e filtro cerâmico), até se atingir um pH próximo de 7,0; na sequência, o material foi seco em estufa, a 80°C por 24 horas. Na segunda etapa da funcionalização, 1,0 g das fibras oxidadas foi adicionado a 100 ml de acetona, e a mistura mantida em banho ultrassônico, por 60 minutos, a 50°C. Foi adicionado 1,0 ml do agente silano 3-Glicidiloxipropil-trimetoxissilano (GLYMO), à mistura, e o sistema foi mantido sob agitação magnética, em temperatura ambiente, por 12 horas (Figura 36 a). Por fim, as fibras silanizadas foram lavadas com acetona para retirada do excesso de GLYMO, (com filtragem a vácuo e filtro cerâmico), e seco em estufa a vácuo, a 70°C por 24 horas (Figura 36 b).

Figura 36 – Funcionalização das fibras micrométricas de carbono. a) Agitação em solução de acetona e GLYMO. b) Lavagem com filtração



Fonte: Autor.

Para a verificação da efetividade da funcionalização, foi realizada uma espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), com um equipamento MB 102 (Bomem®), na região de 500 - 4000 cm^{-1} , e usando pastilhas de KBr. Foram analisadas fibras em três condições: sem modificações, oxidadas e silanizadas.

- Nanotubos de carbono:

Foram utilizados nanotubos de carbono de paredes múltiplas, conhecidos pela sigla em inglês MWCNTs (multi-walled carbon nanotubes), fornecidos pela Sigma-Aldrich®, com comprimento de 5 – 9 μm e diâmetro de 100 – 170 nm. Parte dos MWCNTs foi funcionalizada, (silanização com GLYMO), seguindo o procedimento em duas etapas de Hoepfner e Pezzin (2016).

Na primeira etapa da funcionalização, 1,0 g de MWCNTs foi adicionado a 250 ml de uma solução ácida (70% v/v de H_2SO_4 e 30% v/v de HNO_3), e o sistema agitado magneticamente por 12 horas; então, os nanotubos foram lavados, repetidas vezes, com água destilada, (com filtragem a vácuo e filtro cerâmico), até se atingir um pH próximo de 7,0.

Na segunda etapa da funcionalização, 1,0 g de MWCNTs oxidados foi adicionado a 250 ml de acetona, e a mistura mantida em banho ultrassônico, por 60 minutos, a 50°C. Foi adicionado 2,0 ml do agente silano 3-Glicidiloxipropil-trimetoxissilano (GLYMO), à mistura, e o sistema foi mantido sob agitação magnética, em temperatura ambiente, por 12 horas. Por fim, os nanotubos silanizados foram lavados com acetona para retirada do excesso de GLYMO, (com filtragem a vácuo e filtro cerâmico), e secos em estufa a vácuo, a 70°C por 24 horas.

Para verificar a silanização dos MWCNTs, foi feita espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), com pastilhas de KBr, no equipamento MB 102 (Bomem®), na região de 500 - 4000 cm^{-1} . Foram analisados nanotubos de carbono em três condições: sem modificações, oxidados e silanizados.

- Grafeno:

O grafeno utilizado é na forma de nanoplacas, com multicamadas, conhecido pela sigla em inglês MLG (multilayer graphene). O material, com em média 6 camadas, foi sintetizado, (por meio de esfoliação química de grafite natural), e fornecido pelo Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), na Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), no âmbito do projeto MGGrafeno.

As nanopartículas foram fornecidas em uma mistura com água, e uma pequena quantidade de um solvente orgânico, (não informado pelo MGGrafeno). Nesse sentido, foram realizadas análises termogravimétricas (TGA) da mistura, para verificar as porcentagens em massa de água, solvente orgânico e grafeno na amostra; bem como, para identificar a temperatura adequada de secagem do grafeno. A termogravimetria utilizou um equipamento Q55 (TA Instruments®), taxa de aquecimento de 5,0 °C/min, amostras de 5 mg e 7 mg, e variação da temperatura de 30°C até 800°C.

Com base nos resultados obtidos na TGA, o grafeno foi seco em estufa, a 370°C por 12 horas. Parte do MLG foi silanização com GLYMO, conforme Hoepfner e Pezzin (2016), seguindo o mesmo procedimento realizado com os MWCNTs.

Na funcionalização, 1,0 g de MLG foi adicionado a 250 ml de solução ácida (70% v/v de H₂SO₄ e 30% v/v de HNO₃), e o sistema agitado por 12 horas; então, o grafeno foi lavado, com água destilada, até se obter pH próximo de 7,0. Em seguida, 1,0 g de MLG oxidado foi adicionado a 250 ml de acetona, e a mistura mantida em banho ultrassônico, por 60 minutos, a 50°C. Foi adicionado à mistura 2,0 ml de GLYMO, e o sistema foi agitado por 12 horas à temperatura ambiente. Por fim, o MLG silanizado foi lavado com acetona, (com filtragem a vácuo e filtro cerâmico), e seco em estufa a vácuo, a 70°C por 24 horas.

Para verificar a funcionalização, grafeno sem modificações, oxidado e sinalizado, foram analisados por FTIR, região de 500 - 4000 cm⁻¹, com pastilhas de KBr, no espectrofotômetro MB 102 (Bomem®).

3.5 Alinhamento de reforços

Utilizando o aparato para alinhamento de reforços por campo elétrico, e moldes de silicone, testes introdutórios foram realizados para verificar a possibilidade de alinhamento de fibras curtas de carbono em uma resina fotopolimerizável.

Fibras de carbono Torayca (Toray®), de espessura de 8 µm e densidade de 1,76 g/cm³, foram cortadas em comprimento entre 0,1 e 0,5 mm. Os reforços foram adicionados a uma resina formulada com 80,0 %m/m de uma matéria-prima comercial à base de HEMA, (já com fotoiniciador, como fornecido pela Kelzer®), 19,6 %m/m de PEG-DA, e 0,4 %m/m de BAPO.

Uma formulação composta com apenas 0,05 %v/v de fibras de carbono dispersas na resina foi feita para uma primeira verificação, com auxílio de microscópio óptico, da

capacidade de alinhamento do material reforço na matriz, com o campo elétrico de 20 V/mm gerado pelo sistema montado. A força de campo foi aplicada durante 7 segundos.

Uma segunda formulação, com 0,5 %v/v de fibras dispersas na resina foi feita e colocada nos moldes de silicone para confecção de corpos para ensaio de flexão. Em cinco desses moldes, utilizando o aparato elétrico explicado previamente, foi aplicado campo elétrico de 20 V/mm durante 30 segundos, na tentativa de alinhar as fibras no sentido longitudinal dos corpos de prova de flexão. Em outros cinco corpos, não foram feitas ações para o alinhamento dos reforços em uma direção específica. A cura dos materiais se deu no dispositivo de fotopolimerização (Exakt®), por 12 h, e as peças foram ensaiadas na máquina universal Bionix (MTS®), com velocidade de teste de 1,5 mm/s e *span* de 40 mm.

Com o sistema para alinhamento de reforços por ondas acústicas, montado na impressora 3D protótipo, foram realizados testes para alinhamento com dois tipos de partículas funcionalizadas: fibras micronizadas e nanotubos de carbono.

As fibras de carbono usadas foram Torayca T300 (Toray®), com comprimento e espessura médios de, aproximadamente, 300 μm e 8 μm , respectivamente; os nanotubos de carbono utilizados foram fornecidos pela Sigma-Aldrich®, com comprimento e espessura médios de 7 μm e 140 nm, respectivamente. Para as duas formulações compósitas testadas, foi utilizado como matriz uma resina fotopolimérica híbrida, com 90 %m/m dos monômeros acrílicos e 10 %m/m dos monômeros epoxídicos.

Testes de impressão de uma camada, (aproximadamente 100 μm de espessura), com alinhamento de reforços por ultrassom, foram realizados tanto com o compósito reforçado com fibras de carbono (2 %v/v), quanto com o compósito reforçado com nanotubos de carbono (0,2 %v/v).

Também foi testada a impressão de corpos de prova para flexão (ASTM D790), com 2 %v/v de fibras, com alinhamento ultrassônico durante a formação das camadas.

3.6 Formulações híbridas

Partes dessa subseção foram publicadas como artigo de congresso (LOVO *et al.*, 2021b).

Em etapa prévia, foi demonstrada a correspondência das propriedades mecânicas entre os fotopolímeros moldados e impressos e, assim, a aplicabilidade do uso de moldes para o desenvolvimento de matérias-primas de AM por fotopolimerização em cuba. Desta forma, na

presente etapa, foram empregados moldes de silicone para confecção dos corpos de prova dos ensaios mecânicos (tração, compressão e flexão).

Monômeros acrílicos e epoxídicos foram utilizados para as formulações híbridas. Para simplificação das formulações, e melhor entendimento da contribuição de cada componente e da interação de um componente com os demais, optou-se por se utilizar apenas um tipo de monômero acrílico e um tipo de monômero epóxi nas resinas híbridas.

Foram usados monômeros acrílicos de 2-Hidroxyethyl metacrilato (HEMA), o fotoiniciador para acrílico óxido de bifenil (2,4,6-trimetilbenzoil) fosfina (BAPO), monômeros epóxi de 3,4-epoxiciclohexilmetil 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato (ECC), e sais de hexafluorofosfato de triarilsulfônio como fotoiniciador para epóxi, fornecido em mistura com 50% em carbonato de propileno (solução de THS). Os quatro componentes foram adquiridos da Sigma-Aldrich®. Cinco formulações foram propostas, com as composições conforme a Tabela 5.

Tabela 5 – Cinco formulações de resinas híbridas

Formulação	Composição (m/m%)
A	HEMA 98,0%; BAPO 2,0%
B	HEMA 73,5%; BAPO 1,5%; ECC 24,0%; solução de THS 1,0%
C	HEMA 49,0%; BAPO 1,0%; ECC 48,0%; solução de THS 2,0%
D	HEMA 24,5%; BAPO 0,5%; ECC 72,0%; solução de THS 3,0%
E	ECC 96,0%; solução de THS 4,0%

Fonte: Adaptado de artigo gerado desta tese (LOVO *et al.*, 2021b)

Na preparação dessas cinco resinas híbridas, cada composição foi misturada vigorosamente, com agitador magnético, por 24 horas, e em seguida colocada nos moldes de silicone.

Os corpos de prova, moldados com as formulações híbridas, foram curados por 12 h no dispositivo de fotopolimerização (520, Exakt®). Para os ensaios mecânicos, com a máquina universal (Bionix, MTS®), foram aplicadas velocidades de 1,25 mm/min para tração e 1,75 mm/min para compressão e flexão, com temperatura ambiente mantida em 25°C.

Com base nos resultados obtidos com as resinas A, B, C D e E, foi proposta uma nova formulação híbrida (F), detalhada na Tabela 6, de forma a se obter o fotopolímero resultante com cerca de 90 %m/m de acrilato, e 10 %m/m de epóxi. Os componentes foram misturados com um agitador magnético por 24 horas, vigorosamente.

Tabela 6 – Formulação híbrida refinada

Formulação	Composição (m/m%)
F	HEMA 88,2%; BAPO 1,8%; ECC 9,6%; solução de THS 0,4%

Fonte: Adaptado de artigo gerado desta tese (LOVO *et al.*, 2021b).

Corpos de prova de tração, compressão e flexão, com a formulação F, foram impressos por DLP, com uma impressora comercial modelo Photon Mono 2K (Anycubic®), com espessura de camada de 0,1 mm, e pós-curados por 6 horas com o dispositivo de fotopolimerização (520, Exakt®).

O material impresso foi testado mecanicamente com a máquina universal (Bionix, MTS®), à temperatura de 25 °C. Os ensaios de flexão empregaram o dispositivo a três pontos com *span* de 40 mm. As velocidades de deformação total foram de 1,25 mm/s em tração, e 1,75 mm/min em compressão e flexão.

A formulação F se mostrou a de maior resistência, dentre as composições híbridas propostas e testadas. Por conseguinte, a formulação F, doravante referida por “resina híbrida”, foi selecionada para realização de caracterizações adicionais, e para ser utilizada como matriz em formulações de compósitos fotopolimerizáveis para impressão 3D, na etapa subsequente.

Para analisar características da fotopolimerização da resina híbrida, foram realizadas espectroscopias para avaliar a absorvância da parte epoxídica e da parte acrílica, separadamente, bem como da mistura (resina híbrida), tendo sido utilizado um espectrofotômetro UV-2550 (Shimadzu®). No mesmo sentido, foram realizadas espectroscopias no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), das partes epoxídica e acrílica, separadamente, e da resina híbrida, com um equipamento Tensor 27 (Bruker®).

Adicionalmente, foram feitas espectrorradiometrias, com o equipamento SPR 01 (Luzchem®), para se obter o espectro de emissão de luz da impressora, Photon Mono 2K (Anycubic®), incidindo na superfície de impressão; e o espectro de emissão de luz da unidade de fotopolimerização 520 (Exakt®), incidindo na posição dos corpos de prova. Os resultados das espectrorradiometrias foram analisados em conjunto com as espectroscopias de absorvância da parte epoxídica, da parte acrílica, e da resina híbrida.

As espectroscopias de FTIR foram realizadas com os materiais em três condições: não polimerizados (líquidos); impressos (por DLP com a impressora Photon Mono 2K); e impressos e pós-curados por 6 horas (com a impressora Photon Mono 2K e unidade de fotopolimerização 520). Essas espectroscopias foram realizadas na região de 600 - 4000 cm⁻¹. Os espectros foram analisados e comparados, para a determinação do grau de conversão das

reações de fotopolimerização, (na impressão e na pós-cura), pelo monitoramento do desaparecimento dos picos de absorção referentes à dupla ligação do monômero acrílico (C=C), e ao grupo epóxi (C-O-C), na formação do polímero. O grau de conversão é expresso como uma porcentagem, representando a fração dos monômeros que reagiram na polimerização.

3.7 Formulações compósitas

Partes dessa subseção foram publicadas como artigo de congresso (LOVO *et al.*, 2023).

Utilizando como matriz a resina híbrida, e como reforço as fibras micrométricas de carbono, os nanotubos de carbono e o grafeno, descritos no item “3.4”, foram propostos, formulados e testados diferentes compósitos para manufatura aditiva por fotopolimerização.

- Compósitos de fibras de carbono:

Foram formulados compósitos, utilizando a resina híbrida como matriz, e 2,0 % v/v de fibras micrométricas de carbono (~300 μm). Foram testadas resinas com reforços funcionalizados e não funcionalizados, conforme detalhado na Tabela 7. A fração de fibras, na composição, foi definida tendo em vista resultados reportados na literatura (ASIF; CHANSORIA; SHIRWAIKER, 2020; SCHLOTTHAUER; NOLAN; MIDDENDORF, 2021).

Tabela 7 – Formulações compósitas com fibras de carbono micrométricas

Formulação	Reforço (v/v%)	Composição (m/m%)
FC2%	Fibras de carbono funcionalizadas 2,0%	Resina híbrida 96,8%; fibras de carbono silanizadas 3,2%
FC2%-NS	Fibras de carbono não funcionalizadas 2,0%	Resina híbrida 96,8%; fibras de carbono não silanizadas 3,2%

Fonte: Autor.

Na preparação das duas formulações, cada composição foi misturada vigorosamente, com agitador magnético por 24 horas.

Seguindo a norma ASTM D790, corpos de prova de flexão foram impressos com as duas formulações (FC2% e FC2%-NS), com 0,1 mm de espessura de camada, com a impressora Photon Mono 2K, e pós-cura de 6 horas com o dispositivo de fotopolimerização

(520, Exakt®). Os corpos de flexão foram ensaiados na máquina universal Bionix (MTS®), com velocidade de deformação total de 1,5 mm/s, *span* de 40 mm, e temperatura ambiente de 25 °C.

Para analisar a influência das fibras na fotopolimerização do compósito, (devido ao prejuízo à penetração de luz no material), foram realizadas espectroscopias de FTIR, com a formulação FC2%, em três condições: não polimerizada (líquida); impressa (impressora Photon Mono 2K); e impressa e pós-curada por 6 horas (dispositivo 520, Exakt®). Foi utilizado o equipamento Tensor 27 (Bruker®), na região de 600 - 4000 cm^{-1} . Os espectros foram analisados e comparados, em relação ao desaparecimento de picos de absorção, referentes à dupla ligação do monômero acrílico (C=C), e ao grupo epóxi (C-O-C). Os resultados, obtidos com o compósito FC2%, foram comparados aos obtidos com a resina híbrida (sem reforço).

Também, com microscópio eletrônico de varredura (MEV), foram realizadas observações em superfícies de fraturas (criogênicas) dos compósitos impressos com as formulações FC2% e FC2%-NS. Foi utilizado um equipamento modelo JSM 7200F (JEOL®). Para a preparação das amostras de microscopia, corpos impressos foram deixados por 5 minutos em nitrogênio líquido, e então fragmentados, com auxílio de alicates de ponta longa, gerando as superfícies de fratura criogênicas à serem observadas.

Com base nas resistências à flexão das formulações FC2% e FC2%-NS, e tendo em vista os resultados de fotopolimerização da FC2%, para os processos de impressão e pós-cura adotados, não foi dada continuidade nas atividades, de formulações e testes, com compósitos utilizando as fibras micrométricas de carbono como material de reforço. Por outro lado, foi dado foco no desenvolvimento de compósitos, com os reforços nanométricos de carbono, (nanotubos e grafeno).

- Compósitos de nanotubos de carbono:

Foram formulados compósitos, utilizando a resina híbrida como matriz; e, 0,05 %v/v, 0,1 %v/v e 0,2 %v/v de nanotubos de carbono como reforços. Foram testadas formulações com reforços funcionalizados e não funcionalizados, conforme detalhado na Tabela 8. As frações de nanotubos nas composições foram definidas com base em quantidades citadas na literatura (CORTÉS *et al.*, 2021; LIM *et al.*, 2022). As composições foram misturadas vigorosamente, com agitador magnético por 24 horas.

Tabela 8 – Formulações compósitas com nanotubos de carbono

Formulação	Reforço (v/v%)	Composição (m/m%)
NT0,05%	Nanotubos de carbono funcionalizados 0,05%	Resina híbrida 99,9%; nanotubos de carbono silanizadas 0,1%
NT0,1%	Nanotubos de carbono funcionalizados 0,1%	Resina híbrida 99,8%; nanotubos de carbono silanizadas 0,2%
NT0,1%-NS	Nanotubos de carbono não funcionalizados 0,1%	Resina híbrida 99,8%; nanotubos de carbono não silanizadas 0,2%
NT0,2%	Nanotubos de carbono funcionalizados 0,2%	Resina híbrida 99,6%; nanotubos de carbono silanizadas 0,4%

Fonte: Autor.

Com as formulações NT0,05%, NT0,1% e NT0,2%, foram fabricados e ensaiados corpos de prova de flexão, (ASTM D790, *span* de 40 mm). Foi utilizada a impressora 3D (Photon Mono 2K, Anycubic®), com 0,1 mm de espessura de camada, e pós-cura de 6 horas (520, Exakt®). A máquina universal, (Bionix, MTS®), foi utilizada para os ensaios, com velocidade de deslocamento do atuador de 1,5 mm/s, à temperatura ambiente de 25 °C. Tendo a formulação NT0,1% atingido a maior resistência à flexão, dentre os três compósitos (NT0,05%, NT0,1% e NT0,2%), e para a verificação do efeito da silanização na resistência mecânica do compósito, foi preparada uma formulação com 0,1 %v/v de nanotubos de carbono não silanizados (NT0,1%-NS). O material, com reforços não funcionalizados, foi preparado, impresso, pós-curado e ensaiado para flexão, do mesmo modo que as três composições prévias.

A formulação NT0,1%, (de maior resistência à flexão, dentre os materiais reforçados com nanotubos), foi testada também para tração e compressão.

Corpos de prova para ensaios de tração e compressão, (ASTM D638 e ASTM D695), foram impressos com 0,1 mm de espessura de camada, (Photon Mono 2K, Anycubic®), e pós-curados por 6h (520, Exakt®). Os espécimes foram ensaiados com a máquina universal (Bionix, MTS®), a 25°C, com velocidades de teste de 1,25 mm/s em tração, e 1,75 mm/min em compressão.

Para analisar a influência dos nanotubos de carbono na fotopolimerização do compósito, foram realizadas espectroscopias de FTIR, com as formulações NT0,05%, NT0,1% e NT0,2%, em três condições: não polimerizadas; impressas; e impressas e pós-curadas. Foi utilizado o equipamento Tensor 27 (Bruker®), na região de 600 - 4000 cm⁻¹. Os espectros foram analisados e comparados, em relação ao desaparecimento de picos de

absorção, referentes à dupla ligação do monômero acrílico (C=C), e ao grupo epóxi (C-O-C). Os resultados, obtidos com os compósitos reforçados com nanotubos de carbono, foram comparados aos obtidos com a resina híbrida (sem reforço).

Ainda, foram feitas, com MEV, observações microscópicas de superfícies de fratura frágil, (em nitrogênio líquido), para analisar materiais impressos com as formulações NT0,1% e NT0,1%-NS. Utilizou-se o equipamento modelo JSM 7200F (JEOL®).

- Compósitos de grafeno:

Com a resina híbrida como matriz, foram preparados compósitos com 0,05 %v/v, 0,1 %v/v, 0,2 %v/v e 0,3 %v/v de reforço, tendo em vista porcentagens apresentadas na literatura, para produção de compósitos em geral, reforçados com grafeno (SHEN; OYADIJI, 2020; KUMAR; SHARMA; DIXIT, 2021; ISLAM *et al.*, 2022). Grafeno com e sem funcionalização foi utilizado, e as formulações, detalhadas na Tabela 9, foram preparadas com agitação magnética intensa por 24h.

Tabela 9 – Formulações compósitas com grafeno

Formulação	Reforço (v/v%)	Composição (m/m%)
GF0,05%	Grafeno funcionalizado 0,05%	Resina híbrida 99,9%; grafeno silanizado 0,1%
GF0,1%	Grafeno funcionalizado 0,1%	Resina híbrida 99,8%; grafeno silanizado 0,2%
GF0,2%	Grafeno funcionalizado 0,2%	Resina híbrida 99,6%; grafeno silanizado 0,4%
GF0,2%-NS	Grafeno não funcionalizado 0,2%	Resina híbrida 99,6%; Grafeno não silanizado 0,4%
GF0,3%	Grafeno funcionalizado 0,3%	Resina híbrida 99,4%; grafeno silanizado 0,6%

Fonte: Autor.

Utilizando-se as formulações GF0,05% GF0,1%, GF0,2% e GF0,3% foram impressos e ensaiados corpos de prova de flexão, (ASTM D790, span de 40 mm). Foi adotado 0,1 mm de espessura de camada, com a impressora 3D (Photon Mono 2K, Anycubic®), e pós-cura de 6 horas (520, Exakt®). A máquina universal, (Bionix, MTS®), foi utilizada para os ensaios, com velocidade de teste de 1,5 mm/s, a 25 °C. Tendo a formulação GF0,2% atingido a maior resistência à flexão, dentre os quatro compósitos (GF0,05% GF0,1%, GF0,2% e GF0,3%), e

para a verificação do efeito da silanização na resistência mecânica do compósito, foi preparada uma formulação com 0,2 %v/v de grafeno não silanizado (GF0,2%-NS). O material, com reforços não funcionalizados, foi preparado, impresso, pós-curado e ensaiado para flexão, do mesmo modo que as quatro composições prévias.

A formulação GF0,2%, (de maior resistência à flexão, dentre os materiais reforçados com grafeno), foi testada também para tração e compressão.

Corpos de prova para ensaios de tração e compressão, (ASTM D638 e ASTM D695), foram impressos com 0,1 mm de espessura de camada, (Photon Mono 2K, Anycubic®), e pós-curados por 6h (520, Exakt®). Os espécimes foram ensaiados com a máquina universal (Bionix, MTS®), a 25°C, com velocidades de teste de 1,25 mm/s em tração, e 1,75 mm/min em compressão.

Para analisar a influência dos grafeno na fotopolimerização do compósito, foram realizadas espectroscopias de FTIR, com as formulações GF0,05%, GF0,1%, GF0,2% e GF0,3%, em três condições: não polimerizadas; impressas; e impressas e pós-curadas. Foi utilizado o equipamento Tensor 27 (Bruker®), na região de 600 - 4000 cm^{-1} . Os espectros foram analisados e comparados, em relação ao desaparecimento de picos de absorção, referentes à dupla ligação do monômero acrílico (C=C), e ao grupo epóxi (C-O-C). Os resultados, obtidos com os compósitos reforçados com grafeno, foram comparados aos obtidos com a resina híbrida (sem reforço).

Também, foram feitas observações microscópicas de superfícies de fratura frágil, (em nitrogênio líquido), para analisar materiais impressos com as formulações GF0,2% e GF0,2%-NS. Foi utilizado o MEV (JSM 7200F, JEOL®).

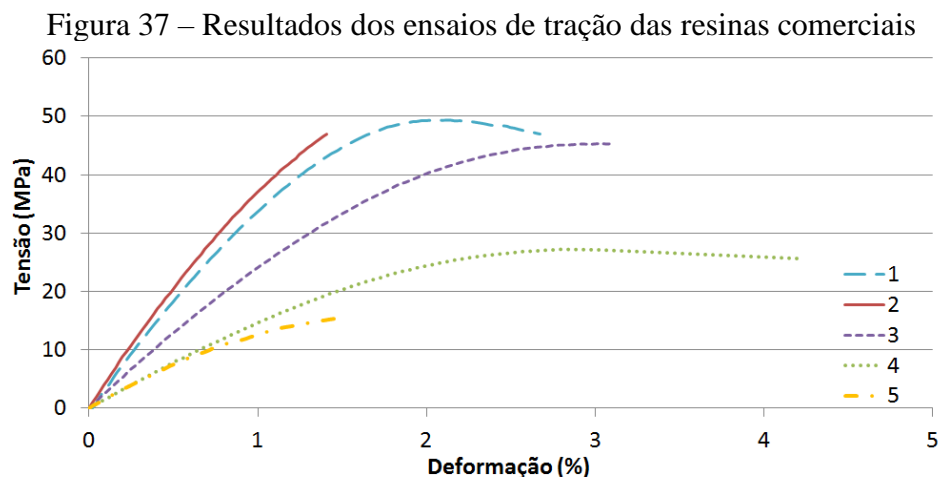
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Resinas Comerciais

Partes dessa subseção foram publicadas como artigos de congresso (LOVO *et al.*, 2019b) e de revista científica (LOVO *et al.*, 2020).

Os resultados obtidos com as cinco resinas de mercado selecionadas, e impressas por DLP com equipamento comercial (Hunter, FlashForge®), serviram de parâmetro/metapas, para as propriedades mecânicas dos novos materiais desenvolvidos.

Nos ensaios de tração, se constatou grande variação na resistência, módulo de elasticidade e alongamento máximo entre as resinas impressas, como se observa na Figura 37, a qual traz as curvas médias resultantes dos testes de tração.

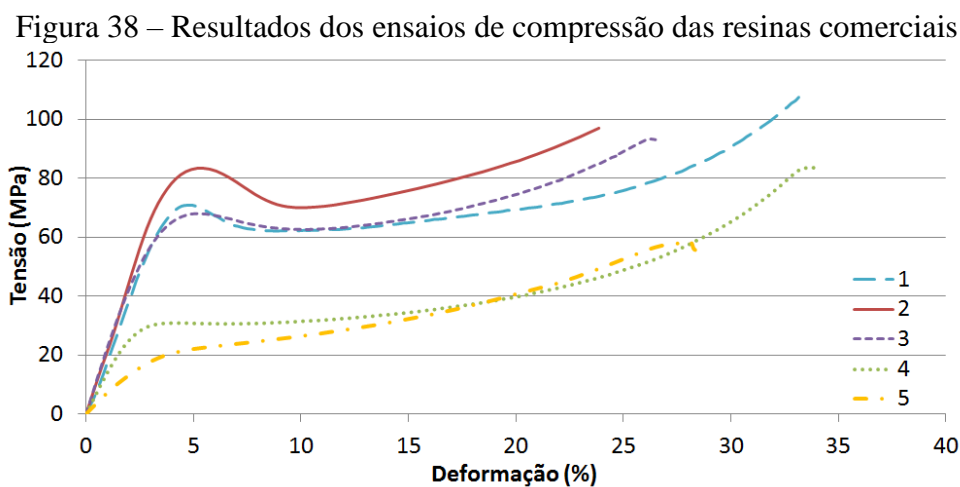


Fonte: Adaptado de artigo gerado desta tese (LOVO *et al.*, 2019b).

A resina 1 apresentou a maior resistência à tração, atingindo resistência máxima de 49 ± 3 MPa e módulo de elasticidade de 3,0 GPa, e a Resina 2 apresentou o maior módulo de elasticidade entre os materiais testados (3,2 GPa) e resistência à tração de 47 ± 4 MPa. Ainda, a Resina 3 atingiu 46 ± 4 MPa e 2,1 GPa de resistência à tração e módulo elástico, respectivamente. Tais valores são equivalentes à resistência à tração e ao módulo de elasticidade de polímeros considerados de alta resistência, fabricados por processos tradicionais de injeção de materiais (ASHBY, 2016; CHAUHAN; KÄRKI; VARIS, 2022), demonstrando a viabilidade da impressão 3D por fotopolimerização para a fabricação de polímeros de alto desempenho mecânico. Já as resinas 4 e 5 apresentaram resistências à tração de 27 ± 4 MPa e 16 ± 4 MPa, respectivamente, e módulo elástico de 1,2 GPa.

Ademais, os materiais impressos, com as cinco resinas de mercado testadas, tiveram um alongamento máximo abaixo de 5%, evidenciando um comportamento frágil, a ser considerado no uso desses materiais em projetos de elementos mecânicos em geral (SHIGLEY, 2015; SEPAHI *et al.*, 2021).

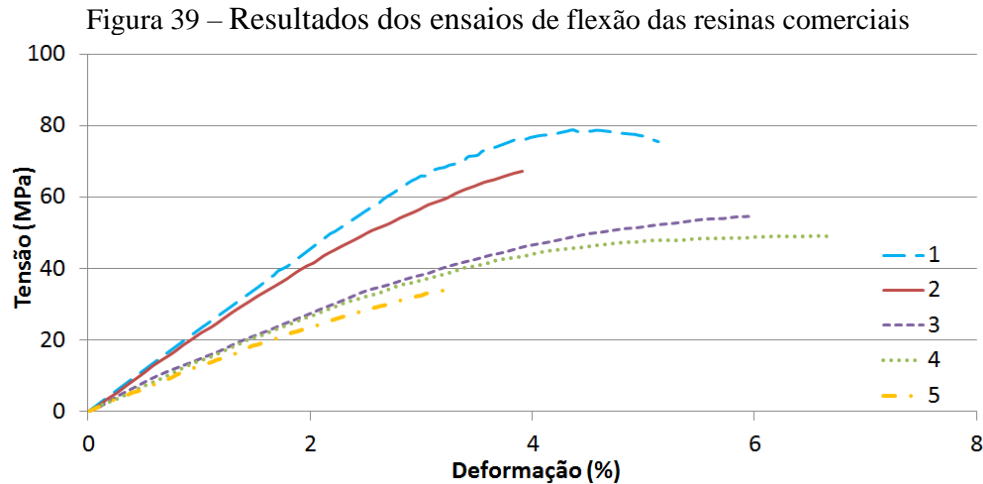
Os testes de compressão também indicaram variações significativas nas resistências das resinas testadas. Todavia, nestes testes, todas as resinas atingiram um alto grau de deformação (maior que 20%), antes da falha. A Figura 38 apresenta as curvas médias resultantes dos ensaios de compressão.



Fonte: Adaptado de artigo gerado desta tese (LOVO *et al.*, 2019b).

A resina 1 apresentou a maior resistência máxima à compressão (108 ± 5 MPa), enquanto a resina 2 atingiu a maior tensão de escoamento em compressão (84 ± 3 MPa). A resina 5 teve a menor rigidez, e também, menor resistência máxima (57 ± 4 MPa) e tensão de escoamento em compressão (19 ± 4 MPa). Além disso, foram observadas deformações plásticas conhecidas como “embarrilamento”, em todos os corpos de prova de compressão testados.

As curvas médias resultantes do teste de flexão, (Figura 39), indicam novamente uma ampla variação entre as resistências dos cinco materiais comerciais impressos.



Fonte: Adaptado de artigo gerado desta tese (LOVO *et al.*, 2019b).

A resina 1 apresentou a maior média de resistência máxima (79 ± 3 MPa) e deformação máxima de aproximadamente 5%. Embora a Resina 2 também tenha obtido uma alta resistência máxima, para um material polimérico (acima de 65 MPa), sua deformação máxima foi inferior a 4%. Por fim, a resina 5 apresentou a menor resistência à flexão média (33 ± 4 MPa), e deformação máxima em torno de 3,5%.

Os resultados dos ensaios de flexão seguiram a tendência e corroboraram os resultados dos ensaios mecânicos precedentes, pois na flexão ocorre uma combinação de tensões de tração e compressão na seção onde ocorre a falha da peça. A tabela 10 apresenta em resumo das propriedades aferidas nos ensaios mecânicos com materiais impressos com as matérias-primas comerciais.

Tabela 10 – Propriedades mecânicas dos materiais impressos com as resinas comerciais

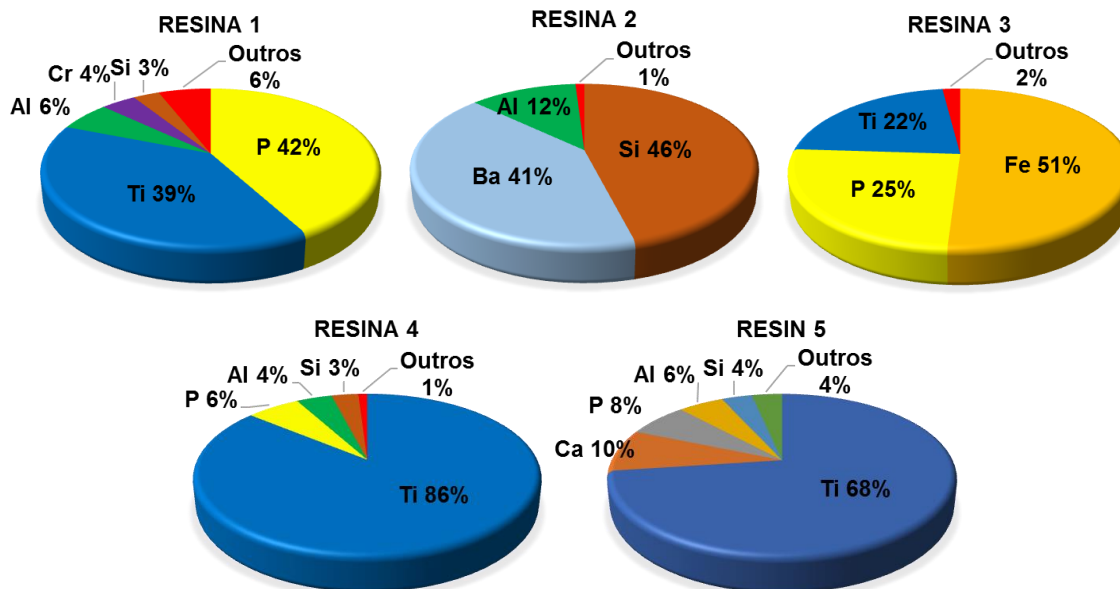
Resina	Resistência à tração (MPa)	Módulo elástico (GPa)	Resistência à compressão (MPa)	Resistência à flexão (MPa)
1	49 ± 3	3,0	108 ± 5	79 ± 3
2	47 ± 4	3,2	97 ± 4	67 ± 5
3	46 ± 4	2,1	93 ± 5	55 ± 5
4	27 ± 4	1,2	84 ± 4	49 ± 5
5	16 ± 4	1,2	57 ± 4	33 ± 4

Fonte: Adaptado de artigo gerado desta tese (LOVO *et al.*, 2020).

Na Figura 40, são exibidos os resultados da análise da composição química dos aditivos inorgânicos de cada uma das cinco resinas. Devido à grande diversidade de

composições químicas dos aditivos, não foi possível apontar relação entre os aditivos utilizados.

Figura 40 – Composição química dos aditivos inorgânicos



Fonte: Adaptado de artigo gerado desta tese (LOVO *et al.*, 2020).

Da quantidade de material remanescente após a queima e sua composição, obteve-se a seguinte carga de inorgânicos: 0,6 v/v% na Resina 1; 4,1 v/v% na Resina 2; 0,8 v/v% na Resina 3; 0,1 v/v% na Resina 4; e 0,2 v/v% na Resina 5. Embora a quantidade de carga inorgânica na Resina 2 seja notavelmente superior às demais resinas analisadas, a portagem em volume aferida, está dentro das quantidades de aditivos inorgânicos citadas na literatura, para reforçar fotopolímeros de base acrílica para impressão 3D (HAN *et al.*, 2018; Rashid *et al.*, 2021). Por outro lado, as Resinas 4 e 5 possuem um volume relativamente baixo de aditivos inorgânicos.

A resina com a maior fração volumétrica de aditivos inorgânicos, (resina 2), apresentou o maior módulo elástico, e a maior tensão de escoamento em compressão. Já as resinas com o menor percentual em volume de cargas inorgânicas, (resinas 4 e 5), apresentaram o menor módulo de elasticidade, e as menores resistências à tração, compressão e flexão.

No entanto, com as análises realizadas, não é possível estabelecer uma relação direta entre as propriedades mecânicas e uma alta fração volumétrica de inorgânicos. Pois, não apenas as cargas das resinas verificadas possuem composições químicas muito diferentes

entre si, mas também, outras características podem influenciar o comportamento mecânico, como morfologia, fases e funcionalização de aditivos inorgânicos.

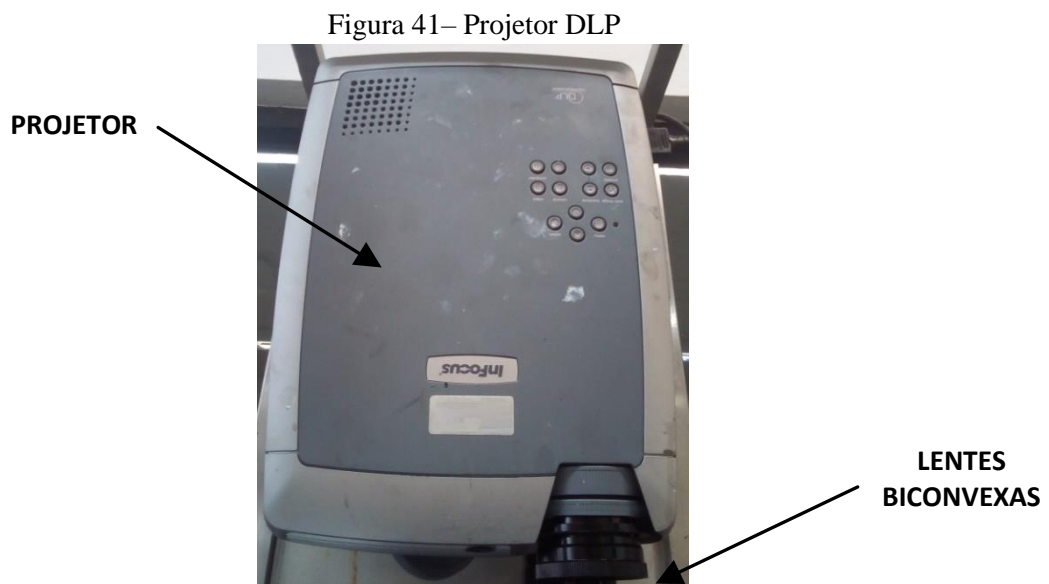
4.2 Aparatos

Partes dessa subseção foram publicadas como artigos de congresso (LOVO *et al.*, 2021a; LOVO *et al.*, 2021b).

- Impressora 3D protótipo:

A estrutura da máquina foi feita em aço inoxidável, tipo 304-L, com tubos de seções quadradas de 20 mm e 30 mm de lado, e espessura de parede de 2 mm. A união dos tubos foi feita por solda, conferindo adequada rigidez estrutural à impressora 3D.

Como fonte de energia luminosa para fotopolimerização, foi selecionado e empregado um projetor de luz por DLP, da marca Infocus, modelo X2. O projetor usa uma lâmpada de vapor de mercúrio do tipo *ultra-high-performance* (UHP) de 200 W de potência e 3000 horas de vida útil. Tal projetor tem uma resolução nativa de 800 x 600 pixels e resolução suportada de até 1080i, e é capaz de gerar imagens com brilho de até 1700 lumens. Para mais rapidez e maior alcance espectral na fotopolimerização, foi retirado o filtro UV do dispositivo de projeção de luz. Para diminuir a distância focal, e aumentar a concentração de luz na superfície de impressão, foram utilizadas lentes biconvexas posicionadas na saída de luz do projetor. A Figura 41 mostra o projetor utilizado na impressora construída.



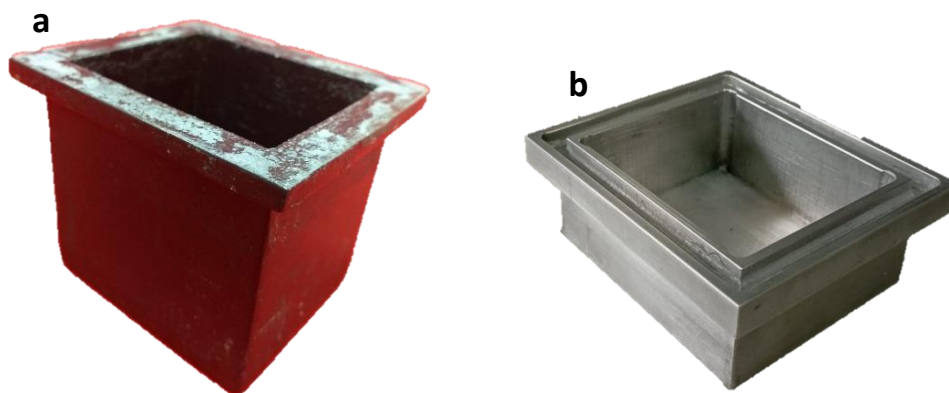
Fonte: Autor.

Para a movimentação da plataforma de impressão (deslocamento vertical), foi utilizado um atuador linear, com fuso de esferas recirculantes, da marca THK, modelo KR 33. Esse atuador de alta precisão tem comprimento útil de 200 mm e resolução de 0,020 mm, que viabiliza a impressora fabricar peças com espessura mínima de camada de 20 μm e altura máxima de 200 mm. No acionamento do sistema de movimentação da plataforma, foi usado um motor de passo, (NEMA 23), com 1,0 N.m de torque.

Duas plataformas de impressão foram fabricadas, em alumínio. A primeira, com área útil de 67 mm x 52 mm, e a segunda, com área útil de 21 mm x 52 mm, para trabalho com menores volumes amostrais de resina. A fixação da plataforma ao fuso, para movimentação vertical, foi por meio de parafusos, e a folga entre as bordas da superfície de impressão e as paredes da cuba permite o adequado fluxo de matéria-prima a cada movimentação da plataforma, durante o processo de AM.

Também foram confeccionadas duas opções de cuba. A primeira foi projetada com as seguintes dimensões internas: 69 mm (altura) x 72 mm x 60 mm. Tal item da máquina foi fabricado por AM por deposição de material fundido, empregando como matéria-prima o ABS modelo P430 (Stratasys®). Tal cuba recebeu uma infiltração de resina epóxi, preenchendo a porosidade resultante do processo de fabricação e impermeabilizando a peça. A segunda cuba foi fabricada em alumínio, para trabalho com volumes menores de matérias-primas, com as dimensões internas: 32 mm (altura) x 72 mm x 60 mm. A Figura 42 traz imagens das duas cubas fabricadas.

Figura 42 – Cubas da impressora 3D. a) Cubas em ABS. b) Cubas em alumínio



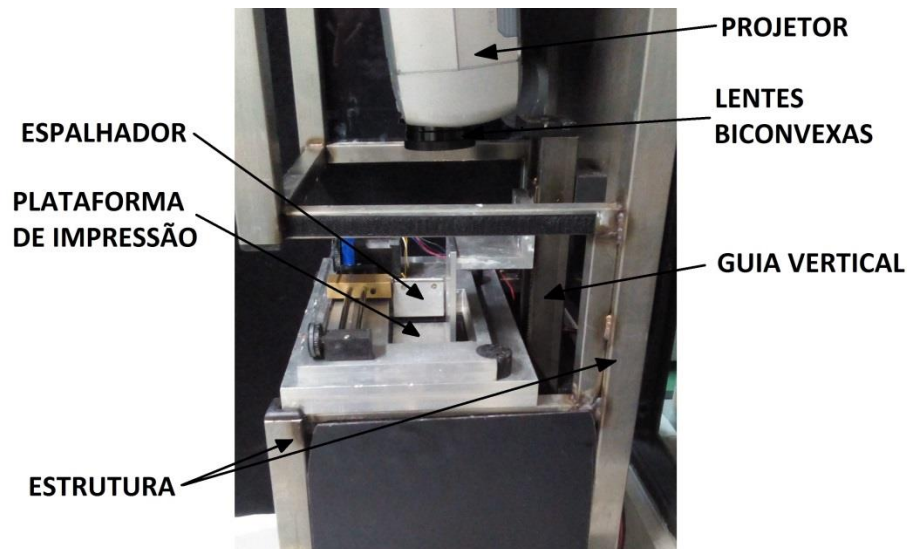
Fonte: Autor.

O protótipo para AM montado ainda conta com um sistema de espalhamento e de material na superfície de impressão. O sistema de espalhamento viabiliza o trabalho com

matérias-primas de alta viscosidade, como as resinas compostas com materiais de reforço, além de promover maior homogeneidade de camadas e qualidade do impresso. Também foram utilizadas placas acrílicas opacas para diminuir a incidência de luz externa na superfície de impressão.

A Figura 43 apresenta uma imagem do equipamento montado para AM por fotopolimerização em cuba.

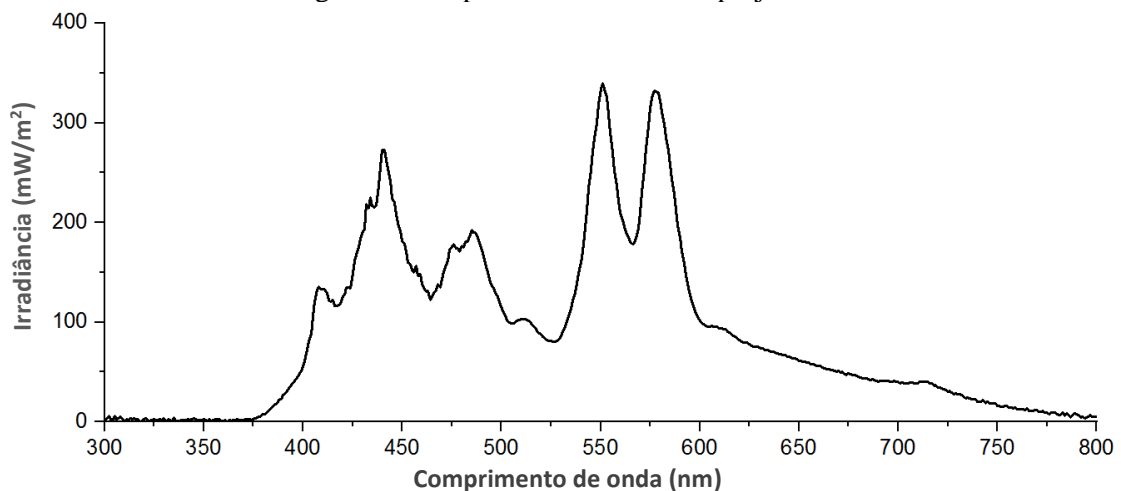
Figura 43 – Impressora 3D por fotopolimerização em cuba



Fonte: Adaptado de artigo gerado desta tese (LOVO *et al.*, 2021a).

Na Figura 44 é apresentado o espectro de emissão do projetor DLP empregado, incidindo na superfície de impressão do equipamento de AM protótipo.

Figura 44 – Espectro de emissão do projetor DLP



Fonte: Autor.

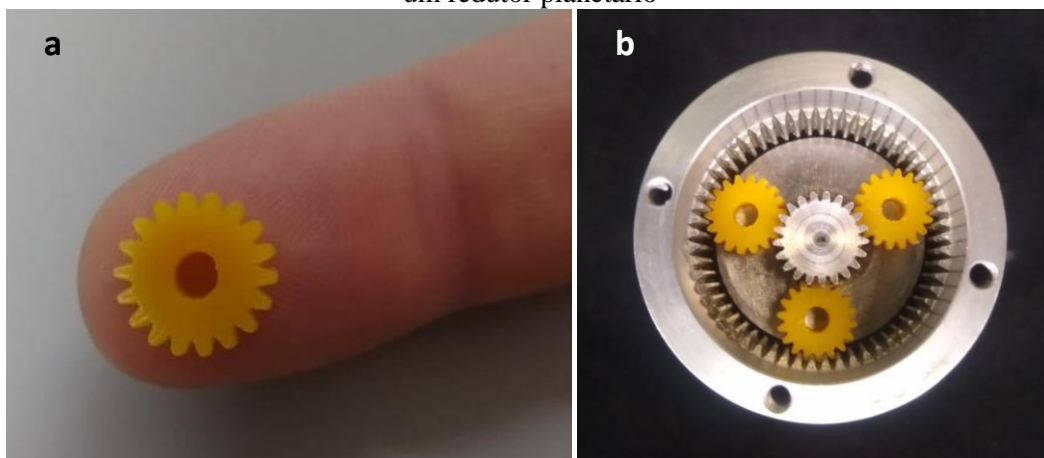
O espectro obtido, com a fonte de energia luminosa da impressora 3D protótipo, apresenta emissão significativa em toda faixa correspondente à luz visível (380 nm a 750 nm), e intensidade de radiação considerável entre 400 nm e 440 nm (na região do violeta). Com base nessa espectrometria, e nas opções viáveis para a pesquisa, o reagente óxido de bifenil (2,4,6-trimetilbenzoil) fosfina (BAPO), foi selecionado como o fotoiniciador a ser utilizado para a polimerização dos monômeros acrílicos.

Nas primeiras impressões realizadas com a máquina montada, foram verificadas distorções nos objetos impressos, devido a camada projetada ter dimensões cerca de 4% maior que a ideal. Para contornar essas distorções foi aplicado um fator de escala para o plano de impressão, por meio do próprio *Software* de impressão empregado, (Creation Workshop®).

Na calibração inicial da máquina com a resina LS600, foi verificado que o tempo de exposição ideal com o aparato empregado é de 5 s (0,1 mm de camada). A capacidade de reprodução de detalhes, como o perfil de dente de engrenagem, se mostrou adequada na impressão com o equipamento protótipo. As engrenagens impressas também se provaram úteis na transmissão de movimento, no redutor planetário, (Series 38/1, Faulhaber®), no qual foram montadas para validação.

A Figura 45 apresenta imagens de engrenagens impressas após a parametrização, e ajustes de distorções, nas projeções de camadas feitas por meio do software de impressão, bem como a montagem de tais peças no redutor para testes de capacidade de transmissão de movimento.

Figura 45 – Engrenagens impressas. a) Engrenagem na ponta do dedo. b) Engrenagens montadas em um redutor planetário



Fonte: Adaptado de artigo gerado desta tese (LOVO *et al.*, 2020).

Na impressão de peças com altura próxima do limite do equipamento, foi verificada a capacidade de fabricação com grande número de camadas e satisfatória reprodução de perfis geométricos na direção da altura do objeto. Na Figura 46 são mostrados corpos de prova de tração, gerados com mais de 500 camadas, e com o comprimento alinhado na direção perpendicular ao plano de impressão.

Figura 46 –Corpos de tração impressos alinhados na direção vertical



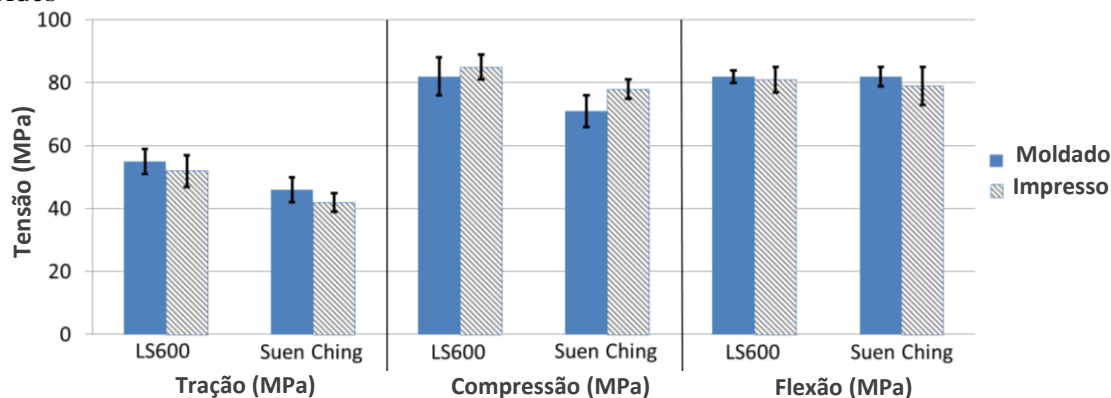
Fonte: Autor.

O equipamento de AM montado se provou eficaz na fabricação dos objetos requeridos. Também, se mostrou versátil para o uso de diferentes matérias-primas e adaptação de dispositivos acessórios, (para nivelamento de camada e alinhamento de partículas de reforço). Essa versatilidade foi possibilitada pela configuração *top-down*, adotada no projeto do equipamento.

- Moldes em silicone:

Os resultados obtidos nos ensaios de tração, compressão e flexão, tanto com as peças obtidas por fotopolimerização nos moldes de silicone, quanto das peças impressas com as mesmas resinas por fotopolimerização em cuba, foram compilados para comparação das resistências obtidas pelos dois métodos de fabricação. O gráfico comparativo é apresentado na Figura 47.

Figura 47 – Comparativo de resistências de peças impressas e fotopolimerizadas em moldes



Fonte: Adaptado de artigo gerado desta tese (LOVO *et al.*, 2021b).

Observando o gráfico da Figura 47, é possível verificar que nos ensaios de tração e compressão a diferença de resistência média entre peças impressas e peças moldadas, de mesmo material, não chegou a 5%. Ainda nos ensaios de tração e compressão, foi constatado uma tendência de maior resistência média nas peças impressas, provavelmente devido a maior facilidade de penetração da luz nas camadas de impressão do que na espessura total da peça polimerizada em moldes. Nos ensaios de flexão a diferença entre as resistências médias não atingiu 4%.

Diante do comparativo de resultados em tração, compressão e flexão, se observa uma satisfatória proximidade entre a resistência mecânica de uma resina fotopolimerizada nos moldes de silicone confeccionados, e a mesma resina fotopolimerizada por camadas na impressora 3D. Desse modo, o uso dos moldes é adequado para as atividades de formulação e caracterização de resinas para AM por fotopolimerização em cuba, possibilitando testes com maior economia de recursos, por utilizar quantidades de resina muito menores que as necessárias para preencher a cuba de impressora 3D.

4.3 Formulações acrílicas

Partes dessa subseção foram publicadas como artigo de congresso (LOVO *et al.*, 2021a).

As primeiras formulações acrílicas, (elaboradas com PEG-DA e BAPO, moldadas e pós-curadas no banho da Exakt®), foram ensaiadas em flexão a três pontos e os resultados, em resumo, são mostrados na Tabela 11, a seguir.

Tabela 11 – Ensaio de flexão de resinas acrílicas com apenas PEG-DA e BAPO

Porcentagem de fotoiniciador em massa	Resistência à flexão (MPa)	Módulo elástico de flexão (GPa)
0,1%	4 ± 1	0,05
0,5%	5 ± 1	0,06
1,0%	8 ± 1	0,08
2,0%	8 ± 1	0,09
3,0%	7 ± 1	0,09

Fonte: Autor.

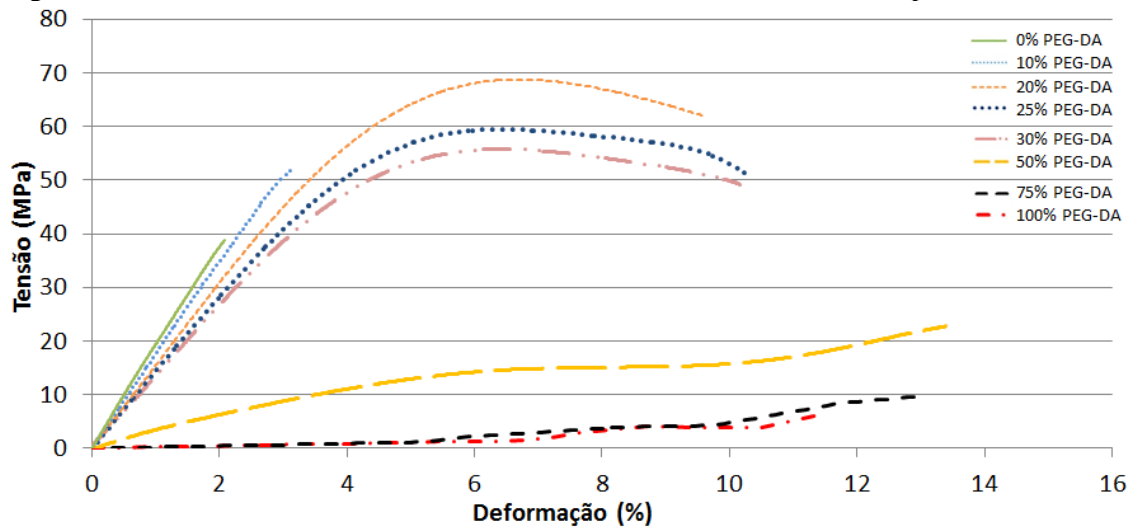
Pelos números apresentados na Tabela 11, se constata a baixa resistência mecânica e baixa rigidez das peças obtidas por fotopolimerização do PEG-DA, em comparação com as resinas comerciais previamente testadas.

Foi observado ainda que a concentração de fotoiniciador, como esperado, influencia nas propriedades mecânicas do material. Quantidades menores que 1,0 %m/m de BAPO acarretaram menor resistência à flexão, e menor módulo elástico de flexão que quantidades entre 1,0% e 3,0%. Baseado nos valores obtidos nesses ensaios de flexão foi fixado uma quantidade mínima, e suficiente, de 2,0% em massa de BAPO em relação ao PEG-DA, na em etapas seguintes do trabalho.

A adição de 10% em massa de aditivos à resina, utilizando apenas PEG-DA como monômero fotopolimerizável e 2% em massa de fotoiniciador, apresentou desempenho insatisfatório. As três formulações contendo óleo de rícino, polimetilmetacrilato (PMMA) e carbonato de cálcio (CaCO₃) apresentaram resistência à flexão inferior à formulação sem aditivos. As formulações contendo óleo de rícino e carbonato de cálcio atingiram no máximo 6 ± 1 MPa de resistência à flexão, enquanto a resina aditivada com PMMA alcançou no máximo 7 ± 2 MPa. Provavelmente, os aditivos não se ligaram adequadamente ao PEG-DA, não havendo melhoria significativa nas propriedades mecânicas. Dessa forma, optou-se por uma mudança de estratégia para ganhos de resistência mecânica, combinando o PEG-DA e BAPO, com a resina comercial à base de 2-hidroxietil metacrilato (HEMA), fornecida pela Kulzer®.

Os resultados dos ensaios de flexão (curvas médias), das resinas acrílicas com dois tipos de monômeros fotopolimerizáveis (PEG-DA e HEMA), são apresentados no gráfico comparativo da Figura 48.

Figura 48 – Resultados dos ensaios de flexão das resinas acrílicas com dois tipos de monômeros



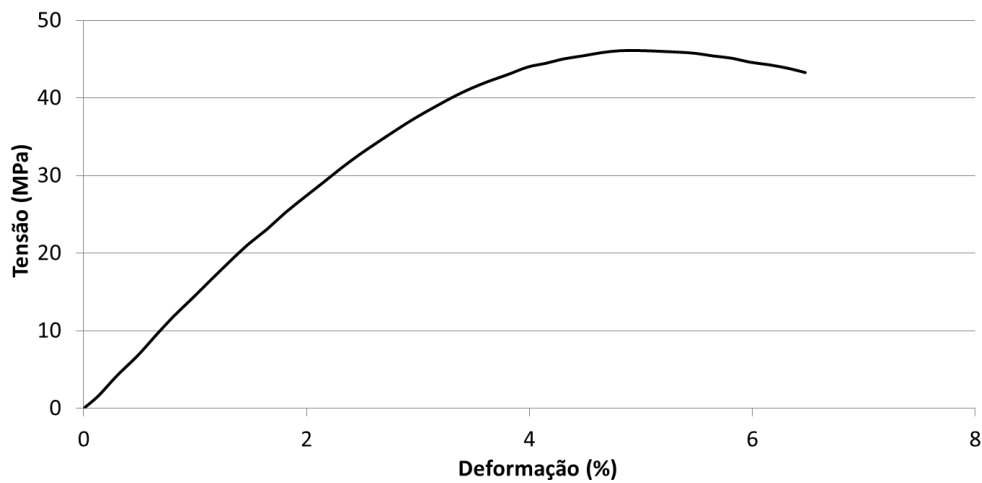
Fonte: Autor.

Analisando as curvas da Figura 48, se verifica que a resina com 20% m/m de PEG-DA é mais resistente em flexão que as outras proporções testadas, tendo sido aferida resistência média de 68 ± 3 MPa, módulo elástico de flexão de 1,6 GPa, e ainda deformação máxima próxima de 10%, evidenciando um comportamento dúctil do material.

A resina comercial (somente com monômeros de HEMA), obteve o maior módulo elástico de flexão (1,9 GPa), dentre as formulações testadas, porém apresentou um comportamento frágil, atingindo uma deformação máxima de 2% e resistência a flexão de 39 ± 3 MPa. Comparando esses resultados com os obtidos com a resina à base de HEMA composto com de PEG-DA, se constata que misturas em proporções adequadas dos dois tipos de monômeros dão resistência maior que cada um deles em separado. A análise das superfícies de fratura revela uma boa interação entre os componentes, formando fase única, indicando a formação de uma blenda miscível.

Considerando ainda os resultados apresentados na figura 48, foi preparada, impressa (com o equipamento protótipo), e testada (em tração, compressão e flexão), uma formulação acrílica, com 80,0 % m/m de resina comercial à base de HEMA, 19,6 % m/m de PEG-DA, e 0,4 % m/m de BAPO. Na Figura 49 é apresentada a curva média obtida no ensaio de tração.

Figura 49 – Resultado do ensaio de tração da resina acrílica formulada impressa

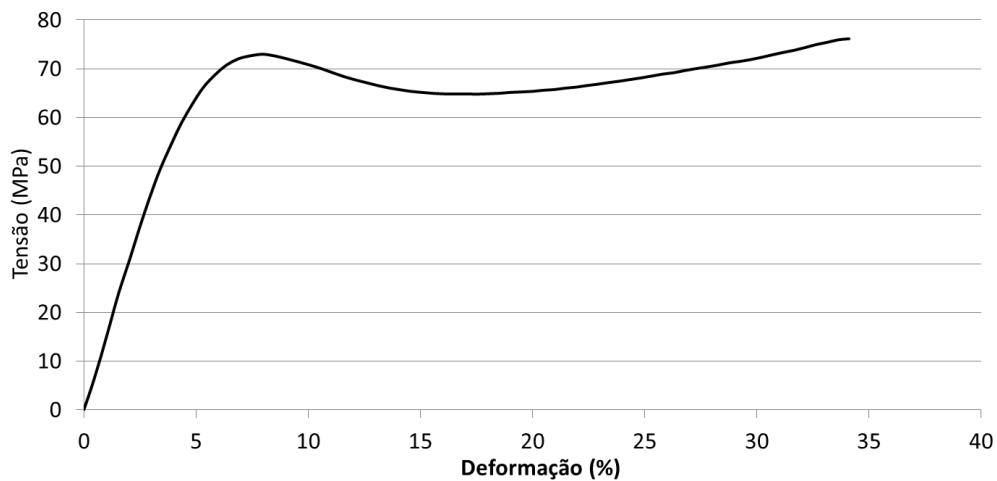


Fonte: Autor.

Nos ensaios de tração, a resina acrílica, atingiu tensão de escoamento de 39 ± 2 MPa, tensão máxima de 46 ± 3 MPa e módulo elástico médio de 1,4 GPa. O material também apresentou uma deformação máxima razoável, superior a 6%.

Na Figura 50 é apresentada a curva média obtida no ensaio de compressão.

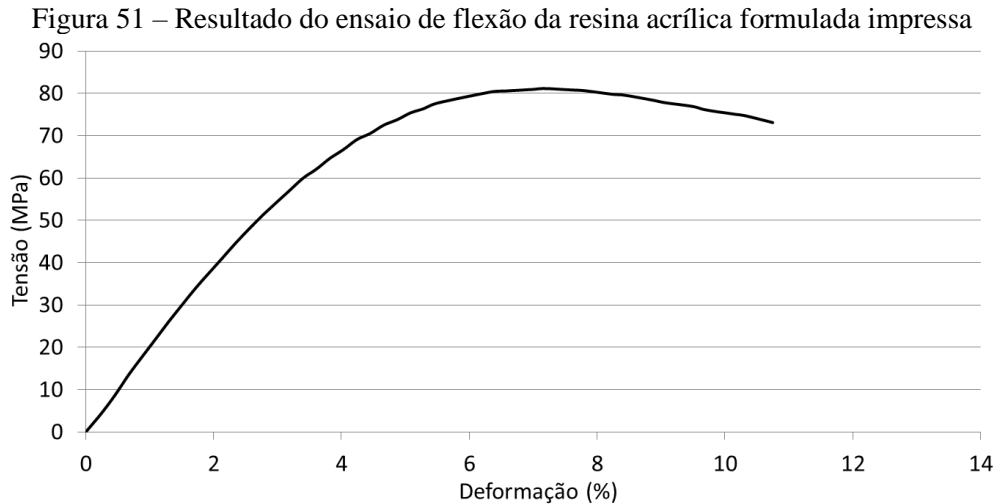
Figura 50 – Resultado do ensaio de compressão da resina acrílica formulada impressa



Fonte: Autor.

Nos ensaios de compressão, a resina acrílica formulada atingiu tensão de escoamento de 73 ± 2 MPa, tensão máxima (ruptura) de 79 ± 4 MPa e deformação máxima na casa dos 35%.

Na Figura 51 é apresentada a curva média obtida no ensaio de flexão.



Fonte: Autor

Já nos testes de flexão, o material alcançou 81 ± 3 MPa de resistência máxima, módulo elástico de flexão de 1,9 GPa, e ainda deformação máxima superior a 10%.

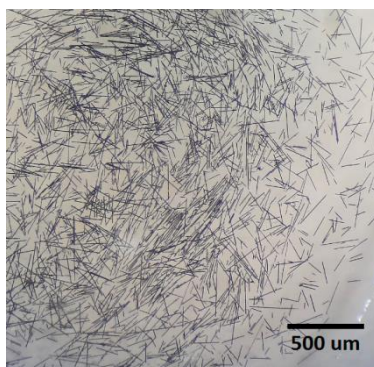
Embora os números obtidos nos testes de compressão não tenham sido relativamente altos, as resistências à tração e, em especial, à flexão da formulação acrílica proposta colocam o material no mesmo patamar das resinas comerciais mais resistentes dentre as testadas. É importante lembrar que, com as matérias-primas de mercado foi utilizada uma impressora comercial (aproximadamente 50 μm de camada), e com a formulação acrílica proposta, foi utilizada uma impressora protótipo (aproximadamente 100 μm de camada), porém essa diferença não impede o comparativo.

4.4 Materiais de reforço

- Fibras de carbono:

O processo de confecção das fibras micrométricas de carbono, a partir de filamentos comerciais, se mostrou eficaz, apesar de certa variação nos comprimentos dos reforços obtidos. Os feixes foram cortados e processados por moagem, conforme as condições previamente especificadas, resultando em filamentos com comprimento médio de aproximadamente 300 micrometros, como é possível ser observado na imagem de microscopia da Figura 52.

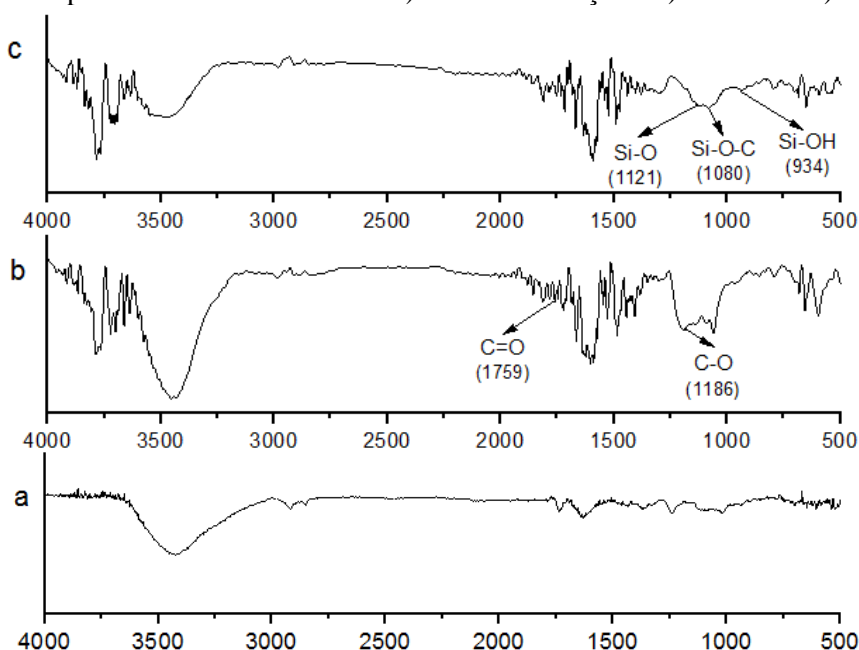
Figura 52 – Fibras micrométricas de carbono



Fonte: Autor.

Para caracterizar as fibras micrométricas de carbono sem modificações, oxidadas e silanizadas, foram obtidos espectros no infravermelho por Transformada de Fourier, apresentados na Figura 53.

Figura 53 – Espectros de FTIR das fibras. a) Sem modificações. b) Oxidadas. c) Silanizadas



Fonte: Autor.

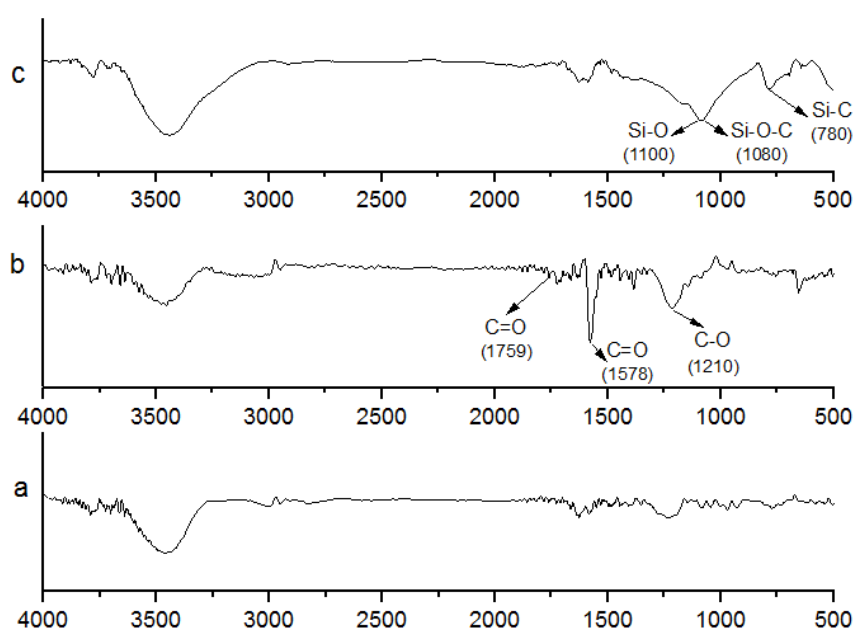
Os espectros demonstram que o processo de silanização ocorreu. É possível comprovar a oxidação das fibras (primeira etapa), comparando-se os espectros da Figura 53a e da Figura 53b. O espectro da Figura 53b mostra o aparecimento das novas bandas em 1759 e 1186 cm^{-1} , relativas aos estiramentos C=O e C-O de grupos carboxílicos, respectivamente. A modificação final das fibras, (silanização), é confirmada no espectro da Figura 53c, com o aparecimento de bandas características em 934, 1080 e 1121 cm^{-1} , referentes aos estiramentos

Si-OH, Si-O-C e Si-O, respectivamente, assim como o desaparecimento das bandas C=O dos ácidos carboxílicos.

- Nanotubos de carbono:

Na Figura 54, são apresentados os espectros no infravermelho por Transformada de Fourier, realizados para caracterizar os nanotubos sem modificações, oxidados e silanizados. Pelos espectros, se verifica a funcionalização dos nanotubos de carbono.

Figura 54 – Espectros de FTIR dos nanotubos. a) Sem modificações. b) Oxidados. c) Silanizados



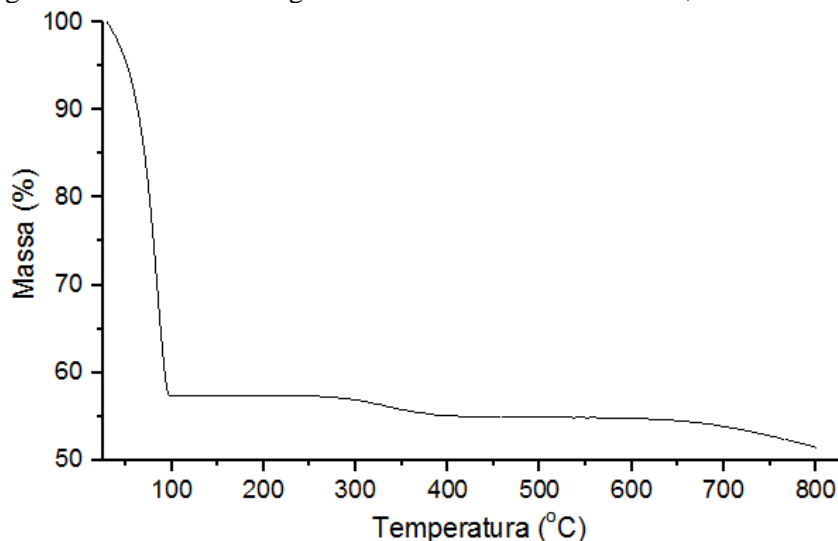
Fonte: Autor.

Ao se comparar os espectros da Figura 54a e da Figura 534b, se observa o aparecimento de um estiramento bem pronunciado em 1578 cm^{-1} e um pouco aparente em 1759 cm^{-1} , ambos referente à ligação C=O, e também se observa um alongamento da banda em 1210 cm^{-1} relativa ligação C-O de grupos carboxílicos. A segunda etapa da silanização é confirmada no espectro da Figura 54c, com o aparecimento de bandas características em 780, 1080 e 1100 cm^{-1} , referentes aos estiramentos Si-C, Si-O-C e Si-O, respectivamente, assim como a forte diminuição das bandas de C=O.

- Grafeno:

O grafeno utilizado (MLG), produzido e fornecido pelo projeto MGGráfico, em uma mistura com água e solvente orgânico, foi analisado por termogravimetria e o resultado é apresentado no gráfico da Figura 55, a seguir.

Figura 55 – Análise termogravimétrica do MLG em mistura, como fornecido



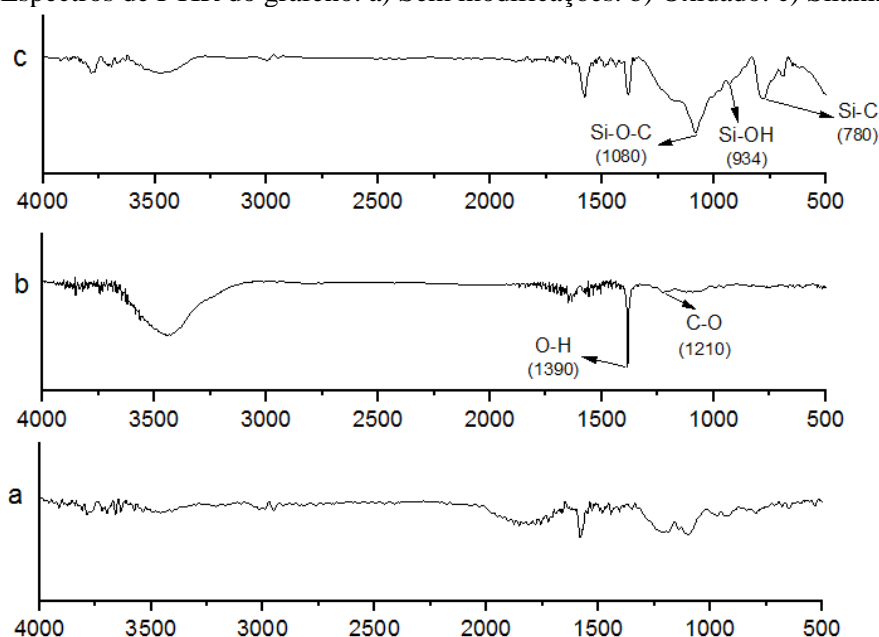
Fonte: Autor.

Pelo gráfico da TGA, se observa a perda de água até os 100°C, correspondente a aproximadamente 43 %m/m da mistura inicial. Entre 280°C e 390°C se observa a perda de aproximadamente 2 %m/m da mistura inicial, provavelmente referente ao solvente orgânico (com alto ponto de ebulição). Por volta dos 620°C se observa o início de nova perda significativa de material, possivelmente relativo a perdas de carbono em regiões defeituosas/de menor estabilidade do MLG.

Com base nos resultados da TGA, o grafeno foi seco em estufa, a 370°C por 12 horas, antes do processo de funcionalização.

Na Figura 56, são apresentados os espectros no infravermelho por Transformada de Fourier, realizados, para caracterizar o grafeno, sem modificações (após secagem a 370°C por 12 horas), oxidados e silanizados. Com os espectros, se comprova a funcionalização dos nanotubos de carbono.

Figura 56– Espectros de FTIR do grafeno. a) Sem modificações. b) Oxidado. c) Silanizado



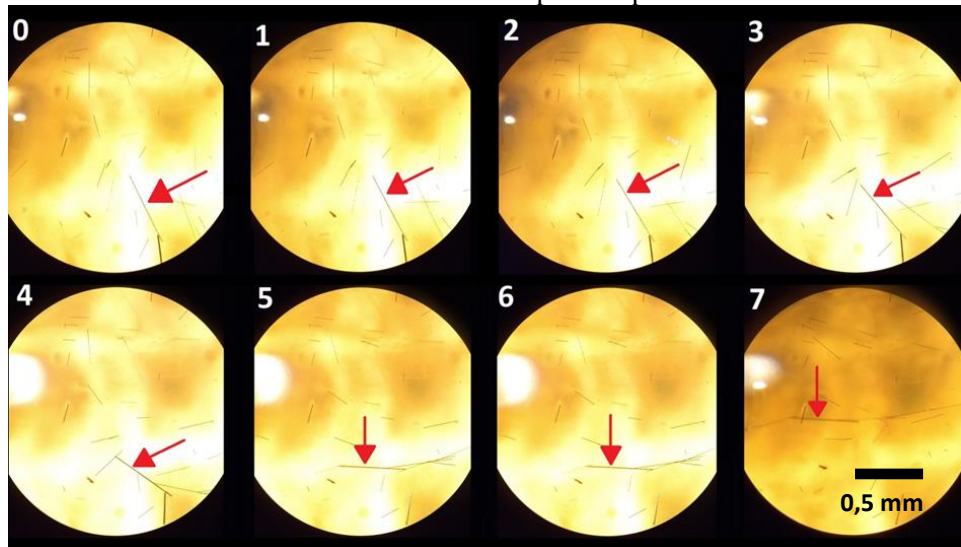
Fonte: Autor.

Os espectros comprovam que o processo de silanização ocorreu. É possível observar a oxidação das fibras (primeira etapa), comparando-se os espectros da Figura 56a e da Figura 56b. O espectro da Figura 56b mostra o aparecimento de uma banda bem pronunciada em 1390 cm^{-1} , relativa a grupos O-H. A modificação final dos nanotubos, (silanização), é confirmada no espectro da Figura 56c, com o aparecimento de bandas características em 780 , 934 e 1080 cm^{-1} , referentes aos estiramentos Si-C, Si-OH e Si-O-C, respectivamente, assim como a diminuição das bandas referentes a O-H.

4.5 Alinhamento de reforços

O aparato para alinhamento de reforços, por campo elétrico, se mostrou efetivo apenas para alinhamento de fibras curtas de carbono em concentrações muito baixas, nos moldes de silicone. Na Figura 57 é apresentada uma sequência de fotos, (feitas com microscópio óptico), a cada segundo do processo de alinhamento, e a seta indica uma das fibras se orientando na direção do campo.

Figura 57 – Alinhamento de fibras curtas de carbono por campo elétrico em resina acrílica

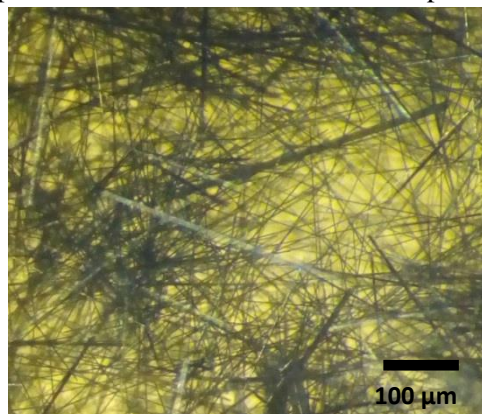


Fonte: Autor.

Como é possível observar na sequência de imagens apresentadas na Figura 57, com a formulação composta com 0,05 %v/v de fibras de carbono dispersas na resina acrílica, se obteve um alinhamento do material de reforço, com aplicação de campo elétrico de 20 V/mm durante 7 segundos. A força de campo gerada foi suficiente para movimentar e alinhar as fibras curtas de carbono, na concentração testada.

Já com a segunda formulação feita nessa etapa, não foi possível o alinhamento do material de reforço. A Figura 58 mostra uma imagem após a tentativa de alinhamento das fibras em concentração de 0,5 %v/v.

Figura 58 – Fibras após a tentativa falha de alinhamento por campo elétrico



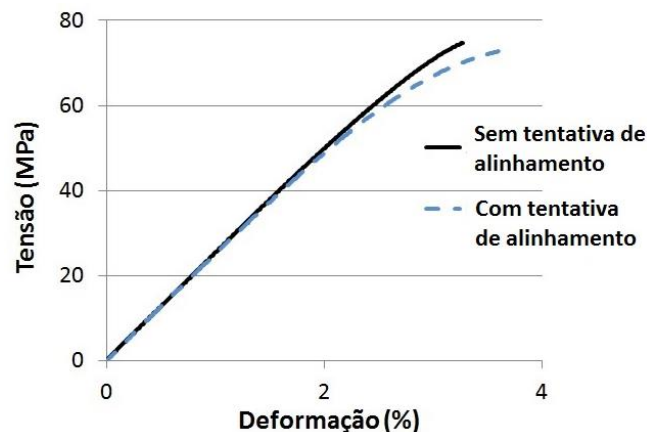
Fonte: Autor.

Pela observação em microscópio, é possível verificar que, com 0,5 %v/v de fibras curtas de carbono disperso na resina acrílica, a força do campo elétrico de 20 V/mm aplicada

durante 30 segundos, não foi suficiente para “superar” a viscosidade da matriz e o efeito de ancoragem entre as fibras.

Nos ensaios de flexão da resina composta com 0,5 %v/v de reforço, foi aferida resistência máxima de 73 ± 5 MPa e 75 ± 6 MPa, respectivamente para os corpos com e sem tentativa de alinhamento por campo elétrico. As curvas médias obtidas são apresentadas no gráfico da Figura 59.

Figura 59 – Resultados dos ensaios de flexão da resina composta com 0,5 %v/v de reforço com e sem tentativa de alinhamento



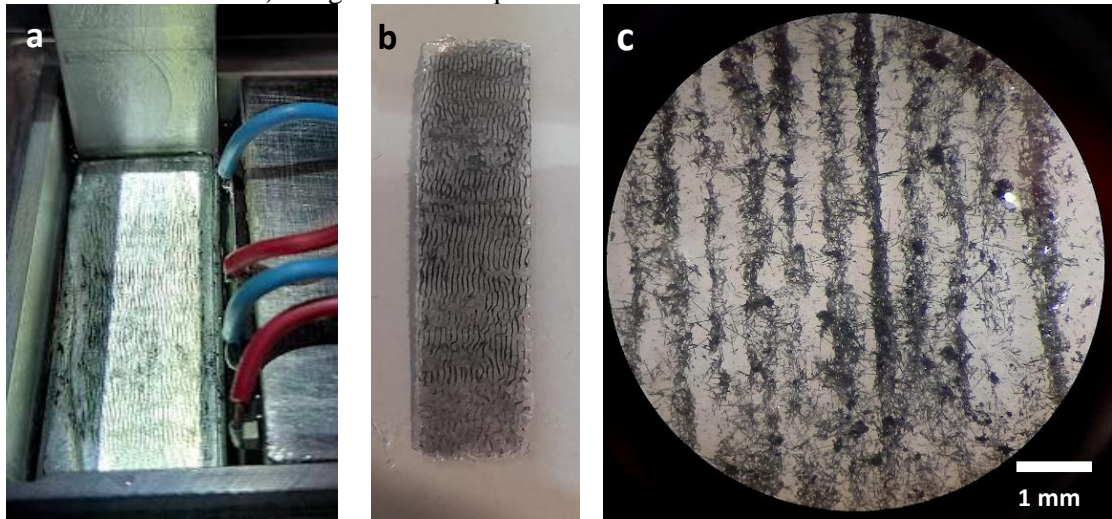
Fonte: Autor.

As resistências e curvas geradas nos ensaios de flexão demonstram a não efetividade do alinhamento das fibras, e também a pouca relevância do material de reforço sem alinhamento, na concentração empregada, no incremento de resistência em relação à resina não composta.

Com o sistema para alinhamento de reforços por ondas acústicas, montado na impressora 3D protótipo, foram realizados testes com fibras micronizadas e nanotubos de carbono.

Na imagem da Figura 60a se observa uma camada de resina, (com 2 %v/v de fibras micrométricas de carbono alinhadas por ultrassom), sendo impressa; na imagem da Figura 60b é mostrada a camada após a fotopolimerização; e na imagem da Figura 60c é apresentada uma imagem feita com microscópio de uma região da camada após a fotopolimerização.

Figura 60 – Alinhamento por ultrassom das fibras de carbono. a) Camada sendo impressa com alinhamento de fibras micrométricas de carbono. b) Camada após impressão com alinhamento das fibras. c) Imagem microscópica de alinhamentos das fibras



Fonte: Autor

Na Imagem da Figura 60a, durante a impressão da primeira camada de um corpo de prova de flexão, (aproximadamente 100 μm de espessura), é possível perceber uma tendência de alinhamento das fibras paralelas às pastilhas piezoelétricas. Porém, como observado na imagem da camada impressa, na Figura 60b, a orientação dos reforços não foi homogênea, e as linhas de fibras não mantiveram o paralelismo após a cura da camada. A imagem de microscópio óptico da camada impressa, Figura 60c, a tendência de alinhamento das fibras, com uma concentração maior de reforço em faixas da imagem, porém de maneira não uniforme, com diferenças na concentração de reforços ao longo dos trilhos de alinhamento, e várias fibras em direções não orientadas.

Na imagem da Figura 61, é apresentado um corpo de prova de flexão, reforçado com fibras micrométricas de carbono, e com alinhamento por ultrassom (com as pastilhas piezoelétricas) durante a formação de cada camada de impressão.

Figura 61 – Corpo de prova de flexão impresso com alinhamento das fibras micrométricas de carbono



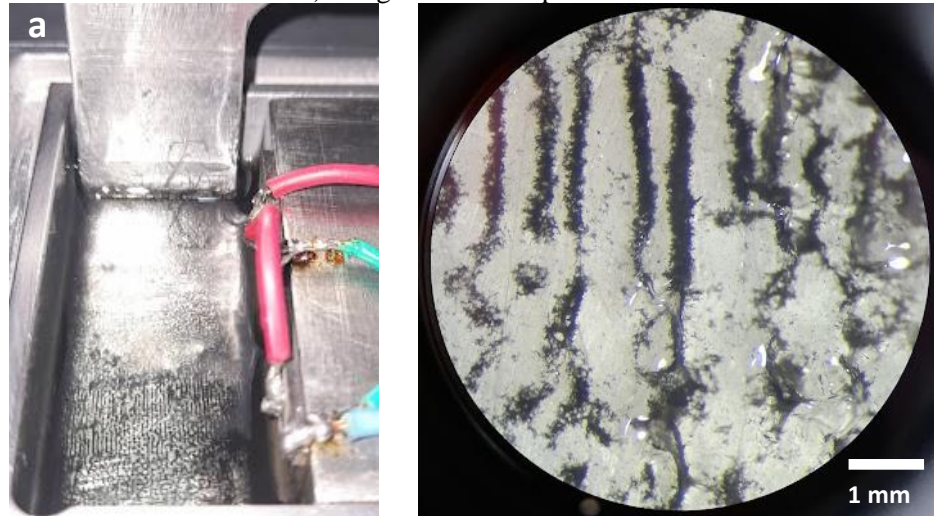
Fonte: Autor.

Semelhante ao observado nos testes com camada única de impressão, houve tendências de alinhamento do reforço em alguns pontos dos corpos de prova, porém de forma não homogênea e sem paralelismo entre as faixas de maior concentração de fibras. Na Figura 61 é apresentada a curva média obtida no ensaio de flexão com os corpos alinhamento ultrassônico das fibras micrométricas de carbono durante a impressão.

A precisão dimensional dos corpos de flexão com alinhamento das fibras micrométricas não atingiu o requerido em norma (ASTM D790), além disso houve a formação de bolhas/defeitos visíveis nos impressos. Assim, não foram realizados ensaios de flexão com esses corpos.

Na imagem da Figura 62a se observa uma camada de resina, com 0,2 %v/v de nanotubos de carbono, sendo impressa simultaneamente ao alinhamento por ultrassom, e na Figura 62b é apresentada uma imagem feita com microscópio de uma região da camada após a fotopolimerização.

Figura 62 – Alinhamento por ultrassom dos nanotubos de carbono. a) Camada sendo impressa com alinhamento dos nanotubos. b) Imagem microscópica de alinhamentos de nanotubos



Fonte: Autor.

Durante a impressão da camada, (Figura 62a), com aproximadamente 100 μm de espessura, se observa uma leve tendência de alinhamento dos nanotubos, formando em certas regiões da plataforma de impressão, linhas paralelas às pastilhas piezoelétricas. Na imagem, feita com microscópio óptico, da camada impressa (Figura 62b), se constata que as ondas ultrassônicas promoveram agrupamentos de material de reforço, porém de maneira ainda menos efetiva do que se foi conseguido com as fibras. Não foram obtidas faixas consideráveis de alinhamento, com uniformidade e continuidade nos agrupamentos de reforços. Por conseguinte, não foram impressos corpos multicamadas com alinhamento de nanotubos.

Diante dos resultados obtidos nessa etapa do trabalho, com foco no desenvolvimento de materiais, aparatos e processos de AM por fotopolimerização em cuba, visando aplicações de alto desempenho mecânico, o trabalho foi orientado para formulações e testes de resinas híbridas e compósitos, sem alinhamento de materiais de reforço.

4.6 Formulações híbridas

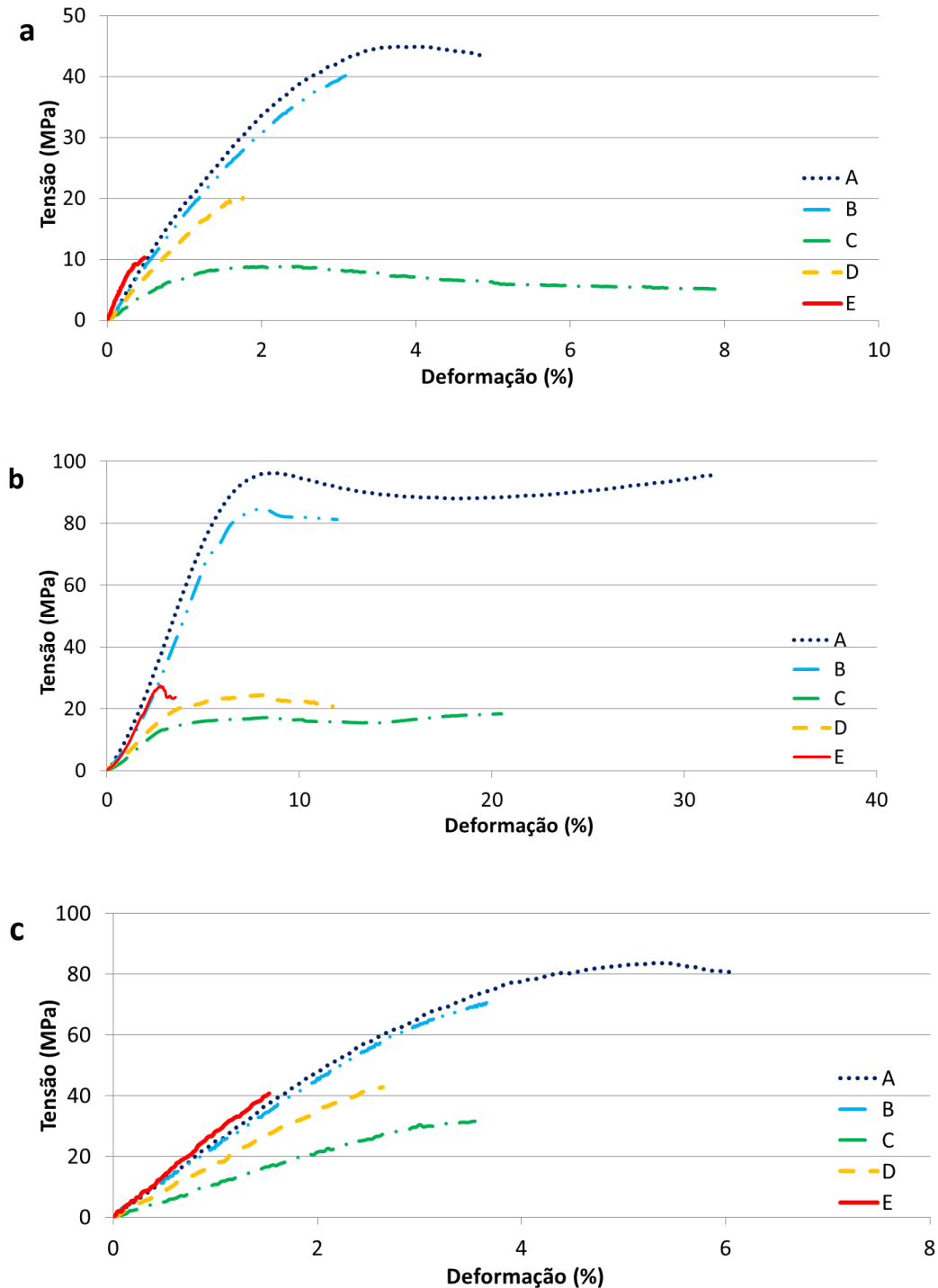
Partes dessa subseção foram publicadas como artigo de congresso (LOVO *et al.*, 2021b).

Em etapa prévia, foi demonstrada a correspondência das propriedades mecânicas entre os fotopolímeros moldados e impressos em 3D, e, por conseguinte, a aplicabilidade do uso de moldes para o desenvolvimento de matérias-primas para AM por VP. Nesse sentido, foram

utilizados moldes de silicone para produzir corpos de prova, para testes mecânicos (tração, compressão e flexão), com cinco formulações, conforme explicado no item “3.6”.

As cinco formulações propostas apresentaram propriedades mecânicas significativamente distintas umas das outras, devido às diferenças na composição das resinas. Nos gráficos da Figura 63, são apresentadas as curvas médias obtidas nos ensaios de tração, compressão e flexão com moldados.

Figura 63 – Resultados dos ensaios mecânicos com as cinco formulações híbridas. a) Tração. b) Compressão. c) Flexão

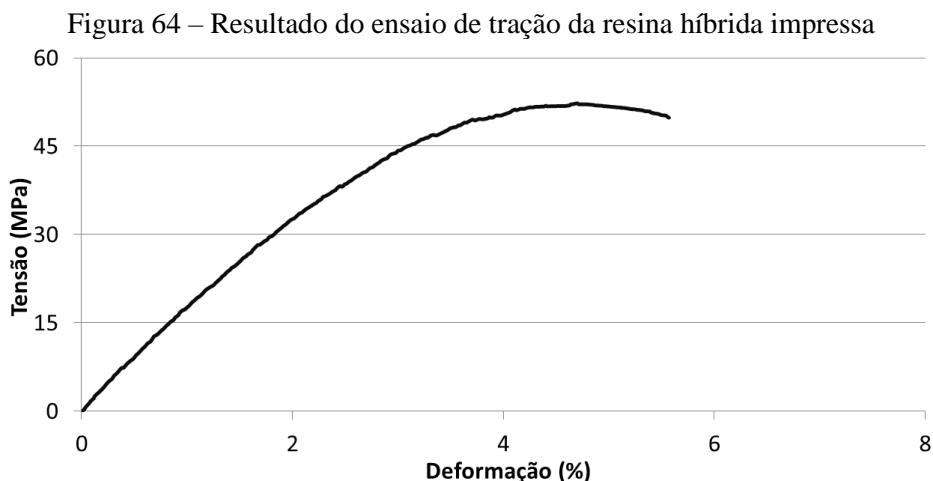


Fonte: Adaptado de artigo gerado desta tese (LOVO *et al.*, 2021b).

Como observado nos gráficos da Figura 63, a Formulação A, (apenas monômeros acrílicos), apresentou os valores de resistência mais altos entre as cinco composições testadas, em média 45 MPa em tensão, 96 MPa em compressão e 84 MPa em flexão), por outro lado, a formulação C, (aproximadamente 50% acrílica e 50% epóxi), apresentou a menor resistência mecânica.

Nos resultados dos ensaios de tração, Figura 63a, se verifica que a formulação E, (apenas monômeros epóxi), obteve o maior módulo elástico entre os cinco materiais testados, (cerca de 3,0 GPa), no entanto, apresentou comportamento consideravelmente, frágil com menos de 1% de deformação máxima, e baixa resistência à tração (cerca de 11 MPa).

Analisando os resultados dos testes mecânicos com as cinco formulações, para os componentes e condições adotadas, se observou que a adição de 25% em massa ou mais, de monômeros epoxídicos, à resina acrílica, não implica em ganhos de resistência. Então, com base em informações da literatura (Gibson *et al.*, 2021) e nos resultados obtidos, foi proposta, impressa e testada a Formulação F, referida aqui por “resina híbrida”, de forma a se obter o fotopolímero resultante com cerca de 90 %m/m de acrilato, e 10 %m/m de epóxi. Na Figura 64 é apresentada a curva média obtida no ensaio de tração.

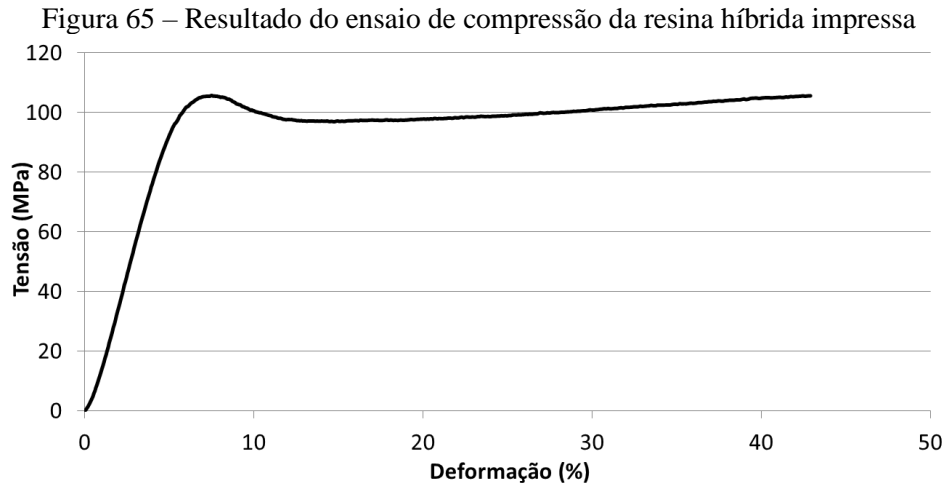


Fonte: Adaptado de artigo gerado desta tese (LOVO *et al.*, 2021b).

Nos ensaios de tração, a resina híbrida, atingiu tensão de escoamento de 46 ± 3 MPa, tensão máxima de 52 ± 3 MPa e módulo elástico médio de 1,7 GPa. O material apresentou um alongamento máximo de aproximadamente 6%.

A resina híbrida formulada obteve resistência média à tração, e deformação máxima, superiores às cinco resinas comerciais testadas, (item 4.1), bem como, atingiu tensão trativa média maior que a formulação acrílica (item 4.3), evidenciando o satisfatório desempenho mecânico do material impresso.

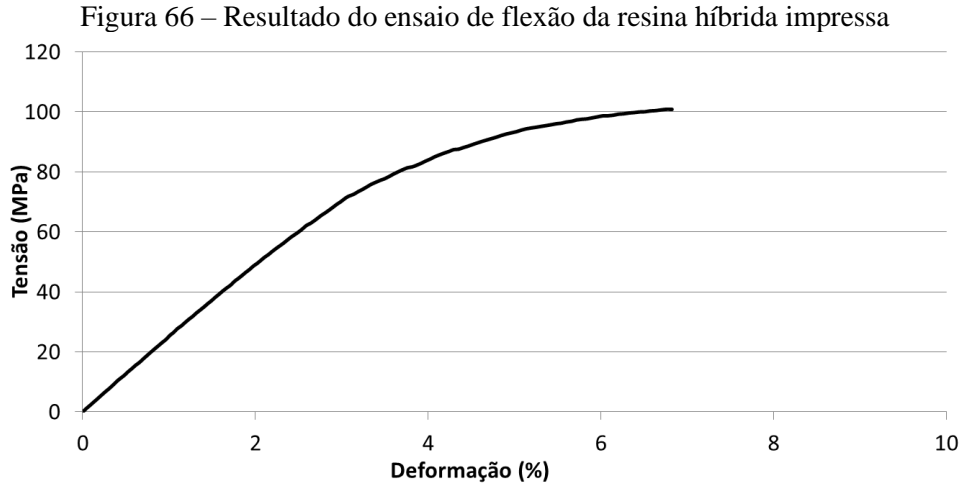
Na Figura 65 é apresentada a curva média obtida no ensaio de compressão.



Fonte: Adaptado de artigo gerado desta tese (LOVO *et al.*, 2021b).

Nos ensaios de compressão, a resina híbrida formulada atingiu tensão de escoamento de 105 ± 2 MPa, tensão de ruptura de 104 ± 4 MPa e máxima deformação na casa dos 45%. A tensão de escoamento e a deformação máxima da resina híbrida, em compressão, foram superiores às resinas comerciais (item 4.1) e à formulação acrílica (item 4.3).

Na Figura 66 é apresentada a curva média obtida no ensaio de flexão.



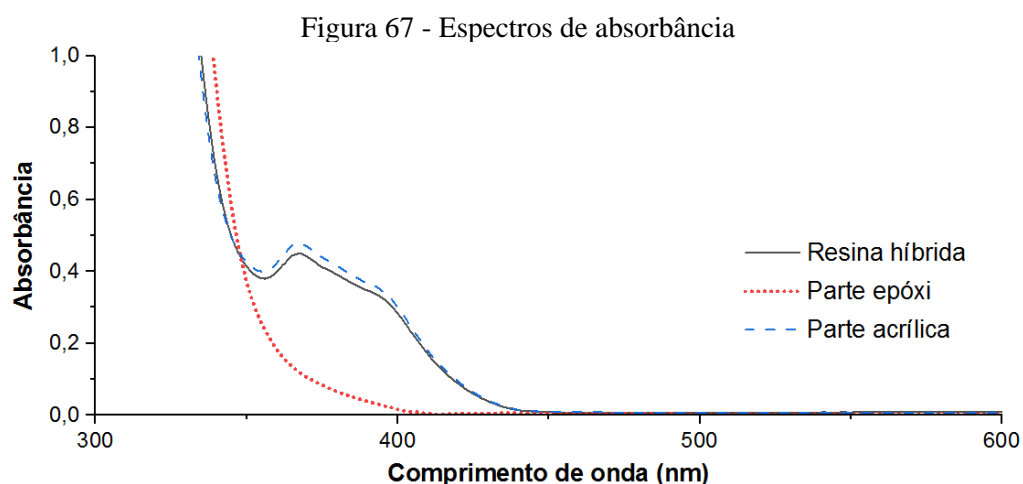
Fonte: Adaptado de artigo gerado desta tese (LOVO *et al.*, 2021b).

Já nos testes de flexão, o material alcançou 101 ± 3 MPa de resistência máxima, e deformação máxima de aproximadamente 7%. Assim, também a resistência flexural da resina híbrida foi superior à das resinas comerciais e da formulação acrílica (itens 4.1 e 4.3, respectivamente).

Com base nos resultados dos ensaios mecânico realizados, e pelos comparativos com as resinas comerciais e a formulação acrílica, testadas previamente, se evidencia o êxito no

desempenho mecânico com a formulação híbrida, com monômeros acrílicos e epoxídicos, nos tipos e porcentagens propostos.

Na figura 67 são apresentados os espectros de absorbância da parte epoxídica (sistema epoxi), da parte acrílica (sistema acrílico), e da mistura, realizados para analisar características da fotopolimerização da resina híbrida.



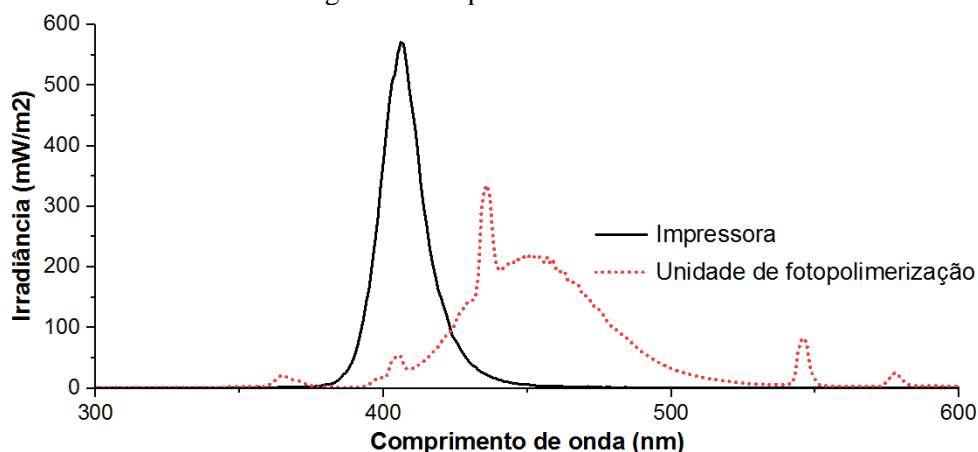
Fonte: Autor.

Os espectros evidenciam que a parte epoxídica da resina híbrida tem absorbância significativa em comprimentos de onda menores que 400 nm, e a parte acrílica em comprimentos de onda menores que 440 nm. Ainda, é observada a contribuição dos dois sistemas, acrílico e epóxi, no comportamento de absorbância da resina híbrida, conforme formulada.

A resina híbrida apresenta absorbância em torno de 0,25 na região dos 405 nm, (comprimento de onda comum de trabalho de impressoras comerciais DLP).

As espectrorradiometrias, realizadas com a impressora 3D comercial Photon Mono 2K (Anycubic®) e com a unidade de fotopolimerização 520 (Exakt®), geraram os espectros de emissão apresentados na Figura 68, a seguir.

Figura 68 - Espectros de emissão



Fonte: Autor.

O espectro de emissão de luz da impressora 3D (Photon Mono 2K, Anycubic®), incidindo na superfície de impressão, apresenta emissão na faixa de comprimentos de onda entre 385 nm a 445 nm (na região do violeta), e um pico de aproximadamente 570 mW/m² de intensidade de radiação em 405 nm.

Já o espectro de emissão de luz da unidade de fotopolimerização (520, Exakt®), incidindo na posição dos corpos de prova durante a pós-cura, apresenta emissão identificável e picos em várias faixas do espectro visível. De especial interesse para a polimerização da resina híbrida, ao longo das horas de pós cura, há emissão na região dos 400 nm (com pico em 405 nm), e um pico superior a 20 mW/m² de intensidade de radiação em 365 nm.

Comparando-se os espectros das Figuras 66 e 67, é possível identificar que a resina híbrida apresenta uma absorbância de aproximadamente 0,25 em torno de 405 nm, mesmo comprimento de onda no qual a impressora 3D tem seu pico de emissão, viabilizando a manufatura aditiva com a matéria-prima formulada. Na pós-cura, a emissão no UV, com pico em 365 nm, (apesar de menor que os picos em luz visível), é fundamental no processo de polimerização do sistema epóxi (correspondente a 10 %m/m da resina). Assim, o uso em conjunto dos dois equipamentos, nos tempos empregados, promoveu a adequada fotopolimerização, e resistência mecânica, do material impresso.

Os espectros de FTIR do sistema epóxi (parte epoxídica), sistema acrílico (parte acrílica), e do sistema híbrido (resina híbrida), nas condições: não polimerizados, impressos (Photon Mono 2K, Anycubic®), e pós-curados (520, Exakt®), foram utilizados para os cálculos dos graus de conversão nas reações de fotopolimerização, de cada um dos sistemas, na impressão e na pós-cura dos impressos.

Para os cálculos, foram utilizadas as absorvâncias em bandas selecionadas nos espectros de FTIR. Foram consideradas como fixas, as bandas em 2934 cm^{-1} (CH_2), e como variáveis, as bandas em 1636 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$) e 814 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). Tendo sido utilizada a Equação 1, (BONY *et al.*, 2022), a seguir:

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

onde $GC\%$ é o grau de conversão; A_1 é o valor da absorvância, na banda variável, do material após a polimerização; A_1^0 é o valor da absorvância, na banda variável, do material sem polimerização; A_2^0 é o valor da absorvância, na banda fixa, do material sem polimerização; e A_2 é o valor da absorvância, na banda fixa, do material após a polimerização.

Os graus de conversão calculados, conforme explicado acima, são apresentados a seguir, na Tabela 12.

Tabela 12 – Graus de conversão da resina híbrida

Condição	Parte epóxi	Parte acrílica	Resina híbrida
Impressa	16%	62%	73%
Pós-curada	63%	77%	82%

Fonte: Autor.

No caso do sistema epóxi, o grau de conversão é de apenas 16% na impressão 3D, devido à absorvância reduzida do material na faixa de emissão da impressora DLP empregada. No processo de pós-cura da parte epóxi, a conversão sobe para 63%, em virtude da emissão e período de exposição ao UV, no equipamento utilizado.

O sistema acrílico apresenta um grau de conversão de 62% no processo de impressão, e 76% na pós-cura, valores coerentes, tendo em vista os espectros de absorvância da parte acrílica e de emissões dos dispositivos de AM e pós-cura.

Os graus de conversão, obtidos com a resina híbrida, são ainda superiores aos do sistema acrílico, na impressão 3D e também na pós-cura. Dois fatores, previstos na literatura (GIBSON *et al.*, 2021), podem ser responsáveis por esse efeito de maior conversão da resina híbrida, em comparação com as partes em separado. O primeiro aspecto seria o efeito plastificante dos monômeros epóxi, promovendo uma maior mobilidade das moléculas, e conseqüentemente, favorecendo a propagação das cadeias acrílicas. Um segundo fator seria um efeito sinérgico entre sistemas acrílicos e epoxídicos, no processo de fotopolimerização, o

qual resultaria em uma menor energia necessária para polimerização conjunta, em comparação com a energia que seria requerida para polimerizar as partes separadamente.

As análises espectroscópicas e espectrorradiométricas evidenciaram que, a resina híbrida, apresenta características de fotopolimerização adequadas para a AM com impressora 3D de emissão luminosa com comprimentos de onda na região de 405 nm, e pós-cura com emissão UV-A.

4.7 Formulações compósitas

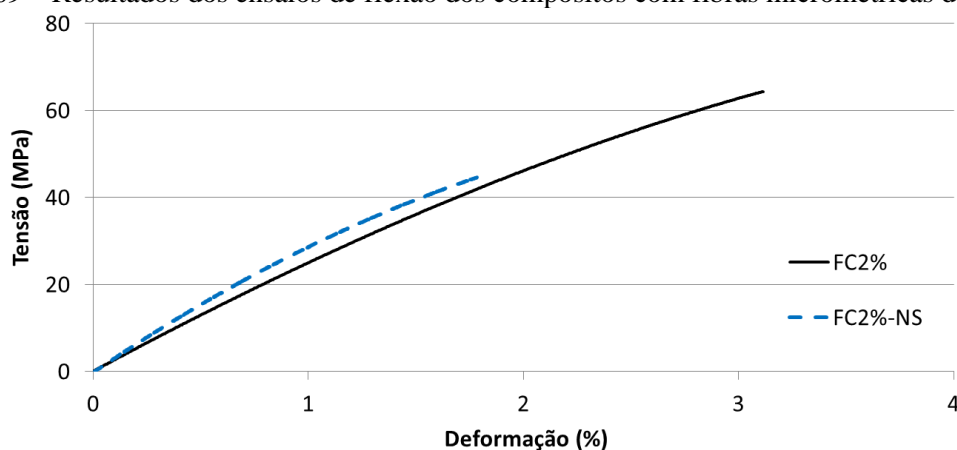
Partes dessa subseção foram publicadas como artigo de congresso (LOVO *et al.*, 2023).

Foram testados diferentes compósitos para manufatura aditiva por fotopolimerização, utilizando a resina híbrida como matriz; e como reforço, as fibras micrométricas de carbono, os nanotubos de carbono e o grafeno, descritos e caracterizados nos itens “3.4” e “4.4”.

- Compósitos de fibras de carbono:

A Figura 69 traz as curvas médias, resultantes dos ensaios de flexão dos compósitos impressos, com 2,0 %v/v de fibras micrométricas, com e sem silanização.

Figura 69 – Resultados dos ensaios de flexão dos compósitos com fibras micrométricas de carbono



Fonte: Adaptado de artigo gerado desta tese (LOVO *et al.*, 2023).

O compósito com reforço funcionalizado, (FC2%), obteve resistência à flexão de 64 ± 4 MPa, e deformação máxima por volta de 3%. O compósito com fibras não silanizadas, (FC2%-NS), apresentou resistência flexural de 45 ± 4 MPa, e menos de 2% de deformação máxima.

Nesse sentido, foi observado um ganho de resistência à flexão e ductilidade do compósito impresso, com a funcionalização das fibras micrométricas de carbono, provavelmente em razão de uma melhor dispersão e adesão do reforço à matriz, provocados pela silanização.

Porém, o compósito FC2%, atingiu apenas cerca de 2/3 da resistência flexural da matriz sem fibras de carbono (resina híbrida). Uma possível razão para esse resultado, é que as fibras funcionam como um obstáculo à penetração de luz no material, prejudicando a fotopolimerização em regiões imediatamente atrás das fibras, e conseqüentemente, isso afeta a resistência mecânica do compósito fotopolimerizado.

Para calcular os graus de conversão do compósito FC2%, nos processos de AM e pós-cura realizados, foram empregados os espectros de FTIR, nas condições: não polimerizado impresso, e pós-curado. Nos cálculos (Equação 1), foram consideradas as mesmas bandas fixas e variáveis, utilizadas para a resina híbrida. Esses resultados são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Graus de conversão do compósito com fibras de carbono

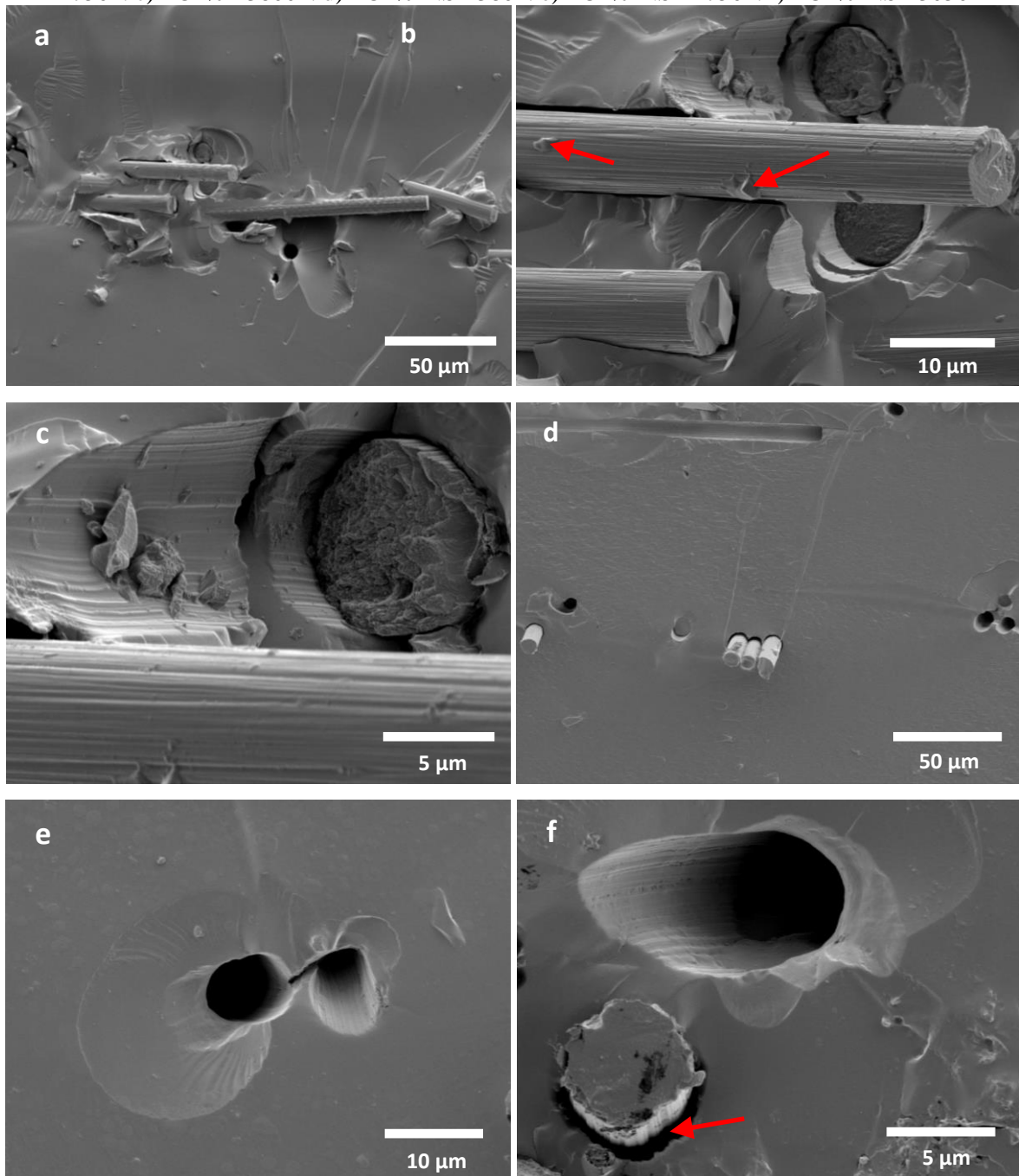
Condição	FC2%
Impresso	46%
Pós-curado	67%

Fonte: Autor.

Em comparação com a resina híbrida, a conversão do compósito FC2%, pós-curado, foi cerca de 20% menor que a matriz sem reforços, após o mesmo processamento. Tal redução no grau de fotopolimerização evidencia o forte prejuízo à penetração de luz no compósito, provocado pelas fibras micrométricas de carbono.

Nas imagens de MEV, apresentadas na Figura 70, são observadas superfícies de fratura (criogênicas), dos compósitos FC2% e FC2%-NS. As ampliações aproximadas descritas na legenda da Figura 70 são baseadas na escala indicada em cada imagem correspondente.

Figura 70 – MEV dos compósitos com fibras micrométricas de carbono. a) FC2% ~380x. b) FC2% ~1750x. c) FC2% ~3800x. d) FC2%-NS ~380x. e) FC2%-NS ~1750x. f) FC2%-NS ~3050x



Fonte: Autor.

Analisando e comparando as imagens da Figura 70, é plausível afirmar que a silanização das fibras promoveu uma maior ancoragem dessas à matriz.

Confrontando as imagens “a” e “d” (FC2% ~380x e FC2%-NS ~380x, respectivamente), se observa que os reforços funcionalizados (a), tiveram uma forte adesão à resina híbrida, gerando uma superfície de fratura mais irregular, e arrancamentos bem pronunciados da matriz, nas regiões aderidas às fibras sinalizadas; o passo que os reforços não

funcionalizados (b), apresentaram fraca ligação à resina, acarretando em uma superfície de fratura relativamente lisa/regular, sugerindo um fácil descolamento entre fibras e matriz.

Também na Figura 70, as imagens “b” e “c” (com reforços funcionalizados), são observadas, com maior ampliação, regiões de arrancamentos de matriz devido à forte ligação às fibras. Na Figura 70b, as setas em vermelho indicam prováveis fragmentos de resina que ficaram aderidos à superfície do reforço, evidenciando forte ancoragem química promovida pela silanização. Por outro lado, na imagem “e” se vê furos onde estavam alocados reforços fracamente aderidos à matriz, e na imagem “f”, a seta em vermelho indica um notório espaçamento entre a fibra e a resina (sugerindo ineficiente ancoragem entre as mesmas).

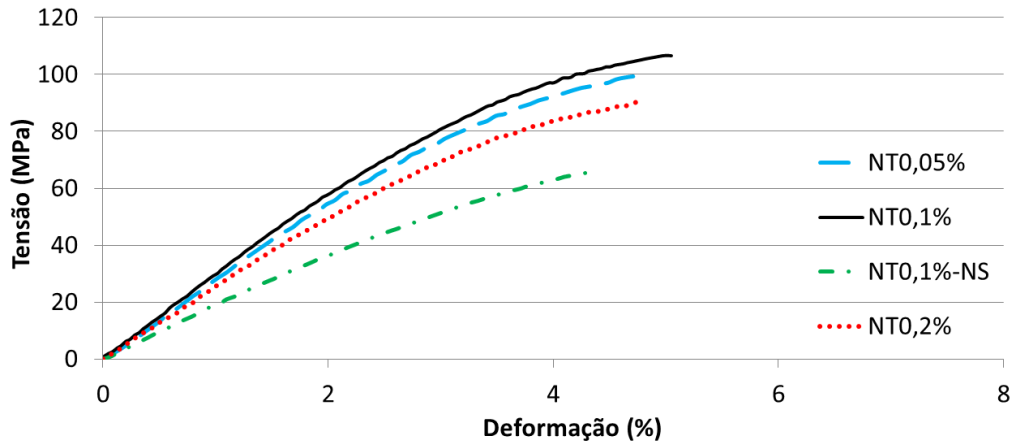
Em consonância com os resultados dos ensaios de flexão, as microscopias eletrônicas de varredura mostraram que houve maior adesão do reforço à matriz (devido à funcionalização), contribuindo para a maior resistência flexural do compósito com fibras silanizadas.

Devido às baixas resistências à flexão das formulações FC2% e FC2%-NS (consideravelmente menores que a resistência flexural da resina híbrida sem reforço), e levando em consideração os resultados da fotopolimerização da FC2% para os processos de impressão e pós-cura utilizados, optou-se por não dar continuidade às atividades de formulação e testes com compósitos utilizando fibras micrométricas de carbono. Em vez disso, o foco foi direcionado para o desenvolvimento de compósitos utilizando reforços nanométricos de carbono, no caso, nanotubos e grafeno.

- Compósitos de nanotubos de carbono:

Na Figura 71 são apresentadas as curvas médias, resultantes dos ensaios de flexão dos compósitos impressos, com 0,05 %v/v, 0,1 %v/v e 0,2 %v/v de nanotubos de carbono funcionalizados (NT0,05%, NT0,1% e NT0,2%, respectivamente), bem como o compósito impresso com 0,1 %v/v de nanotubos não silanizados (NT0,1%-NS).

Figura 71 – Resultados dos ensaios de flexão dos compósitos com nanotubos de carbono



Fonte: Autor.

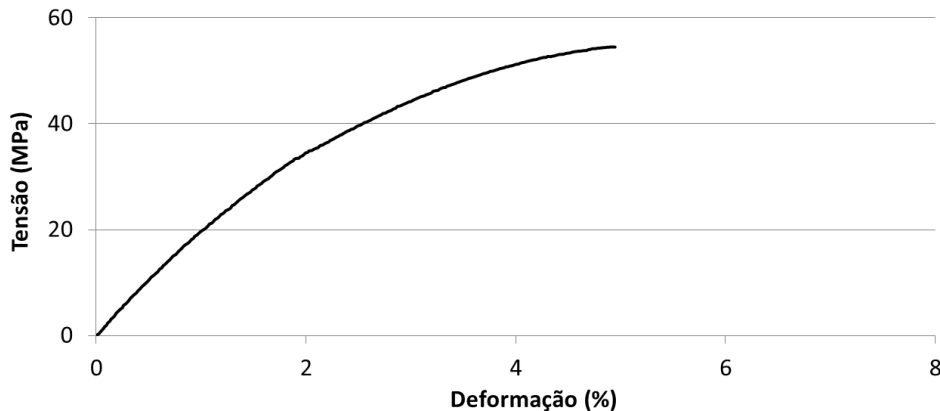
Analisando as curvas da Figura 71, se verifica que o compósito reforçado com 0,1 %v/v de nanotubos funcionalizados, (NT0,1%), foi o mais resistente em flexão dentre os quatro experimentados, com resistência de 106 ± 3 MPa, e deformação máxima por volta de 5%. O compósito com nanotubos não silanizados, (NT0,1%-NS), apresentou resistência flexural de 64 ± 5 MPa, e cerca de 4% de deformação máxima.

Assim, foi verificado um ganho de resistência à flexão do compósito impresso, com a funcionalização dos nanotubos de carbono, devido a uma maior dispersão e ancoragem do reforço à matriz, propiciados pela silanização.

Já a formulação NT0,2% apresentou resistência flexural de 90 ± 5 MPa, sendo menos resistente que as composições NT0,1% e NT0,05%.

A formulação NT0,1% (maior resistência à flexão), foi testada também em tração e compressão, sendo as curvas médias obtidas, respectivamente, apresentadas na Figura 72 e Figura 73.

Figura 72 – Resultado do ensaio de tração do compósito com nanotubos de carbono NT0,1%

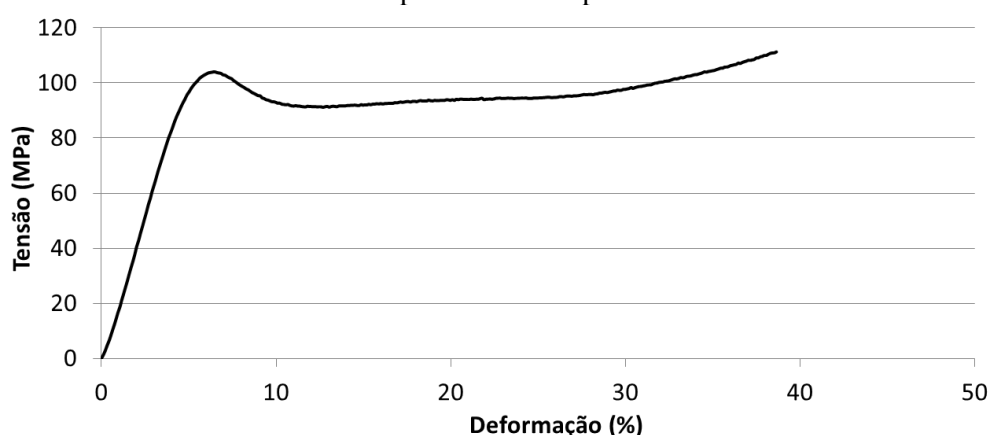


Fonte: Autor.

Nos ensaios de tração, o compósito NT0,1%, atingiu tensão de escoamento de 47 ± 2 MPa, tensão máxima de 55 ± 3 MPa e módulo elástico médio de 2,1 GPa. O material apresentou um alongamento máximo de aproximadamente 5%.

O compósito, reforçado com 0,1% de nanotubos de carbono silanizados, obteve resistência média à tração superior às cinco resinas comerciais testadas, (item 4.1), e também, superior à resina híbrida sem reforços (item 4.6).

Figura 73 – Resultado do ensaio de compressão do compósito com nanotubos de carbono NT0,1%



Fonte: Autor.

Nos ensaios de compressão, o compósito NT0,1% atingiu tensão de escoamento de 104 ± 3 MPa, tensão máxima (ruptura) de 111 ± 5 MPa e aproximadamente 40% de deformação máxima. As tensões e deformação máxima, desse material impresso, foram superiores às resinas comerciais experimentadas (item 4.1).

Para calcular os graus de conversão dos compósitos com nanotubos de carbono silanizados, nos processos de impressão e pós-cura realizados, foram empregados os espectros de FTIR, nas condições: não polimerizado, impresso, e pós-curado. Nos cálculos (Equação 1), foram consideradas as mesmas bandas fixas e variáveis, utilizadas para a resina híbrida. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Graus de conversão do compósito com nanotubos de carbono

Condição	NT0,05%	NT0,1%	NT0,2%
Impresso	69%	67%	56%
Pós-curado	79%	79%	73%

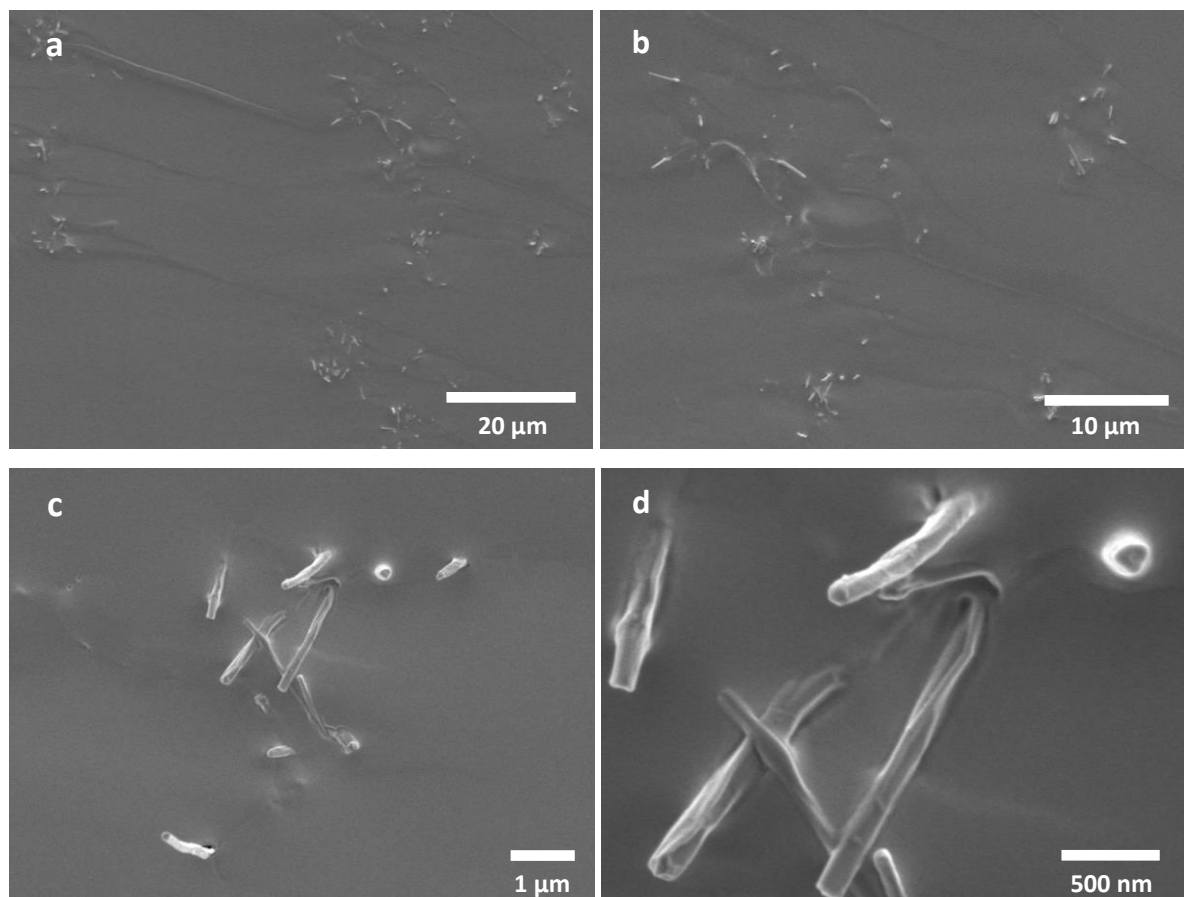
Fonte: Autor.

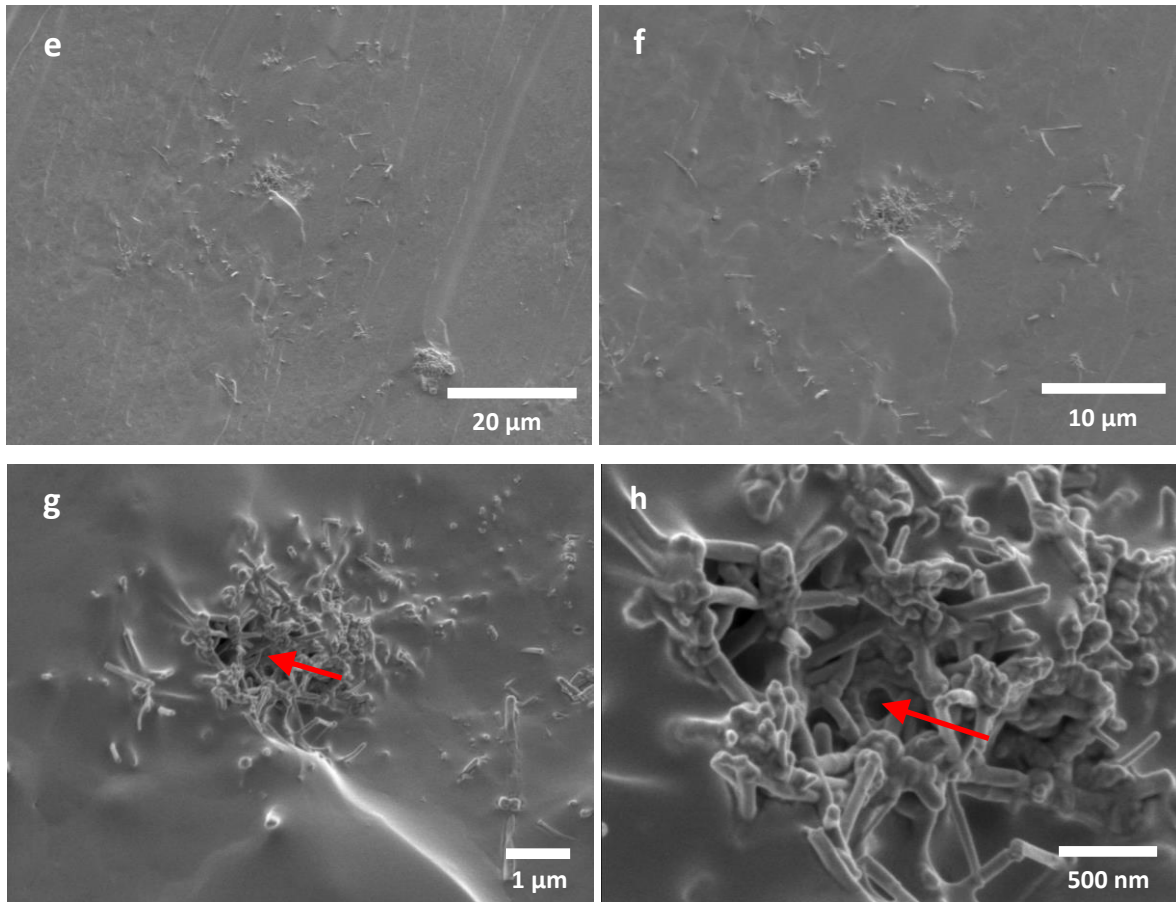
Em comparação com a resina híbrida, a conversão dos compósitos NT0,05% e NT0,1%, pós-curados, foi cerca de 4% menor que a matriz sem reforços, após o mesmo processamento. Essa ínfima redução no grau de fotopolimerização, sugere um diminuto prejuízo à penetração de luz no compósito, para concentrações de nanotubos de carbono menor ou igual a 0,1% em volume, de modo a não impactar significativamente na resistência flexural do material.

O compósito NT0,2%, pós-curado, atingiu um grau de conversão aproximadamente 12% menor que a resina híbrida (matriz), indicando possíveis aglomerações de nanotubos, as quais influenciaram razoavelmente na penetração de luz no material, e por conseguinte, na resistência à flexão do compósito impresso e pós-curado.

Na Figura 74 são mostradas imagens, obtidas por MEV, de superfícies de fratura criogênicas, dos compósitos NT0,1% e NT0,1%-NS. As ampliações, indicadas na legenda, são baseadas na escala em cada imagem correspondente.

Figura 74 – MEV dos compósitos com nanotubos de carbono. a) NT0,1% ~980x. b) NT0,1% ~1900x. c) NT0,1% ~9150x. d) NT0,1% ~26500x. e) NT0,1%-NS ~980x. f) NT0,1%-NS ~1900x. g) NT0,1%-NS ~9150x. h) NT0,1%-NS ~26500x





Fonte: Autor.

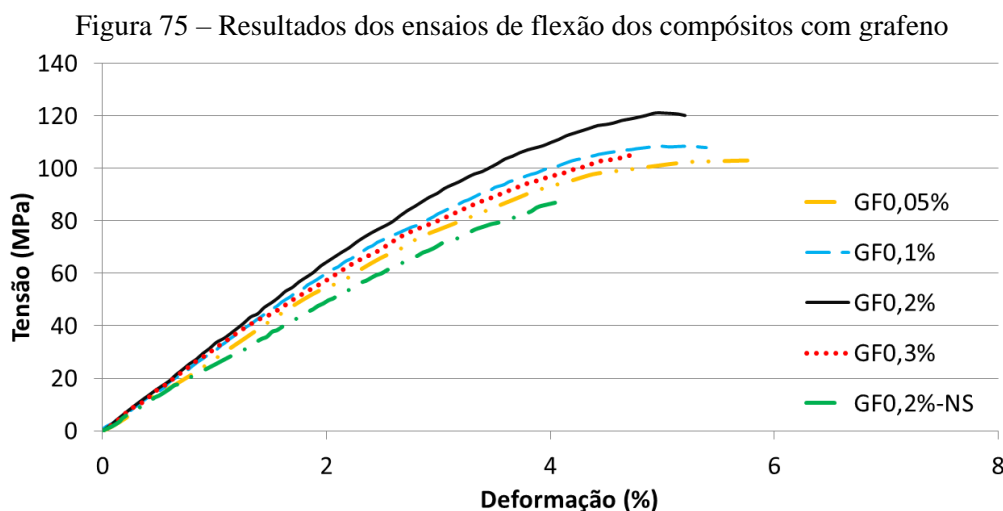
Os dois compósitos observados na Figura 74, com e sem silanização do reforço, apresentaram uma dispersão não uniforme dos nanotubos de carbono na matriz. Nas imagens “a” e “b” (reforços funcionalizados), e também, nas imagens “e” e “f” (reforços não funcionalizados), são verificadas regiões da superfície de fratura com considerável concentração de nanotubos, e outras regiões de matriz pura (somente resina). Porém, com base nos ensaios mecânicos do compósito NT0,1%, mesmo essa não homogeneidade na dispersão, não impede o efeito de reforço dos nanotubos silanizados no material impresso.

Também na Figura 74, nas imagens “c” e “d” (reforços funcionalizados), se observa a separação entre os nanotubos, com a presença de resina entre eles, indicando uma não aglomeração, e adequada ligação do reforço à matriz (ancoragem química). Por outro lado, (ainda Figura 74), nas imagens “g” e “h” (reforços não funcionalizados), se identifica um notório aglomerado de nanotubos, com um vazio de resina entre os reforços, indicado pelas setas em vermelho, evidenciando uma maior tendência de aglomeração e menor interação/afinidade entre os nanotubos de carbono e a resina.

As análises das imagens de MEV, com os materiais NT0,1% e NT0,1%-NS, apontam a efetividade da silanização para melhor adesão do reforço à matriz, em linha com os resultados de resistência à flexão obtidos com os dois compósitos.

- Compósitos de grafeno:

A Figura 75 traz as curvas médias, obtidas nos testes de flexão dos compósitos impressos, com 0,05 %v/v, 0,1 %v/v, 0,2 %v/v e 0,3 %v/v de grafeno funcionalizado (GF0,05%; GF0,1%; GF0,2% e GF0,3%, respectivamente), bem como o compósito impresso com 0,2 %v/v de grafeno não silanizado (GF0,2%-NS).

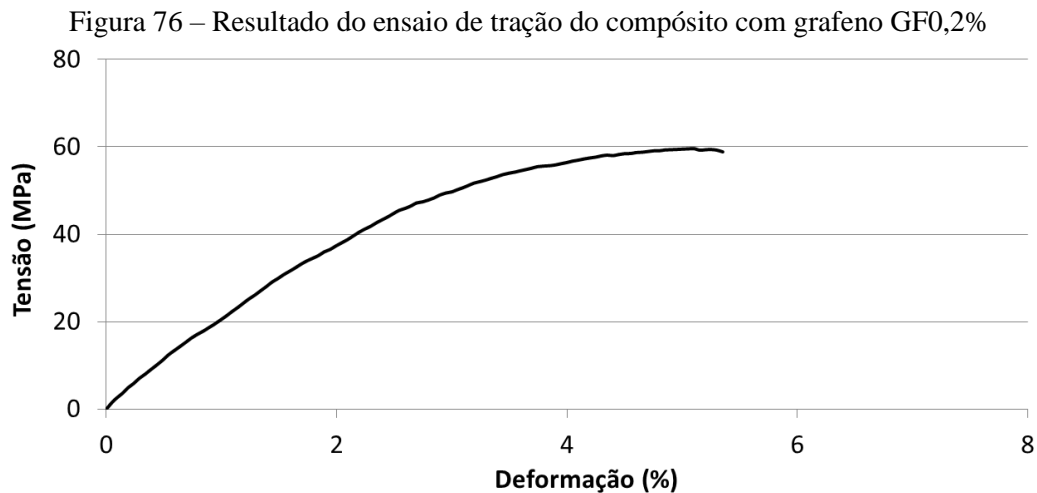


Fonte: Autor.

Com base nas curvas da Figura 75, se observa que o compósito reforçado com 0,2 %v/v de grafeno silanizado, (GF0,2%), foi o de maior resistência à flexão dentre os cinco testados, com resistência de 121 ± 4 MPa, e deformação máxima de aproximadamente 5%. Em oposição, o compósito reforçado com grafeno não funcionalizado, (NT0,2%-NS), apresentou a menor resistência flexural (87 ± 5 MPa), e a menor deformação máxima (4%), entre as cinco composições com grafeno. Nesse sentido, (à exemplo do observado com as fibras e os nanotubos de carbono), também houve um ganho de resistência à flexão do compósito impresso, promovido pela silanização do grafeno, e a consequente ancoragem química do reforço à matriz.

As formulações GF0,05%; GF0,1 e GF0,3% atingiram as resistências máximas em flexão de, respectivamente: 103 ± 3 MPa, 109 ± 4 MPa e 105 ± 4 MPa.

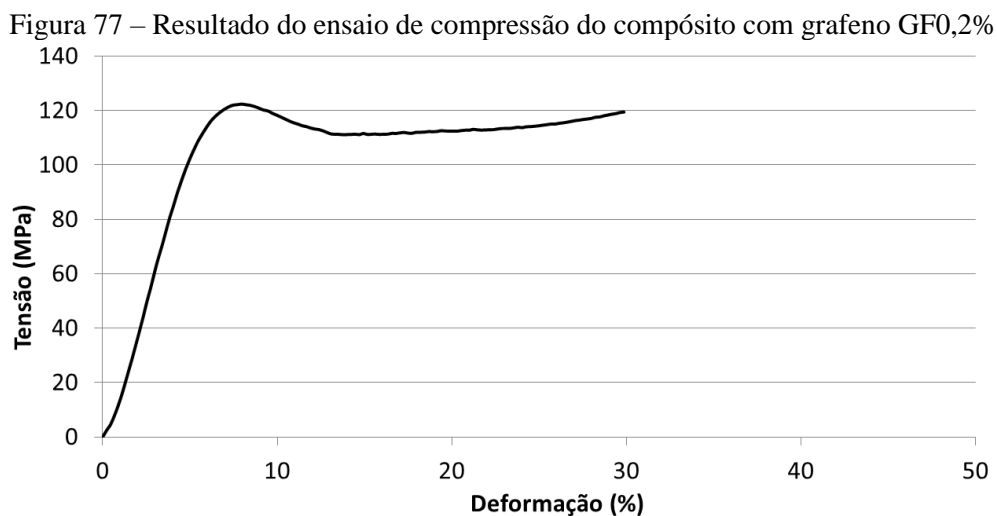
O compósito GF0,2% (de maior resistência flexural), foi testado também em tração e compressão, sendo as curvas médias obtidas, respectivamente, apresentadas na Figura 76 e Figura 77.



Fonte: Autor.

Em tração, o compósito GF0,2% apresentou tensão de escoamento de 51 ± 4 MPa, tensão máxima de 60 ± 3 MPa, módulo elástico médio de 2,2 GPa, e atingiu, em média, aproximadamente 5% de alongamento máximo.

O compósito GF0,2 se provou mais resistente que as cinco resinas comerciais selecionadas e testadas (item 4.1), bem como apresentou maiores resistência à tração e módulo elástico, que a resina híbrida sem reforços e que o compósito com nanotubos de carbono (itens 4.6 e 4.7).



Fonte: Autor.

Em compressão, o compósito GF0,2% atingiu tensão de escoamento de 122 ± 4 MPa, tensão de ruptura de 119 ± 6 MPa, e deformação máxima por volta de 30%. As tensões de escoamento e ruptura, apresentadas por esse compósito reforçado com grafeno, são superiores às resinas comerciais, e às demais formulações, testadas nesse trabalho. Não obstante, se observa uma menor deformação máxima, em relação à resina híbrida e ao compósito com nanotubos de carbono.

Nos cálculos dos graus de conversão dos compósitos reforçados com grafeno funcionalizado, nos processos de impressão e pós-cura realizados, foram empregados os espectros de FTIR, nas condições: não polimerizado, impresso, e pós-curado (conforme feito anteriormente com os outros compósitos). Foram consideradas as mesmas bandas fixas e variáveis, utilizadas para a resina híbrida, e a Equação 1, definida previamente. A Tabela 15 traz os resultados obtidos.

Tabela 15 – Graus de conversão do compósito com grafeno

Condição	GF0,05%	GF0,1%	GF0,2%	GF0,3%
Impresso	71%	71%	70%	70%
Pós-curado	81%	78%	78%	76%

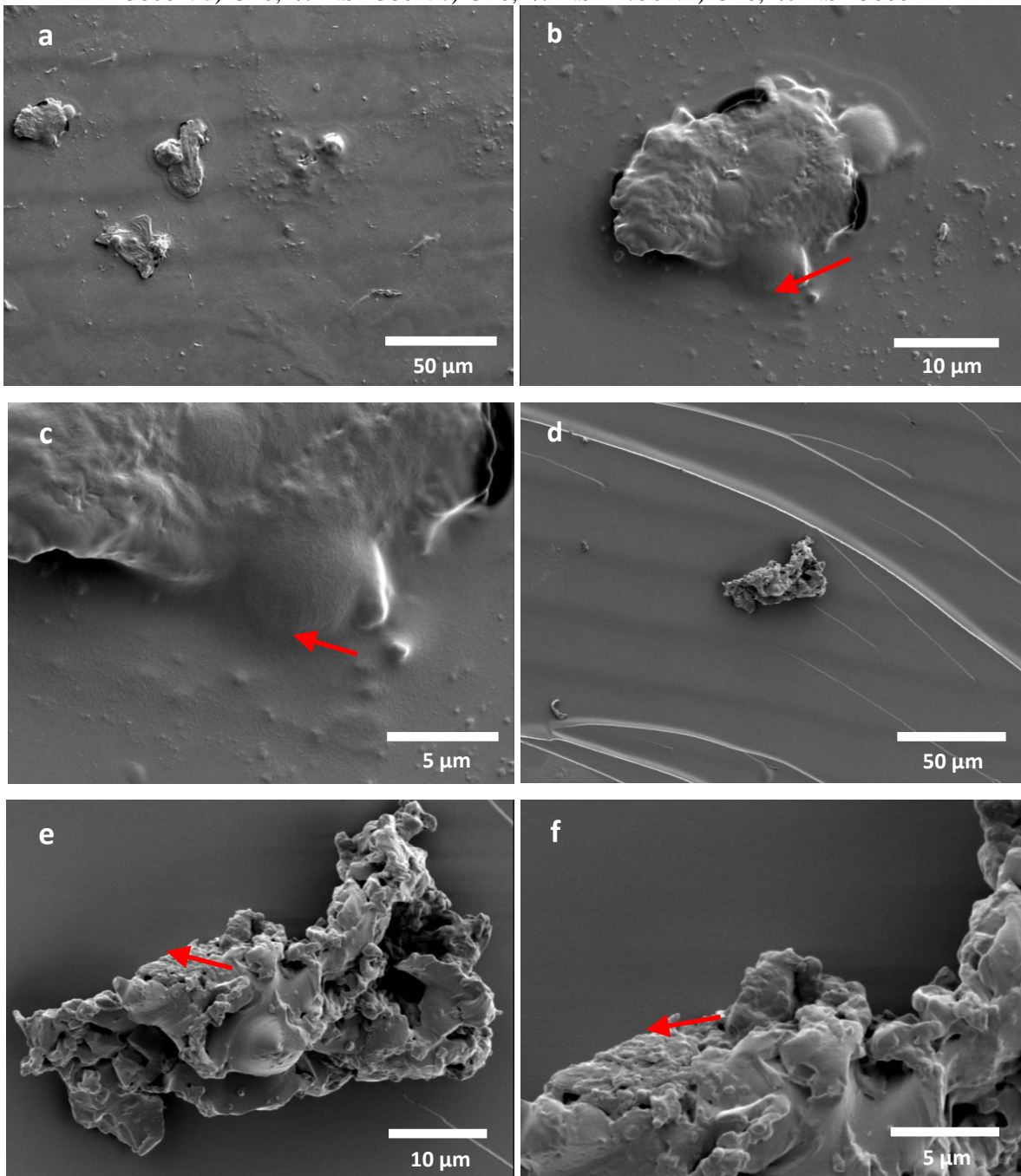
Fonte: Autor.

Para os materiais no estado pós-curado, o compósito GF0,05% teve praticamente o mesmo grau de conversão da resina híbrida, e a formulação GF0,2% (maior resistência flexural), obteve um grau de conversão menos de 5% inferior à matriz sem reforços. Essa baixa redução no grau de fotopolimerização, sugere um ínfimo prejuízo à penetração de luz no compósito, para concentrações de grafeno menor ou igual a 0,2% em volume, de modo a não impactar significativamente na resistência flexural do material.

Mesmo o compósito GF0,3%, pós-curado, atingiu um grau de conversão relativamente próximo do obtido com a resina híbrida sem reforços, (menos de 8% de diferença), sugerindo um menor efeito bloqueador à passagem de luz que os nanotubos de carbono, para as concentrações e processos aplicados.

Nas imagens de MEV, apresentadas na Figura 78, são observadas superfícies de fratura criogênicas, dos compósitos GF0,2% e GF0,2%-NS, sendo as ampliações indicadas na legenda, baseadas na escala em cada imagem correspondente.

Figura 78 – MEV dos compósitos com grafeno. a) GF0,2% ~380x. b) GF0,2% ~1750x. c) GF0,2% ~3800x. d) GF0,2%-NS ~380x. e) GF0,2%-NS ~1750x. f) GF0,2%-NS ~3800x



Fonte: Autor.

Pela Figura 78, se nota que o grafeno silanizado, em diferentes tamanhos de partículas, se distribuiu melhor pela superfície de fratura (imagem “a”), que o material de reforço sem funcionalização (imagem “d”).

Nas imagens “b” e “c” da Figura 78, são observadas regiões de ancoragem, como a indicada pelas setas em vermelho, que evidencia uma continuidade entre a matriz e a superfície do reforço, e uma afinidade do grafeno silanizado com a resina. Já nas imagens “e”

e “f”, se verifica uma interface sem continuidades entre a resina e o material de reforço (indicada pelas setas), bem como a aglomeração do particulado, o que sugere uma menor afinidade entre o grafeno não funcionalizado e a matriz polimérica.

Corroborando os resultados dos ensaios de flexão, as imagens de MEV obtidas com os compósitos GF0,2% e GF0,2%-NS, confirmam a eficácia da funcionalização para a melhor adesão do reforço à matriz, resultando em uma maior resistência mecânica do compósito impresso.

5 CONCLUSÕES

No presente trabalho, foram propostos, desenvolvidos e testados diferentes materiais, aparatos e processamentos, no âmbito da manufatura aditiva por fotopolimerização em cuba, e foram obtidos resultados mecânicos considerados de alto desempenho, com referência às resinas de mercado analisadas e aos polímeros de engenharia usuais.

Para o desenvolvimento do trabalho, foram selecionadas e elaboradas resinas acrílicas, epoxídicas e híbridas; e agentes de reforço à base de carbono, para a formulação de compósitos. Para a manufatura aditiva foi projetada e fabricada uma máquina protótipo com um projetor DLP e dispositivos específicos, assim como foram utilizadas impressoras 3D por LCD comerciais. Corpos de prova impressos e moldados foram avaliados mecanicamente, assim como foram analisadas características de fotopolimerização da resina híbrida e compósitos formulados.

Os resultados obtidos na etapa inicial, com as cinco resinas de mercado testadas, serviram de parâmetro/metapas para as propriedades mecânicas pretendidas com os fotopolímeros a serem desenvolvidos. Foram observadas variações significativas entre as propriedades e comportamentos mecânicos, bem como entre as quantidades e composições das cargas inorgânicas nessas cinco matérias-primas comerciais. Ainda nessa etapa inicial, algumas resinas apresentaram resistência e rigidez comparáveis aos chamados “plásticos de engenharia”, processados por métodos tradicionais de fabricação, destacando a viabilidade da manufatura aditiva para a produção de polímeros de alto desempenho mecânico.

Os aparatos elaborados no âmbito desse trabalho, para confecção de corpos de prova de diferentes materiais, incluíram uma impressora 3D, moldes de silicone e sistemas para alinhamento de materiais de reforço. O equipamento de AM protótipo foi desenvolvido utilizando um projetor DLP comercial como fonte de energia luminosa e montado na configuração *top-down*, viabilizando o uso de uma gama ampla de matérias-primas, com diferentes viscosidades e comportamentos reológicos. Ainda, por ser *top-down*, a impressora facilitou a adaptação de acessórios, como o espalhador/nivelador de resina, e o sistema para alinhamento de materiais de reforços, durante a impressão com matérias-primas compósitas. A impressora 3D protótipo se mostrou eficaz na fabricação de objetos, com reprodução de detalhes e perfis com precisão. O uso de moldes de silicone mostrou viabilizar satisfatória proximidade de resistência mecânica entre peças impressas e moldadas, possibilitando testes introdutórios com menor consumo de recursos em comparação à impressão direta em cuba. Os sistemas de alinhamentos de materiais de reforço, concebidos e montados, fizeram uso de

campo elétrico, e de ondas acústicas estacionárias na superfície de impressão, na tentativa de orientação das partículas nas resinas fotopolimerizáveis, buscando maior resistência mecânica dos impressos.

As resinas acrílicas propostas, contendo apenas um tipo de monômero (PEG-DA), com diferentes concentrações de fotoiniciador (BAPO), bem como com diferentes aditivos (óleo de rícino, PMMA e CaCO₃), obtiveram uma reduzida resistência flexural (abaixo de 10 MPa). Contudo, a formulação com 80,0 %m/m de resina comercial à base de HEMA, 19,6 %m/m de PEG-DA, e 0,4 %m/m de BAPO, atingiu as resistências de: 68 ± 3 MPa em flexão, 46 ± 3 MPa em tração e 79 ± 4 MPa em compressão.

Fibras curtas de carbono, nanotubos de carbono e grafeno foram usados como reforços devido à sua alta resistência e baixa massa específica. Os nanotubos e grafeno também propiciam a propagação da luz durante a fotopolimerização, por suas características dimensionais. Os reforços passaram por um processo de funcionalização de suas superfícies, com o agente silano 3-Glicidiloxipropil-trimetoxissilano (GLYMO). Essa silanização veio a promover maior adesão entre esses materiais de reforços e a resina, em compósitos formulados posteriormente, e as funcionalizações foram confirmadas por meio de FTIR das fibras micrométricas de carbono, nanotubos de carbono e grafeno.

Com o intuito de orientar as partículas de reforço, buscando uma maior resistência mecânica dos materiais impressos, foram utilizados os dois sistemas para alinhamento de reforços nas resinas fotopolimerizáveis, (um sistema utilizando campo elétrico, e o outro utilizando ondas acústicas na superfície de impressão do equipamento de AM protótipo). O alinhamento por campo elétrico foi efetivo apenas para fibras curtas de carbono em baixas concentrações, enquanto o alinhamento por ondas acústicas apresentou resultados limitados. Não foi possível obter um alinhamento uniforme e contínuo dos reforços, levando ao direcionamento do trabalho para o desenvolvimento de resinas híbridas, e de compósitos sem o alinhamento dos materiais de reforço.

Baseado em testes com formulações híbridas diferentes, foi desenvolvida uma resina híbrida (90% acrílica e 10% de epóxi), para AM por fotopolimerização, que obteve resistência mecânica superior às resinas comerciais testadas inicialmente. Os graus de conversão da resina híbrida foram mais altos que os graus de conversão dos dois tipos de monômeros, testados individualmente, o que pode ser atribuído ao efeito plastificante dos monômeros epoxídicos, e a um efeito sinérgico entre os sistemas acrílico e epóxi, durante a fotopolimerização.

Utilizando a resina híbrida como matriz, foram formulados e testados compósitos para manufatura aditiva por fotopolimerização, reforçados com fibras micrométricas de carbono, nanotubos de carbono e grafeno (com e sem funcionalização dos reforços). A silanização dos reforços se mostrou eficaz para uma maior adesão do reforço à matriz, contribuindo para a maior resistência mecânica dos compósitos impressos. Os nanotubos de carbono e grafeno funcionalizados, mesmo em concentrações volumétricas relativamente baixas, promoveram o aumento da resistência mecânica dos materiais impressos por fotopolimerização. O compósito formulado de maior resistência mecânica, (contendo 0,2% v/v de grafeno), apresentou em média, tensões máximas de: 121 MPa em flexão, 60 MPa em tração e 122 MPa em compressão. Em comparação com as resinas comercial mais resistentes, dentre as testadas na primeira etapa do trabalho, o compósito GF0,2%, obteve resistência mecânica superior, cerca de 53% em flexão, 22% em tração, e 45% no escoamento em compressão.

A combinação de resinas fotopolimerizáveis com agentes de reforço funcionalizados provou ter forte potencial inovador, e viabilizar uma elevada resistência dos fotopolímeros, em especial aliada a dispositivos e processos específicos, para impressão 3D por fonte luminosa. Assim, foi alcançado o objetivo principal do presente trabalho, com o desenvolvimento de matérias-primas, aparatos e processos de manufatura aditiva por fotopolimerização em cuba, visando o alto desempenho mecânico dos materiais impressos. Os resultados obtidos representam avanços relevantes na impressão 3D por fotopolimerização, e inspiram novos estudos e desenvolvimentos.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

São sugeridos os seguintes tópicos a serem desenvolvidos em estudos sobre manufatura aditiva por fotopolimerização de materiais de alto desempenho:

- Processos e aparatos para desagregação e dispersão de materiais de reforço em resina líquida.
- Dispositivos para alinhamento de reforços durante a impressão 3D por DLP de compósitos.
- Otimizações de formulações de resinas híbridas.
- Pesquisas e testes com novos fotoiniciadores catiônicos.
- Pesquisas e testes com novos agentes químicos e processos para funcionalização superficial de nanotubos de carbono e grafeno.

- Influência do número de paredes dos nanotubos de carbonos na resistência mecânica dos compósitos.
- Influência do número de camadas do grafeno na resistência mecânica dos compósitos.
- Desenvolvimentos de impressoras de maior potência luminosa para AM de compósitos.
- Aplicação e estudos de caso com peças mecânicas diversas em materiais reforçados com grafeno e nanotubos de carbono.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM 52900:2015**: Standard Terminology for Additive Manufacturing – General Principles – Terminology. West Conshohoken: ASTM International, 2015. 9 p.

AHMADI-MOGHADAM, B. *et al.* Effect of functionalization of graphene nanoplatelets on the mechanical response of graphene/epoxy composites. **Materials and Design**, v. 66, n. 1, p. 142–149, 2015.

AHRENS, C.H. Processos de AM por fotopolimerização em cuba. *In*: VOLPATO, N. (Org.). **Manufatura aditiva: tecnologias e aplicações da impressão 3D**. São Paulo: Edgard Blücher, 2017. p. 129-144.

ALMEIDA, W. J. **Otimização estrutural de protótipos fabricados pela tecnologia fdm utilizando o método dos elementos finitos**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São, 2007.

AMBROGIO, G. *et al.* Additive-incremental forming hybrid manufacturing technique to improve customised part performance. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 37, n. 1, p. 386–391, 2019.

ANDIDEH, M.; ESFANDEH, M. Effect of surface modification of electrochemically oxidized carbon fibers by grafting hydroxyl and amine functionalized hyperbranched polyurethanes on interlaminar shear strength of epoxy composites. **Carbon**, v. 123, n. 1, p. 233–242, 2017.

ANDRE, J. C.; LE MEHAUTE, A.; DE WITTE, O. **Dispositif pour realiser un module de piece industrielle**. Depósito: 16 jul. 1984. Disponível em: <<http://bases-brevets.inpi.fr/fr/document/FR2567668/publications.html>>. Acesso em: 12 jan. 2020.

ANDRZEJEWSKA, E. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. **Progress in Polymer Science**, v. 26, n. 4, p. 605–665, 2001.

ARMENTIA, S. L. *et al.* Polymerization kinetics of acrylic photopolymer loaded with graphene-based nanomaterials for additive manufacturing. **Nanomaterials**, v. 12, n. 24, e4498, 2022.

ASHBY, M. F. **Materials Selection in Mechanical Design**. 3th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2005.

ASIF, S.; CHANSORIA, P.; SHIRWAIKER, R. Ultrasound-assisted vat photopolymerization 3D printing of preferentially organized carbon fiber reinforced polymer composites. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 56, n. 1, p. 1340–1343, 2020.

AZNARTE, E.; AYRANCI, C.; QURESHI, A. J. Digital Light Processing (Dlp): Anisotropic tensile considerations. *In*: SOLID FREEFORM FABRICATION SYMPOSIUM, 2017, Austin. **Proceesings** [...]. Austin: University of Texas, 2017. p. 413–425.

BHATT, P. M. *et al.* A robotic cell for performing sheet lamination-based additive manufacturing. **Additive Manufacturing**, v. 27, n. 1, p. 278–289, 2019.

BONY, A. *et al.* The Effect of Femtosecond Laser Irradiation and Plasmon Field on the Degree of Conversion of a UDMA-TEGDMA Copolymer Nanocomposite Doped with Gold Nanorods. **International Journal of Molecular Sciences** v. 27, n. 1, p. 278–289, 2022.

BROOKS, H.; MOLONY, S. Design and evaluation of additively manufactured parts with three dimensional continuous fibre reinforcement. **JMADE**, v. 90, n. 1, p. 276–283, 2016.

CALIGNANO, F. *et al.* Design of Additively Manufactured Structures for Biomedical Applications : A Review of the Additive Manufacturing Processes Applied to the Biomedical Sector. **Journal of Healthcare Engineering**, v. 2019, n. 1, e9748212, 2019.

CAMARGO, I. L. *et al.* An overview of laser engineered net shaping of ceramics. **Revista Materia**, v. 25, n. 1, e12590, 2020.

CAMARGO, I. L. Design development of a ceramic dlp 3d printer integrating qfd and triz. *In: 26TH INTERNATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING, 2021, Florianópolis. Proceesings [...].* Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2021a.

CAMARGO, I. L. *et al.* **Sistema de recobrimento com lâminas de ação sequencial para manufatura aditiva por fotopolimerização em cuba.** BR1020210215445. Depósito: 27 out. 2021b.

CHA, J. *et al.* Functionalization of carbon nanotubes for fabrication of CNT/epoxy nanocomposites. **Materials and Design**, v. 95, n. 1, p. 1–8, 2016.

CHANDA, A.; SINHA, S. K.; DATLA, N. V. Tribology International Tribological studies of epoxy-carbon nanofiber composites – Effect of nanofiber alignment using AC electric field. **Tribology International**, v. 138, n. 1, p. 450–462, 2019.

CHARTRAIN, N. A.; WILLIAMS, C. B.; WHITTINGTON, A. R. A Review on Fabricating Tissue Scaffolds using Vat Photopolymerization. **Acta Biomaterialia**, v. 74, n. 1, p. 90-111, 2018.

CHATHAM, C. A.; LONG, T. E.; WILLIAMS, C. B. A review of the process physics and material screening methods for polymer powder bed fusion additive manufacturing. **Progress in Polymer Science**, v. 93, n. 1, p. 68–95, 2019.

CHAUHAN, V.; KÄRKI, T.; VARIS, J. Review of natural fiber-reinforced engineering plastic composites, their applications in the transportation sector and processing techniques. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 35, n. 8, p. 1169–1209, 2022.

CHIU, S. *et al.* Thermal and mechanical properties of copper/photopolymer composite. **Rapid Prototyping Journal**, v. 22 n. 4, 2016.

CHRISTIYAN, K. G. J.; CHANDRASEKHAR, U.; VENKATESWARLU, K. A study on the influence of process parameters on the mechanical properties of 3D printed ABS composite. **Materials Science and Engineering**, v. 114, n. 1, e012109, 2016.

COMPTON, B. G.; LEWIS, J. A. 3D-printing of lightweight cellular composites. **Advanced Materials**, v. 26, n. 34, p. 5930–5935, 2014.

CONWAY, H.; GOULDSTONE, C. Vertically aligned carbon nanotubes as interlaminar reinforcement *In: AIAA SCITECH FORUM 2019, San Diego. Proceedings* [...].San Diego: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2019.

CORTÉS, A. *et al.* DLP 4D-Printing of remotely, modularly, and selectively controllable shape memory polymer nanocomposites embedding carbon nanotubes. **Advanced Functional Materials**, v. 31, n. 1, e 202106774, 2021.

CRIVELLO, J. V. Photocurable monomers and oligomers for space applications. **High Performance Polymers**, v. 11, n. 1, p. 141–144, 1999.

CRUMP, S. S. **Apparatus and Method for Creating Three-Dimensional Objects**. US 005121329A. Depósito: 15 jun. 1992.

CUNICO, M. M. **Desenvolvimento de nova tecnologia de manufatura aditiva baseado em formação seletiva de compósito**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

DECKER, C. *et al.* UV-radiation curing of acrylate/epoxide systems. **Polymer**. v. 90, n. 1, p. 5531–5541, 2001.

DESIMONE, J. M. *et al.* **Continuous liquid interphase printing**. US 9205601B2. Concessão: 08 dez. 2015.

DÍAZ-MORENO, C. A. *et al.* Binder jetting additive manufacturing of aluminum nitride components. **Ceramics International**, v. 45, n. 11, p. 13620–13627, 2019.

DILAG, J. *et al.* Design and direct additive manufacturing of three-dimensional surface micro-structures using material jetting technologies. **Additive Manufacturing**, v. 27, n. 1, p. 167–174, 2019.

EVANS, A. D. *et al.* Flow characteristics of carbon fibre moulding compounds. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 90, n. 1, p. 1–12, 2016.

EYERS, R. D.; POTTER, T. A. E-commerce channels for additive manufacturing: an exploratory study. **Journal of Manufacturing Technology Management**, v. Vol. 26, n. 3, p. 390–411, 2015.

FAYAZFAR, H. *et al.* A critical review of powder-based additive manufacturing of ferrous alloys: Process parameters, microstructure and mechanical properties. **Materials and Design**, v. 144, n. 1, p. 98–128, 2018.

FORD, H. **My life and work**. Doubleday: New York 1922.

FRANDSEN, C. S. *et al.* In search for classification and selection of spare parts suitable for additive manufacturing : a literature review. **International Journal of Production Research**, v. 58, n. 4, p. 970–996, 2019.

FRAZIER, W. E. Metal additive manufacturing: A review. **Journal of Materials Engineering and Performance**. v. 23, n. 1, p. 1917–1928, 2014.

GALATI, M.; IULIANO, L. A literature review of powder-based electron beam melting

focusing on numerical simulations. **Additive Manufacturing**, v. 19, n. 1, p. 1–20, 2018.

GIBSON, I. *et al.* **Additive manufacturing technologies**. 3 th. ed. New York: Springer Cham, 2021.

GIBSON, R. F. **Principles of composite material mechanics**. 4 th. ed. Boca Raton: CCR Press, 2016.

GOH, G. D. *et al.* Recent progress in additive manufacturing of fiber reinforced polymer composite. **Advanced Materials Technologies**, v. 4, n. 1, e1800271, 2019.

GOH, G. L.; AGARWALA, S.; YEONG, W. Y. Directed and on-demand alignment of carbon nanotube: A review toward 3d printing of electronics. **Advanced Materials Interfaces**, v. 6, n. 4, e1801318, 2019.

GONZALEZ-GUTIERREZ, J. *et al.* Additive manufacturing of metallic and ceramic components by the material extrusion of highly-filled polymers: A review and future perspectives. **Materials**, v. 11, n. 5, e840, 2018.

GOODRICH, J. *et al.* **Polyurea resins having multiple mechanisms of hardening for use in producing three - dimensional objects**. US 9982164B2. Concessão: 28 mai. 2018.

GORDELIER, T. J. *et al.* Optimising the FDM additive manufacturing process to achieve maximum tensile strength: a state-of-the-art review. **Rapid Prototyping Journal**, v. 25, n. 6, p. 953–971, 2019.

GRAPPIOLO, G. *et al.* Trabecular metal augments for the management of paprosky type iii defects without pelvic discontinuity. **Journal of Arthroplasty**, v. 30, n. 6, p. 1024–1029, 2015.

GUERRA, A. J. *et al.* Photopolymerizable resins for 3d-printing solid-cured tissue engineered implants. **Current Drug Targets**, v. 20, n. 8, p. 823–838, 2019.

GUO, Z. *et al.* Surface functionalized alumina nanoparticle filled polymeric nanocomposites with enhanced mechanical properties. **Journal of Materials Chemistry**, v. 28, n. 1, p. 2800–2808, 2006.

HALDER, S. *et al.* Epoxy/glass fiber laminated composites integrated with amino functionalized ZrO₂ for advanced structural applications. **Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 3, p. 1695–1706, 2016.

HAN, H.; CHO, S. Fabrication of conducting polyacrylate resin solution with polyaniline nanofiber and graphene for conductive 3d printing application. **Polymers**, v. 10, n. 1, e1003, 2018.

HAN, Y. *et al.* High-strength boehmite-acrylate composites for 3D printing: Reinforced filler-matrix interactions. **Composites Science and Technology**, v. 154, n. 1, p. 104–109, 2018.

HARPER, C. A; PETRIE, E. M. **Plastics materials and processes: a concise encyclopedia**. 1 th. ed. Hoboken: Wiley & Sons, 2013.

HASLAM, M. D.; RAEYMAEKERS, B. Aligning carbon nanotubes using bulk acoustic

waves to reinforce polymer composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 60, n. 1, p. 91–97, 2014.

HE, G. *et al.* Effect of multistage tensile extrusion induced fiber orientation on fracture characteristics of high density polyethylene/short glass fiber. **COMPOSITES SCIENCE AND TECHNOLOGY**, v.100, n. 1, p. 1-9, 2014.

HE, Z. *et al.* Dramatically enhanced tensile strength and impact toughness of polydicyclopentadiene composites by covalent bond formation between phenyl-functionalized silica and dicyclopentadiene. **Composites Part B**, v. 170, n. 1, p. 31–40, 2019.

HEIGEL, J. C. *et al.* Experimental investigation of residual stress and its impact on experimental investigation of residual stress and its impact on machining in hybrid additive/subtractive manufacturing society Additive/Subtractive Machining. *In*: 46th SME NORTH AMERICAN MANUFACTURING RESEARCH CONFERENCE, College Station. **Proceesings** [...]. College Station: SME, 2018.

HOEPFNER, J. C.; PEZZIN, S. H. Functionalization of carbon nanotubes with (3-glycidioxypropyl)-trimethoxysilane: Effect of wrapping on epoxy matrix nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 47, p. 1–10, 2016.

HOFSTÄTTER, T. *et al.* Internal fiber structure of a high-performing , additively manufactured injection molding insert. *In*: 34TH INTERNATIONAL CONFERENCE OF THE POLYMER PROCESSING SOCIETY, Taipei. **Proceesings** [...]. Taipei: AIP, 2019.

HUBER, M. P.; MÜLHAUPT, R. Surface-functionalized white sapphire α -al₂o₃ platelets as nanofillers for vinylester composites and heavy duty anchoring systems. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 302, n. 1, e201600420, 2017.

ISLAM, M. H. *et al.* Graphene and CNT-based smart fiber-reinforced composites: A review. **Advanced Functional Materials**, v. 32, n. 40, e 2205723, 2022.

JAWAHAR, A.; MARAGATHAVALLI, G. Applications of 3D printing in dentistry – A review. **Journal of Pharmaceutical Sciences and Research**, v. 11, n. 5, p. 1670-1675, 2019.

KADRY, H. *et al.* Digital light processing (DLP) 3D-printing technology and photoreactive polymers in fabrication of modified-release tablets. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 135, n. 1, p. 60–67, 2019.

KHAN, S. U.; POTHNIS, J. R.; KIM, J. K. Effects of carbon nanotube alignment on electrical and mechanical properties of epoxy nanocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 49, n. 1, e1700412, 2013.

KIM, J. *et al.* Fabrication of graphene nanoplatelet/epoxy nanocomposites for lightweight and high-strength structural applications. **Particle and Particle Systems Characterization**, v. 35, n. 6, e1700412, 2018.

KÖBLER, J. *et al.* Fiber orientation interpolation for the multiscale analysis of short fiber reinforced composite parts. **Computational Mechanics**, v. 61, n. 6, p. 729–750, 2018.

KODAMA, H. Automatic method for fabricating a three-dimensional plastic model with

photo-hardening polymer. **Review of Scientific Instruments**, v. 52, n. 11, p. 1770–1773, 1981.

KONG, J. *et al.* Progress in Polymer Science Polymer-based composites by electrospinning: Preparation & functionalization with nanocarbons. **Progress in Polymer Science**, v. 86, n. 1, p. 40–84, 2018.

KOUIDRI, F. Z. *et al.* Tailoring the properties of polyanilines/SiC nanocomposites by engineering monomer and chain substituents. **Journal of Molecular Structure**, v. 1188, n. 1, p. 121–128, 2019.

KUMAR, A.; SHARMA, K.; DIXIT, A. R. A review on the mechanical properties of polymer composites reinforced by carbon nanotubes and graphene. **Carbon Letters**, v. 31, n. 2, p. 149–165, 2021.

KWON, H. *et al.* Graphene oxide-reinforced aluminum alloy matrix composite materials fabricated by powder metallurgy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 698, n. 1, p. 807–813, 2017.

LANTEAN, S. *et al.* Development of new hybrid acrylic/epoxy DLP-3D printable materials. **Inventions**, v. 3, n. 29, p. 1–13, 2018.

LAVAGNA, L. *et al.* Cement-based composites containing functionalized carbon fibers. **Cement and Concrete Composites**, v. 88, n. 1, p. 165–171, 2018.

LEE, J. *et al.* The effect of silica composite properties on DLP-stereolithography based 3D printing. **Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology**, v. 29, n. 2, p. 54–60, 2019.

LI, V. C. *et al.* 3D printed cellulose nanocrystal composites through digital light processing. **Cellulose**, v. 26, n. 6, p. 3973–3985, 2019.

LI, Y. *et al.* Temperature-dependent longitudinal tensile strength model for short-fiber-reinforced polymer composites considering fiber orientation and fiber length distribution. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 17, p. 12190–12202, 2018.

LIM, D. D. *et al.* High-resolution and electrically conductive three-dimensional printing of carbon nanotube-based polymer composites enabled by solution intercalation. **Carbon**, v. 194, n. 1, p. 1–9, 2022.

LOVO, J. F. P. *et al.* Synthetic granite composite for precision equipment structures. **Revista Materia**, v. 23, n. 4, e12229, 2018.

LOVO, J. F. P. *et al.* Mechanical structural design based on additive manufacturing and internal reinforcement. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science**, v. 234, n. 2, p. 417–426, 2019a.

LOVO, J. F. P. *et al.* Análise de resinas para manufatura aditiva por DLP. *In: 10º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO*, 2019, São Carlos. **Anais [...]** São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2019b.

LOVO, J. F. P. *et al.* Vat photopolymerization additive manufacturing resins: Analysis and

case study. **Materials Research**, v. 23, n. 4, e20200010, 2020.

LOVO, J. F. P. *et al.* Estudo e formulação de matérias primas para impressão 3d por fotopolimerização. *In: 11º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO*, 2021, Curitiba. **Anais [...]** Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2021a.

LOVO, J. F. P. *et al.* Formulation and tests of hybrid photocurable resins for additive manufacturing. *In: 26TH INTERNATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING*, 2021, Florianópolis. **Proceesings [...]**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2021b.

LÖWA, N. *et al.* 3D-printing of novel magnetic composites based on magnetic nanoparticles and photopolymers. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 469, n. 1, p. 456–460, 2019.

LU, L. *et al.* Acoustic field-assisted particle patterning for smart polymer composite fabrication in stereolithography. **3D Printing and Additive Manufacturing**, v. 5, n. 2, p. 151–159, 2018.

MALALLAH, R. *et al.* A Review of Hologram Storage and Self-Written Waveguides Formation in Photopolymer Media. **Polymers**, v. 9, n. 8, e337, 2017.

MANDOLINI, M. *et al.* Selective laser sintered mould for orbital cavity reconstruction. **Rapid Prototyping Journal**, v. 95, n. 1, p. 95–103, 2019.

MEDELLIN, A. *et al.* Vat Photopolymerization 3D Printing of Nanocomposites: a Literature Review. **Journal of Micro and Nano-Manufacturing**, v. 7, n. 3, e031006, 2019.

MONTAGNA, L. S. *et al.* Recycling of carbon fiber-reinforced thermoplastic and thermoset composites : A review. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 32, n. 8, p. 1–26, 2022.

MORTAZAVIAN, S.; FATEMI, A. Effects of fiber orientation and anisotropy on tensile strength and elastic modulus of short fiber reinforced polymer composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 72, n. 1, p. 116–129, 2015.

NETTO, J. M. J.; SILVEIRA, Z. DE C. Método de avaliação de variantes de solução aplicado a uma impressora 3-D portátil, baseada na tecnologia LOM. *In: 10º CONGRESSO BRASILEIRO DE INOVAÇÃO E GESTÃO DE DESENVOLVIMENTO DO PRODUTO*, 2015, Itajubá. **Anais [...]** Itajubá: Universidade Federal de Itajubá, 2015.

NGO, T. D. *et al.* Additive manufacturing (3D printing): A review of materials , methods , applications and challenges. **Composites Part B: Engineering**, v. 143, n. 1, p. 172–196, 2018.

NI, X.; WARDLE, B. L. Experimental investigation of interlaminar fracture micro-mechanisms of aligned carbon nanotube-reinforced aerospace laminated composites. *In: AIAA Scitech Forum*, 2019, San Diego. **Proceesings [...]**. San Diego: AIAA, 2019.

NING, F. *et al.* Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling. **Composites Part B: Engineering**, v. 80, n.1, p. 369–378, 2015.

NIU, Y. *et al.* Preparation, characterization and properties of amine-functionalized silicon carbide/polyimide composite films. **RSC Advances**, v. 4, n. 54, p. 28456–28462, 2014.

OLIVERA, S. *et al.* Plating on acrylonitrile – butadiene – styrene (ABS) plastic : a review. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 8, p. 3657–3674, 2016.

OLMOS, L. G. *et al.* 3D DLP additive manufacturing : printer and validation, *In: 24TH INTERNATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING*, 2017, Curitiba. **Proceesings** [...]. Curitiba: PUC-PR, 2017.

PALAGANAS, N. B. *et al.* 3D printing of photocurable cellulose nanocrystal composite for fabrication of complex architectures via stereolithography. **Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 39, p. 34314–34324, 2017.

PLESSIS, A. *et al.* Properties and applications of additively manufactured metallic cellular materials: A review **Progress in Materials Science**, v. 125, n. 1, e100918, 2022.

PRAKASH, K. S.; NANCHARAIH, T.; RAO, V. V. S. Additive manufacturing techniques in manufacturing -an overview. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 2, p. 3873–3882, 2018.

RASHID, A. A. *et al.* Vat photopolymerization of polymers and polymer composites : Processes and applications. **Additive Manufacturing**, v. 47, n. 1, e102279, 2021.

RAVINDRAN, A. R. *et al.* Multi-scale toughening of epoxy composites via electric fi eld alignment of carbon nano fi bres and short carbon fi bres. **Composites Science and Technology**, v. 167, p. 115–125, 2018.

REDWOOD, B. **Additive manufacturing technologies: an overview**. Disponível em: <<https://www.3dhubs.com/knowledge-base/additive-manufacturing-technologies-overview/>>. Acesso em: 27 set. 2019.

REN, L. *et al.* 3D magnetic printing of bio-inspired composites with tunable mechanical properties. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 20, p. 14274–14286, 2018.

RODRIGUES, A. **Estudante de engenharia cria a primeira impressora 3D comercial do país**, 2013. Disponível em: <<http://revistagalileu.globo.com/Revista/Common/0,,ERT329483-18541,00.html>>. Acesso em: 27 set. 2019.

ROGERS, H. *et al.* 3D printing: An analysis of emerging business models, *In: 2018 IEEE INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENGINEERING, TECHNOLOGY AND INNOVATION (ICE/ITMC)*, 2018, Stuttgart. **Proceesings** [...]. Stuttgart: IEEE, 2018.

ROY, S. *et al.* Effect of carbon nanotube (CNT) functionalization in epoxy-CNT composites. **Nanotechnology Reviews**. v. 7, n. 6, p. 475–485, 2019.

SABOORI, A. *et al.* Application of directed energy deposition-based additive manufacturing in repair. **Applied Sciences**, v. 9, n. 16, p. 3316, 2019.

SANGERMANO, M.; ROPPOLO, I.; CHIAPPONE, A. New horizons in cationic photopolymerization. **Polymers**, v. 10, n. 2, p. 136, 2018.

SANJAY, M. R. *et al.* Characterization and properties of natural fiber polymer composites: A

comprehensive review. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, n. 1, p. 566–581, 2018.

SANJAYAN, J. G.; NAZZARI, A.; NEMATOLLAHI, B. **3D Concrete printing for construction applications**. Hawthorn: Elsevier, 2019.

SANTOLIVUO, O.; COLOMBO, P.; ORTONA, A. Additive Manufacturing of ceramic components by Digital Light Processing: A comparison between the “bottom-up” and the “top-down” approaches. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, n. 6, p. 2140–2148, 2019.

SAYYAD, A. S.; GHUGAL, Y. M. On the free vibration analysis of laminated composite and sandwich plates: A review of recent literature with some numerical results. **Composite Structures**, v. 129, p. 177–201, 2015.

SCHLOTTHAUER, T.; NOLAN, D.; MIDDENDORF, P. Influence of short carbon and glass fibers on the curing behavior and accuracy of photopolymers used in stereolithography. **Additive Manufacturing**, v. 42, n. 1, e102005, 2021.

SEPAHI, M. T. *et al.* Mechanical Properties of 3D-Printed Parts Made of Polyethylene Terephthalate Glycol. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 30, n. 9, p. 6851–6861, 2021.

SHAO, Y. *et al.* Flexible Force Sensor with Micro-pyramid Arrays Based on 3D Printing. *In: 2018 IEEE SENSORS*, 2018, New Delhi. **Proceedings [...]**. New Delhi: IEEE, 2018.

SHEN, C.; OYADIJI, S. O. The processing and analysis of graphene and the strength enhancement effect of graphene-based filler materials: A review. **Materials Today Physics**, v. 15, p. 100257, 2020.

SHIGLEY, J. **Mechanical engineering design**. 9th. ed. New York: McGraw-Hill, 2015.

SHOUKROUN, D. *et al.* Edge illumination X-ray phase contrast imaging for impact damage detection in CFRP. **Materials Today Communications**, v. 31, n. 103279, p. 1-9, 2022.

SINGH, S.; SINGH, R. Fused deposition modelling based rapid patterns for investment casting applications: a review. **Rapid Prototyping Journal**, v. 22, n. 1, p. 123–143, 2016.

SUN, J. *et al.* Extrusion-based food printing for digitalized food design and nutrition control. **Journal of Food Engineering**, v. 220, p. 1–11, 2018.

TANG, L. *et al.* Functionalized glass fibers cloth/spherical BN fillers/epoxy laminated composites with excellent thermal conductivities and electrical insulation properties. **Composites Communications**, v. 16, p. 5–10, 2019.

TANG, P. *et al.* Tough , Strong , and Conductive Graphene Fibers by Optimizing Surface Chemistry of Graphene Oxide Precursor. **Advanced Functional Materials**, v.32, n. 2112156, p. 1–11, 2022.

TANG, Y.; ZHAO, Y. F. A survey of the design methods for additive manufacturing to improve functional performance. **Rapid Prototyping Journal**, v. 22, n. 3, p. 569–590, 2016.

THOMAS, A. *et al.* Real-time feedback controlled conversion in vat photopolymerization of

ceramics: A proof of principle. **Additive Manufacturing**, v. 30, n. 1, e100775, 2019.

THRASHER, C. J. **Advance methods and materials for vat photopolymerization additive manufacturing**. Thesis (Master of Science) University of Washington, 2017.

TOBI, A. L. M. *et al.* Cost viability of 3D printed house in UK. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 319, n. 1, 2018.

TOFAIL, S. A. M. *et al.* Additive manufacturing: scientific and technological challenges, market uptake and opportunities. **Materials Today**, v. 21, n. 1, p. 22–37, 2018.

TUMBLESTON, J. R. *et al.* Continuous liquid interface production of 3D objects. **Science**, v. 347, n. 6228, p. 1349–1352, 2015.

URHAL, P. *et al.* Robot assisted additive manufacturing: A review. **Robotics and Computer-Integrated Manufacturing**, v. 59, n.1, p. 335–345, 2019.

VASIREDDI, R.; BASU, B. Conceptual design of three-dimensional scaffolds of powder-based materials for bone tissue engineering applications. **Rapid Prototyping Journal**, v. 21, n. 6, p. 716–724, 2015.

VOLPATO N; CARVALHO, J.; FORTULAN C. A. Processos de AM por jateamento de material e jateamento de aglutinante. *In*: VOLPATO, N. (Org.). **Manufatura aditiva: tecnologias e aplicações da impressão 3D**. São Paulo: Edgard Blücher, 2017. p. 181-211.

VOLPATO, N. **Manufatura aditiva: tecnologias e aplicações da impressão 3D** 2017. 1 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2017.

WANG, G. *et al.* Efficient Photoinitiating System Based on Diaminoanthraquinone for 3D Printing of Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites under Visible Light. **ACS Applied Polymer Materials**, v. 1, p. 1129–1135, 2019.

WANG, H. *et al.* Flexible and robust amino-functionalized glass fiber filter paper/polyaniline composite films as free-standing tensile-tolerant electrodes for high performance supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 228, p. 371–379, 2017.

WANG, W. *et al.* Controlled architecture of macrocyclic ligand functionalized polymer brushes from glass fibers using surface-initiated ICAR ATRP technique for adsorptive separation of lithium isotopes. **Chemical Engineering Journal**, v. 336, p. 669–678, 2018.

WANG, Y.; PILLAI, S. K. R.; CHAN-PARK, M. B. High-performance partially aligned semiconductive single-walled carbon nanotube transistors achieved with a parallel technique. **Small**, v. 9, n. 17, p. 2960–2969, 2013.

WOHLERS, T.; GORNET, T. **History of additive manufacturing**. Fort Collins: Wohlers Associates, Inc., 2014. (Wohlers Report 2014).

WU, J. *et al.* Journal of the Mechanics and Physics of Solids Evolution of material properties during free radical photopolymerization. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 112, p. 25–49, 2018.

WYATT, M. C. Custom 3D-printed acetabular implants in hip surgery – innovative

breakthrough or expensive bespoke upgrade? **HIP International**, v. 25, n. 4, p. 375–379, 2015.

WILTS, E *et al.* Vat Photopolymerization of Charged Monomers: 3D Printing with Supramolecular Interactions. **Polymer Chemistry**, v. 12, n. 10, p. 1442-1451, 2019.

XIN, Y. *et al.* Surface Functionalization of SU-8 Vertical Waveguide for Biomedical Sensing: Bacteria Diagnosis. *In: EUROSENSORS*, 2018, Graz. **Proceedings** [...]. Graz: MDPI, 2018.

YAMAZAKI, T. Development of A Hybrid Multi-tasking Machine Tool: Integration of Additive Manufacturing Technology with CNC Machining. *In: 18TH CIRP CONFERENCE ON ELECTRO PHYSICAL AND CHEMICAL MACHINING (ISEM XVIII)*, 2016, Tokyo. **Proceedings** [...]. Tokyo: CIRP 2016.

YANG, Y.; LI, L.; ZHAO, J. Mechanical property modeling of photosensitive liquid resin in stereolithography additive manufacturing: Bridging degree of cure with tensile strength and hardness. **Materials and Design**, v. 162, n. q, p. 418–428, 2019.

YUNUS, D. E. *et al.* Shear induced alignment of short nano fibers in 3D printed polymer composites. **Nanotechnology**, v. 27, n. 49, p. 1-8, 2016.

ZARNEGAR, Z.; SHOKRANI, Z.; SAFARI, J. Asparagine functionalized Al₂O₃ nanoparticle as a superior heterogeneous organocatalyst in the synthesis of 2-aminothiazoles. **Journal of Molecular Structure**, v. 1185, n. 1, p. 143–152, 2019.

ZHAN, H. *et al.* Highly aligned and densified carbon nanotube films with superior thermal conductivity and mechanical strength. **Carbon**, v. 186, n.1, p. 205–214, 2022.

ZHANG, J.; XIAO, P. 3D printing of photopolymers. **Polymer Chemistry**, v. 9, n. 13, p. 1530–1540, 2018.

ZHANG, R. L. *et al.* Directly grafting graphene oxide onto carbon fiber and the effect on the mechanical properties of carbon fiber composites. **Materials and Design**, v. 93, n. 1, p. 364–369, 2016.

ZHU, Z. *et al.* High-mechanical-strength polyimide aerogels crosslinked with 4, 4'-oxydianiline-functionalized carbon nanotubes. **Carbon**, v. 144, n. 1, p. 24–31, 2019.

ZIMMERMANN, M. *et al.* Fracture load of CAD / CAM-fabricated and 3D-printed composite crowns as a function of material thickness. **Clinical Oral Investigations**, v. 23, n.1, p. 2777–2784, 2019.



EESC • USP