

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

DOUGLAS HENRIQUE LIMA DUTRA

**CARACTERIZAÇÃO DE RESINAS FOTOPOLIMÉRICAS E SUAS
MISTURAS PARA APLICAÇÃO EM MANUFATURA ADITIVA**

Florianópolis

2023

DOUGLAS HENRIQUE LIMA DUTRA

**CARACTERIZAÇÃO DE RESINAS FOTOPOLIMÉRICAS E SUAS
MISTURAS PARA APLICAÇÃO EM MANUFATURA ADITIVA**

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheiro de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra

Coorientador: Dr. Leonardo Santana

Florianópolis

2023

Lima Dutra, Douglas Henrique
CARACTERIZAÇÃO DE RESINAS FOTOPOLIMÉRICAS E SUAS
MISTURAS PARA APLICAÇÃO EM MANUFATURA ADITIVA / Douglas
Henrique Lima Dutra ; orientador, Guilherme Mariz Oliveira
Barra, coorientador, Leonardo Santana, 2023.
92 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico,
Graduação em Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

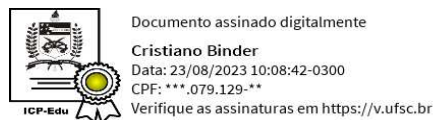
1. Engenharia de Materiais. 2. Manufatura Aditiva. 3.
Fotopolimerização em Cuba. 4. Impressão 3D. 5. Polímeros. I.
Oliveira Barra, Guilherme Mariz. II. Santana, Leonardo.
III. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em
Engenharia de Materiais. IV. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

DOUGLAS HENRIQUE LIMA DUTRA

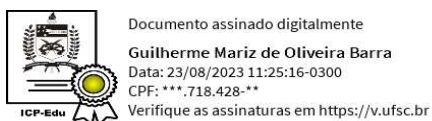
**CARACTERIZAÇÃO DE RESINAS FOTOPOLIMÉRICAS E SUAS
MISTURAS PARA APLICAÇÃO EM MANUFATURA ADITIVA**

Este Trabalho de Graduação foi julgado adequado para a obtenção do título de Engenheiro de Materiais e aprovado em sua forma final pela Comissão Examinadora e pelo Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

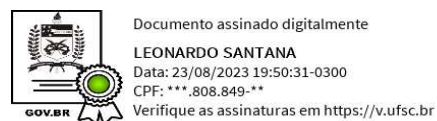


Cristiano Binder, Dr.
Coordenador do Curso

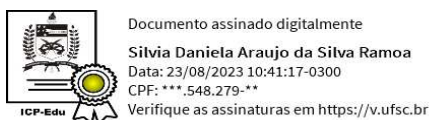
COMISSÃO EXAMINADORA:



Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr.



Leonardo Santana, Dr.



Sílvia Daniela Araújo da Silva Ramoa, Dra.



Mayara Bertolini, Dra.

Florianópolis, 22 de agosto de 2023.

Aos meus pais, Sérgio e Tânia
Ao meu irmão, Gustavo
A Deus

AGRADECIMENTOS

A Deus;

Aos meus pais e irmão que me apoiaram e incentivaram sempre com muito amor e carinho durante todo o período dedicado ao desenvolvimento deste trabalho;

Ao professor e orientador Guilherme Barra pela confiança e oportunidade fornecida para a realização dos trabalhos;

Aos professores do curso de Engenharia de Materiais da UFSC, em especial Fernando Forcellini e Sônia Probst, e membros da Coordenadoria, por todos os auxílios, esclarecimentos e atenção prestativa durante todo o período de graduação;

Ao meu coorientador Leonardo Santana pela dedicação, conselhos e amizade ao longo dos meses em que trabalhamos juntos na construção deste trabalho;

Aos membros do Grupo de Pesquisa em Polímeros e Manufatura Aditiva, em especial Danay, Arthur, Sílvia pelo acolhimento e bons momentos compartilhados;

A todos que contribuíram com o desenvolvido deste trabalho, direta ou indiretamente, com o fornecimento dos equipamentos, materiais e recursos utilizados;

E aos colegas de curso pelos momentos de aprendizado e companheirismo ao longo dos anos de graduação.

Meus sinceros agradecimentos a todos!

RESUMO

Um dos principais símbolos da expansão do mercado de tecnologias modernas, são os processos de Manufatura Aditiva (MA), que trazem soluções rápidas e de baixo custo para empresas e instituições de pesquisa que buscam competitividade e evolução científica em cenários de desenvolvimento de produtos flexíveis, design customizados e Engenharia de Materiais. As tecnologias de fotopolimerização em cuba vêm se destacando no universo da MA devido ao crescimento de projetos relacionados e do comércio de máquinas de baixo custo, geralmente do tipo desktop, e da variedade de matérias-primas acessíveis para a fabricação das peças especiais. Além disso, são técnicas com boa resolução construtiva, precisão dimensional e qualidade das superfícies dos produtos impressos, fatores essenciais para seu uso em diversos campos de aplicação. Tal tecnologia, também conhecida como Impressão 3D de resinas fotopoliméricas, já abrange diversos campos da indústria, com aplicações na medicina, moldagem, montagem, prototipagem, entre outras. O que foi iniciado pela Estereolitografia (SLA), hoje em dia move o avanço de processos de impressão de camada a camada como a Estereolitografia Mascarada (MSLA). Porém, ainda há poucas análises dos pós processamentos, materiais e misturas utilizados nas impressões. Este estudo teve como objetivo avaliar o comportamento viscoelástico, propriedades térmicas e químicas, e a densidade de resinas fotopolimérica rígidas e flexíveis, além de misturas entre elas, quando processadas com diferentes ajustes paramétricos e tempos de pós-cura. Amostras das resinas rígidas *Basic* da Anycubic® e *ABS-Like* da Elegoo®, além da resina flexível *Rapid Flex100* da Monocure3D®, e duas misturas em peso entre elas nas proporções de 70-30% e 50-50%, foram fabricadas e posteriormente tratadas em 0, 5, 15 e 60 minutos de tempo de exposição de pós-cura luz UV. As amostras foram lavadas em álcool isopropílico 99% e armazenadas hermeticamente e em locais escuros para serem posteriormente testadas em ensaios Dinâmico Mecânicos (DMA), Espectroscopias no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Termogravimetria (TGA) e Densidade. Os dados dos resultados expuseram que, em sua maioria, a performance dos materiais aumentou diretamente proporcional aos tempos de exposição de pós-cura.

Palavras-Chave: Fotopolimerização; Manufatura Aditiva; Impressão 3D; Resinas Fotopoliméricas; Polímeros; Engenharia de Materiais.

ABSTRACT

One of the main symbols from the market's expansion of modern technologies are the processes of Additive Manufacturing (AM), bringing fast and low-cost solutions to companies and research institutions alike who search for competitiveness and scientific evolution in the flexible products, customized designs and Materials Science and Engineering development scenario. The vat photopolymerization technologies has been standing out among the AM universe due to the growth in related projects and the commercialization of low-cost machines, usually of desktop type, and the variety of prime materials accessible for the fabrication of special parts. Furthermore, the involved techniques bring good building resolution, dimensional precision and surface finish quality of the printed products, which are fundamental factors for their use in the many available fields of application. Such technology, also known as 3D Printing of photopolymeric resins, already embrace many fields of the industry with applications on medicine, molding, packaging, prototyping, among others. What started with Stereolithography Apparatuses (SLA), nowadays it drives the advancement of layer-by-layer printing processes such as the Masked Stereolithography (MSLA) technology. However, there still is little analysis of the post processes, materials and its mixture used in printing. The present study has the goal to evaluate the viscoelastic behavior, thermal and chemical properties, and the cured density of both tough and flexible photopolymeric resins, in addition to their mixtures, when processed in different, adjusted parameters and post curing times. Samples of the *Basic Anycubic*® and *ABS-Like Elegoo*® tough resins, and also of the *Rapid Flex100 Monocure3D*® flexible resin, and two of their mixtures in different proportions (70-30% and 50-50%, by weight), were fabricated and post treated in 0, 5, 15 and 60 minutes of UV light post cure exposing times. All of the samples were washed in 99% isopropyl alcohol and hermetically stored in blacked-out storages to be analyzed in Dynamic Mechanical (DMA), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetry (TGA) and Density experiments. The result data exposed that, most of the tested materials performance improved proportionally to the post curing exposing times.

Key-words: Photopolymerization, Additive Manufacturing, 3D Printing, Photopolymeric Resins, Polymers, Materials Science and Engineering.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Cadeia de Processos de Sistemas de MA. Adaptado de [6].	30
Figura 2 – Esquema da Fotopolimerização de resinas. Adaptado de [9].	31
Figura 3 - Sistema de Estereolitografia (SLA) simplificado [adaptado de 12].	32
Figura 4 - Sistema de Projeção de Luz Digital (DLP) [adaptado de 14].	33
Figura 5 - Sistema de Estereolitografia Mascarada (MSLA) auxiliado por Display de Cristal Líquido (LCD) [adaptado de 17].	33
Figura 6 - Demonstração da espessura da camada (h) na Impressão 3D. Adaptado de [19].	34
Figura 7 - Demonstração da orientação de impressão das peças [21].	35
Figura 8 - (A) Módulo de armazenamento e (B) tanõ em função da temperatura de amostras curadas de 0-60 minutos [19].	36
Figura 9 - (A) tanõ em função da temperatura e (B) módulo de Young de amostras curadas de 0-45 minutos [23].	36
Figura 10 - Estrutura molecular de monômeros de Acrilato. Adaptado de [3].	37
Figura 11 - Processo de polimerização por radical-livre. P-I: Indica o fotoiniciador; I*: Indica um radical livre; M: Indica um monômero. Adaptado de [3].	37
Figura 12 - Fluxograma de Processos da Impressão 3D por Fotopolimerização em Cuba.	39
Figura 13 - Impressora 3D – <i>Anycubic Photon Mono 4K</i> .	40
Figura 14 - (A) Álcool Isopropílico; (B) Máquina Wash&Cure 2.0; (C) Lavagem em andamento com IPA; (D) Suporte de amostras para pós-cura.	41
Figura 15 - Agitador Magnético Dist DI-01.	41
Figura 16 – (A): Amostras presas à plataforma de cura; (B): Agitação de 3 minutos para limpeza das amostras na máquina Wash&Cure 2.0.	43
Figura 17 – (A): Amostras sendo pós-curadas na máquina Wash&Cure 2.0; (B): Amostras finalizadas em 0, 5, 15 e 60 minutos de pós-cura, da esquerda para a direita.	44
Figura 18 - Desenho 3D das dimensões das amostras.	46
Figura 19 - Figura Amostras 3D do Software <i>Photon Workshop</i> .	47
Figura 20 - (A) Resinas Basic e Flex em proporção 70-30; (B) Resinas Basic e Flex em proporção 50-50; (C) Resinas Basic e Flex misturadas	49
Figura 21 - Espectrômetro FTIR <i>Bruker Tensor 27</i> .	50

Figura 22 - Analisador DMA 242 E Artemis.	51
Figura 23 - Analisador TGA STA 449 F3 Jupiter.	51
Figura 24 – (A): Balança Analítica Mettler Toledo XS205; (B): Álcool Etilíco Absoluto.	52
Figura 25 - Curvas de FTIR para amostras da resina Basic.	53
Figura 26 – Curvas de DMA para amostras da resina Basic: $\text{Tan}\delta$ (u.a.) vs $T(^{\circ}\text{C})$, 1 Hz.	55
Figura 27 – Curvas de DMA para amostras da resina Basic: E' (MPa) vs $T(^{\circ}\text{C})$, 1 Hz.	56
Figura 28 - Curvas de DMA para amostras da resina Basic: E'' (MPa) vs $T(^{\circ}\text{C})$, 1 Hz.	57
Figura 29 – Curvas de TGA para amostras da resina Basic.	58
Figura 30 - Barras da densidade média com desvio padrão para amostras da resina Basic. Valores das medições no Apêndice A.	59
Figura 31 – Curvas de FTIR para amostras da resina ABS.	60
Figura 32 - Curvas de DMA para amostras da resina ABS: $\text{Tan}\delta$ (u.a.) vs $T(^{\circ}\text{C})$, 1 Hz.	62
Figura 33 - Curvas de DMA para amostras da resina ABS: E' (MPa) vs $T(^{\circ}\text{C})$, 1 Hz.	63
Figura 34 - Curvas de DMA para amostras da resina ABS: E'' (MPa) vs $T(^{\circ}\text{C})$, 1 Hz.	64
Figura 35 - Barras da densidade média com desvio padrão para amostras da resina ABS. Valores das medições no Apêndice A.	66
Figura 36 - Curvas de FTIR para amostras da resina Flex.	67
Figura 37 - Curvas de FTIR para amostras da mistura em proporção 70-30.	69
Figura 38 - Curvas de FTIR para amostras da mistura em proporção 50-50.	69
Figura 39 - Curvas de DMA para amostras da mistura 70-30: $\text{Tan}\delta$ (u.a.) vs $T(^{\circ}\text{C})$, 1 Hz.	71
Figura 40 - Curvas de DMA para amostras da mistura 70-30: E' (MPa) vs $T(^{\circ}\text{C})$, 1 Hz.	72
Figura 41 - Curvas de DMA para amostras da mistura 70-30: E'' (MPa) vs $T(^{\circ}\text{C})$, 1 Hz.	73
Figura 42 - Curvas de DMA para amostras da mistura 50-50: $\text{Tan}\delta$ (u.a.) vs $T(^{\circ}\text{C})$, 1 Hz.	74

Figura 43 - Curvas de DMA para amostras da mistura 50-50: E' (MPa) vs T(°C), 1 Hz.	75
Figura 44 - Curvas de DMA para amostras da mistura 50-50: E'' (MPa) vs T(°C), 1 Hz.....	76
Figura 45 - Curvas de TGA para amostras da resina Flex.	77
Figura 46 - Curvas de TGA para amostras da mistura 70-30. (A): Sem pós-cura; (B): 60 min de pós-cura	78
Figura 47 - Curvas de TGA para amostras da mistura 50-50. (A): Sem pós-cura; (B): 60 min de pós-cura	78
Figura 48 - Barras da densidade média com desvio padrão para amostras da resina Flex. Valores das medições no Apêndice A.	79
Figura 49 - Barras da densidade média com desvio padrão para amostras das misturas. (A): Mistura 70-30; (B): Mistura 50-50. Valores das medições no Apêndice A.	79
Figura 50 – Comparação entre as curvas de FTIR das amostras da resina Basic, Flex e Mistura 70-30.....	80
Figura 51 – Ensaio Cíclico de DMA para amostras das resinas Basic e ABS, demonstrando as Curvas do Tanδ (u.a.) vs T(°C), 1 Hz.....	81
Figura 52 – Comparação das curvas de DMA das amostras das misturas 70-30 e 50-50, em 60 minutos de pós-cura: Tanδ (u.a.), E' e E'' (MPa) vs T(°C), 1 Hz.....	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Especificações técnicas da Impressora 3D [25].	39
Tabela 2 - Especificações técnicas da máquina de limpeza e pós-cura [26].	41
Tabela 3 - Composição da resina <i>Anycubic Basic Clear</i> (limitado) [27].	45
Tabela 4 - Dados técnicos da resina <i>Anycubic Basic Clear</i> [28].	45
Tabela 5 - Composição da resina <i>Elegoo ABS-Like Clear</i> [29].	45
Tabela 6 - Dados técnicos da resina <i>Elegoo ABS-Like Clear</i> [30].	45
Tabela 7 - Composição da resina <i>Monocured3D Rapid Flex100</i> (limitado) [31].	45
Tabela 8 - Dados técnicos da resina <i>Monocured3D Rapid Flex100</i> (limitado) [32].	46
Tabela 9 - Parâmetros de impressão padrões da máquina <i>Anycubic Photon Mono 4k</i>	47
Tabela 10 - Parâmetros de impressão para a resina ABS.	48
Tabela 11 - Parâmetros de impressão para a resina ABS, com tempos de exposição modificados.	48
Tabela 12 - Valores do FTIR das amostras da resina Basic.	54
Tabela 13 - Valores da T_g (°C) para amostras da resina Basic, quatro níveis de pós-cura e frequência.	56
Tabela 14 - Valores do E' (MPa) para amostras da resina Basic, quatro níveis de pós-cura e frequência.	57
Tabela 15 - Valores do E'' (MPa) para amostras da resina Basic, quatro níveis de pós-cura e frequência.	58
Tabela 16 - Valores do FTIR para amostras da resina ABS.	61
Tabela 17 - Valores da T_g (°C) para as amostras da resina ABS em quatro níveis de pós-cura e frequência.	63
Tabela 18 – Valores do E' (MPa) para amostras da resina ABS, quatro níveis de pós-cura e frequência.	64
Tabela 19 – Valores do E'' (MPa) para amostras da resina ABS, quatro níveis de pós-cura e frequência.	64
Tabela 20 - Valores da T_g (°C) para amostras da resina ABS em parâmetros diferentes, quatro níveis de pós-cura e frequência.	65
Tabela 21 – Valores do E' (MPa) para amostras da resina ABS em parâmetros diferentes, quatro níveis de pós-cura e frequência.	65

Tabela 22 - Valores do E'' (MPa) para amostras da resina ABS em parâmetros diferentes, quatro níveis de pós-cura e frequência.....	65
Tabela 23 - Valores do FTIR das amostras da resina Flex.	68
Tabela 24 - Valores do FTIR das amostras da mistura 70-30.	70
Tabela 25 - Valores do FTIR das amostras da mistura 50-50.	70
Tabela 26 - Valores da Tg (°C) para amostras da Mistura 70-30, quatro níveis de pós-cura e frequência.	72
Tabela 27 - Valores do E' (MPa) para amostras da mistura 70-30, quatro níveis de pós-cura e frequência.	73
Tabela 28 - Valores do E'' (MPa) para amostras da mistura 70-30, quatro níveis de pós-cura e frequência.	74
Tabela 29 - Valores da Tg (°C) para amostras da mistura 50-50, quatro níveis de pós-cura e frequência.	75
Tabela 30 - Valores do E' (MPa) para amostras da mistura 50-50, quatro níveis de pós-cura e frequência.	76
Tabela 31 - Valores do E'' (MPa) para amostras da mistura 50-50, quatro níveis de pós-cura e frequência.	76
Tabela 32 - Densidade das amostras Basic, com 10 medições por amostras, por tempo de pós-cura. Média dos valores no final da tabela.....	90
Tabela 33 - Densidade das amostras ABS, com 10 medições por amostras, por tempo de pós-cura. Média dos valores no final da tabela.....	90
Tabela 34 - Densidade das amostras Flex, com 10 medições por amostras, por tempo de pós-cura. Média dos valores no final da tabela.....	91
Tabela 35 - Densidade das amostras da Mistura 70-30, com 10 medições por amostras, por tempo de pós-cura. Média dos valores no final da tabela.	91
Tabela 36 - Densidade das amostras da Mistura 50-50, com 10 medições por amostras, por tempo de pós-cura. Média dos valores no final da tabela.	92

LISTA DE ABREVIACOES

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>	Sociedade Americana para Ensaaios de Materiais
CAD	<i>Computer-Aided Design</i>	Desenho assistido por Computador
DLP	<i>Digital Light Processing</i>	Processamento de Luz Digital
DMA	<i>Dynamic Mechanical Analysis</i>	Análise Dinâmico - Mecânica
DMD	<i>Digital Micromirror Device</i>	Dispositivo de Microespelho Digital
FC		Fotopolimerizao em Cuba
FDM	<i>Fused Deposition Modeling</i>	Modelagem por Deposio Fundida
FTIR	<i>Fourier-transform Infrared Spectroscopy</i>	Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>	Organizao Internacional de Normalizao
LCD	<i>Liquid Crystal Display</i>	Display de Cristal Líquido
LED	<i>Light-emitting Diode</i>	Diodo Emissor de Luz
MSLA	<i>Masked Stereolithography</i>	Estereolitografia Mascarada
MA		Manufatura Aditiva
PR		Prototipagem Rápida
SLA	<i>Stereolithography</i>	Estereolitografia
STL	<i>Standard Tessellation Language</i>	Linguagem de Tesselao Padrão
TGA	<i>Thermalgravimetric Analysis</i>	Análise Termogravimétrica
UV		Ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	27
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO	27
1.2 OBJETIVOS	28
1.2.1 Objetivos Específicos.....	28
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1 MANUFATURA ADITIVA (MA).....	29
2.1.1 Fotopolimerização em Cuba (FC).....	31
2.1.1.1 Estereolitografia (SLA).....	32
2.1.1.2 Projeção de Luz Digital (DLP) e Estereolitografia Mascarada (MSLA).....	32
2.1.2 Parâmetros de Processo na Fotopolimerização.....	34
2.1.2.1 Espessura da Camada.....	34
2.1.2.2 Tempo de Exposição da Camada.....	34
2.1.2.3 Orientação de Impressão.....	35
2.1.2.4 Pós-cura.....	35
2.1.3 Resinas Fotopoliméricas	37
3 MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1 ESCOPO DO EXPERIMENTO	38
3.2 VISÃO GERAL	38
3.3 EQUIPAMENTOS E FERRAMENTAS.....	39
3.4 PROCESSAMENTO	42
3.4.1 Impressão das Amostras	42
3.4.2 Limpeza e Pós-cura.....	42
3.5 MATERIAIS.....	44
3.6 ESTUDO DE CASO 1: RESINA <i>ANYCUBIC</i> BASIC CLEAR.....	46
3.6.1 Parâmetros de Impressão	46
3.7 ESTUDO DE CASO 2: RESINA <i>ELEGOO</i> ABS-LIKE CLEAR	47
3.7.1 Parâmetros de Impressão	48
3.8 ESTUDO DE CASO 3: MISTURAS ENTRE RESINAS RÍGIDA E FLEXÍVEL	49
3.9 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	50
3.9.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	50
3.9.2 Análise Dinâmico Mecânica (DMA).....	50
3.9.3 Termogravimetria (TGA).....	51
3.9.4 Teste de Densidade	51

4 ANÁLISE DOS RESULTADOS	53
4.1 ESTUDO DE CASO 1	53
4.1.1 FTIR	53
4.1.2 DMA	55
4.1.3 TGA	58
4.1.4 Densidade	59
4.2 ESTUDO DE CASO 2	60
4.2.1 FTIR	60
4.2.2 DMA	62
4.2.3 Densidade	66
4.3 ESTUDO DE CASO 3	67
4.3.1 FTIR	67
4.3.2 DMA	71
4.3.3 TGA	77
4.3.4 Densidade	79
4.4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	80
5 CONCLUSÕES	84
BIBLIOGRAFIAS E REFERÊNCIAS	86
APÊNDICE A: TESTES DE DENSIDADE	90

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

O desenvolvimento de tecnologias baseadas na fabricação de peças obtidas diretamente de um objeto 3D virtual pela adição de material em camadas surgiu em meados da década de 1980. Inicialmente, estes sistemas foram criados para construir protótipos e produtos em baixa-escala de produção. Contudo, hoje em dia movem um mercado prevalente e diversificado, com inovações frequentes. A transformação de um conjunto de técnicas de prototipagem rápida para um grupo de tecnologias de fabricação fez com que fosse necessária uma mudança na terminologia utilizada para descrever estes processos. Atualmente, a norma ASTM F2792 (2021), padronizou o termo Manufatura Aditiva (MA) para definir os processos de junção de materiais para formar objetos a partir de dados de modelos 3D, camada a camada [1]. Popularmente a MA é conhecida por Impressão 3D, pois este mercado foi expandido em diversos setores nos últimos anos com o desenvolvimento de máquinas desktop.

Uma das principais famílias da MA é a Fotopolimerização em Cuba (FC). Nas tecnologias de FC, um fotopolímero líquido é curado seletivamente pelo processo de polimerização [2]. Vendidos comercialmente como resinas, estes fotopolímeros constituem monômeros e fotoiniciadores que reagem na presença de feixes de luz, geralmente na região do ultravioleta (UV), além de outros aditivos e compostos poliméricos que estruturam as propriedades termomecânicas do material impresso [3]. Sendo assim, é importante avaliar, de maneira detalhada, o comportamento dos materiais fotossensíveis, além de suas misturas, em todo o escopo processual de impressão, inclusive nos pós-processamento que envolvem a limpeza e pós-cura dos objetos construídos, visto que seus efeitos nas propriedades físicas, em especial as viscoelásticas, são pouco explorados.

Pesquisas mostram que o mercado de fotopolimerização em cuba foi avaliado em 1,7 bilhões de dólares em 2022 e espera-se atingir 6,4 bilhões até 2027, com uma taxa de crescimento anual composta de 20,82% [4].

Este trabalho tem como propósito analisar as propriedades de amostras fabricadas através da mistura de resinas poliméricas aplicadas em FC, além de apresentando todo o processo envolvido e os resultados obtidos.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste estudo é avaliar as propriedades físicas e químicas de resinas fotopolimérica rígidas e flexíveis, bem como da mistura entre elas em diferentes proporções, em função da variação de parâmetros de processo e tempos de pós-cura ultravioleta.

1.2.1 Objetivos Específicos

O objetivo geral deste estudo foi desdobrado nos seguintes específicos:

- Selecionar resinas fotopoliméricas com comportamento rígido e com características flexíveis;
- Calibrar os tempos de exposição ultravioleta durante o processo de Impressão 3D e na pós-cura dos materiais;
- Produzir misturas entre resinas rígidas e flexíveis;
- Analisar o comportamento viscoelástico, temperatura de transição vítrea, degradação térmica, estrutura molecular e densidade das resinas individuais e das misturas em função da modificação dos parâmetros de Impressão e pós-tratamento;
- Estabelecer as melhores condições de misturas entre as resinas escolhidas e sugerir possíveis aplicações.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MANUFATURA ADITIVA (MA)

O princípio básico da Manufatura Aditiva consiste na obtenção de objetos físicos camada a camada diretamente do fatiamento de um modelo 3D virtual [3]. Inicialmente, a MA era conhecida como Prototipagem Rápida (PR), utilizada na indústria para criar representações de peças antes da comercialização final. Melhorias na qualidade das máquinas de MA e dos materiais construtivos abriram portas para a produção de peças para uso final, desestimulando o uso do termo PR e oficializando a “Manufatura Aditiva” a partir das normas ISO/ASTM 52900:2015 [5].

A cadeia de processos de sistemas de MA geralmente consiste em 8 estágios, representados também na Figura 1 [5]:

- Modelagem: design de um modelo digital 3D que descreva por inteiro a geometria e as dimensões da peça a ser fabricada;
- Conversão para STL: um dos principais tipos de arquivo aceito pelas máquinas de MA, o formato STL é exportado pela maioria dos softwares CAD. Esse arquivo descreve as superfícies externas do modelo e forma a base de cálculo da impressão;
- Manipulação do STL: visando transferir o arquivo de maneira correta para a máquina, certas manipulações como o tamanho, posição, orientação e resolução da malha de triangularização, precisam ser feitas para garantir a funcionalidade do processo e melhorar a precisão de imagem;
- Setup do Processo: calibrar os parâmetros do processo, como as restrições do material utilizado, fonte de energia, espessura das camadas de impressão, tempos, entre outros, é essencial para que o resultado seja satisfatório;
- Processamento: manufatura automática do componente pela impressora 3D;

- Remoção e Limpeza: etapa essencial que consiste na remoção da peça acoplada na plataforma de construção e posterior limpeza da máquina e das peças, com os devidos produtos químicos e cuidados;
- Pós-processamento: muitas vezes as peças requerem limpeza adicional e remoção de suportes de impressão, quando presentes;
- Aplicação: neste estágio o componente já está pronto para uso. Porém, alguns tratamentos adicionais podem ser necessários para que tenham propriedades desejadas para sua aplicação.

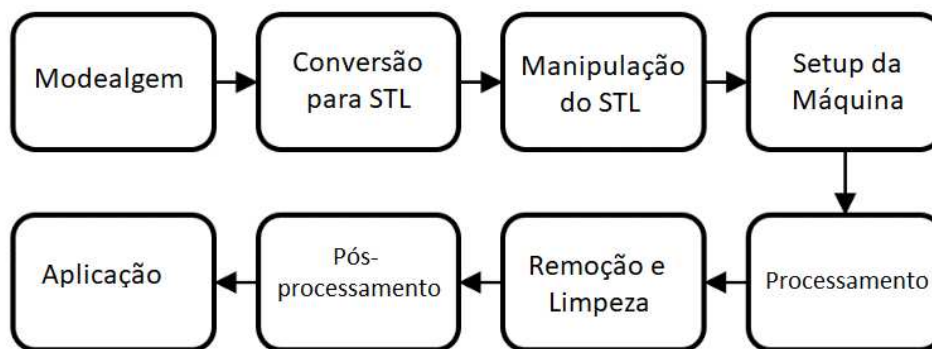


Figura 1 – Cadeia de Processos de Sistemas de MA. Adaptado de [6].

Com o desenvolvimento das tecnologias da MA, diversos benefícios surgiram quando comparados aos métodos tradicionais de fabricação de peças, tais como os processos de injeção polimérica:

- Flexibilidade no design, permitindo a criação de peças de geometrias complexas com camadas micrométricas, de acordo com as necessidades do projeto;
- Diferentes métodos de pós-processamento que permitem customizar as propriedades da peça final;
- Baixo uso e desperdício de material, sem geração de refugo;
- Menor custo de entrada para pequenos negócios, especialmente para produções de baixo volume;
- Manufatura sob demanda, sem a necessidade de inventários e custos de estoque;
- Prototipagem Rápida, mais utilizado por indústrias.

2.1.1 Fotopolimerização em Cuba (FC)

O processo de fotopolimerização em cuba utiliza resinas líquidas, curadas em sua maioria por radiação de luz no espectro do UV, como material principal. Tais resinas geralmente constituem de monômeros, oligômeros, aditivos e fotoiniciadores, ou seja, componentes do polímero ainda não polimerizados [7]. A exposição à luz UV faz com que os fotoiniciadores quebrem em duas partes, formando radicais reativos que se juntam aos grupos ativos das cadeias de monômeros e oligômeros, formando cadeias poliméricas longas e estáveis [8].

A velocidade no qual o processo de fotopolimerização ocorre é dependente da energia total da luz UV absorvida, sendo afetado então pela potência da fonte UV e pelo tempo de exposição. A Figura 2 demonstra o processo de fotopolimerização.

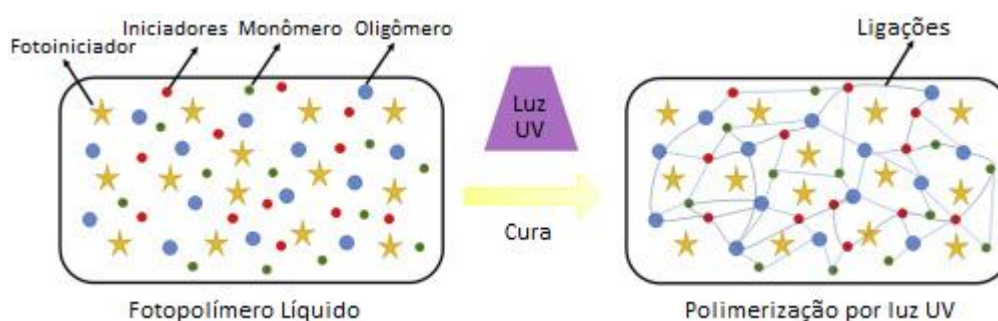


Figura 2 – Esquema da Fotopolimerização de resinas. Adaptado de [9].

A primeira tecnologia utilizando este processo foi desenvolvida por Charles W. Hull em 1983, ao expor materiais à luz UV através de um escaneamento a laser, sendo inicialmente denominada Estereolitografia (SLA – *Stereolithography Apparatus*) [10]. Atualmente, a “fotopolimerização em cuba” é um dos termos que abrange a SLA e outras tecnologias similares, que são caracterizadas de acordo com seu método de cura, sendo as principais [3]:

- Escaneamento vetorial, ou ponto-a-ponto, abordagem mais típica de máquinas comerciais de SLA que curam via feixe de laser;
- Projeção de imagem, ou camada-a-camada, abordagem que irradia cortes transversais inteiros por tempo de cura, geralmente através de telas de LCD ou de chips de processamento de luz digital (DLP).

2.1.1.1 Estereolitografia (SLA)

A Estereolitografia (*Stereolithography Apparatus* - SLA) foi a primeira tecnologia de fotopolimerização por escaneamento vetorial criada no mercado de MA (Figura 3). Neste processo, a peça é formada através da exposição da resina fotopolimérica a um feixe de luz UV [10]. O processo de polimerização acontece à medida que o escaneamento da superfície do líquido ocorre, de tal maneira que o feixe de luz é movimentado linearmente até a cura de uma camada, conforme o modelo 3D. Quando a polimerização de uma camada termina, a cuba é movida ao longo do eixo Z de acordo com a espessura de camada programada. O movimento do feixe é repetido para a nova camada que adere à anterior sucessivamente até o fim do processo. Em algumas situações, uma lâmina niveladora é utilizada para estabilizar a superfície da resina líquida após o término de cada camada [11].

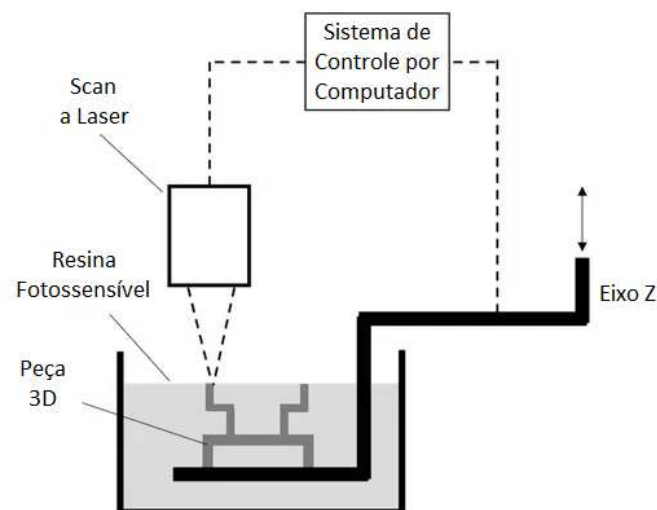


Figura 3 - Sistema de Estereolitografia (SLA) simplificado [adaptado de 12].

2.1.1.2 Projeção de Luz Digital (DLP) e Estereolitografia Mascarada (MSLA)

O Processamento, ou Projeção, de Luz Digital (DLP) é uma tecnologia de projeção de imagens no qual uma fonte de luz é projetada em uma imagem da camada superficial do líquido fotopolimérico, em uma única sequência (Figura 4). A projeção é feita por dispositivos de microespelhos digitais (DMDs) que podem trabalhar em tamanhos de onda variados (em 405 ou 385nm, podendo chegar até 365nm em modelos exóticos) [13]. Esta tecnologia foi proposta inicialmente por Nakamoto e Yagamuchi em 1996 [11].

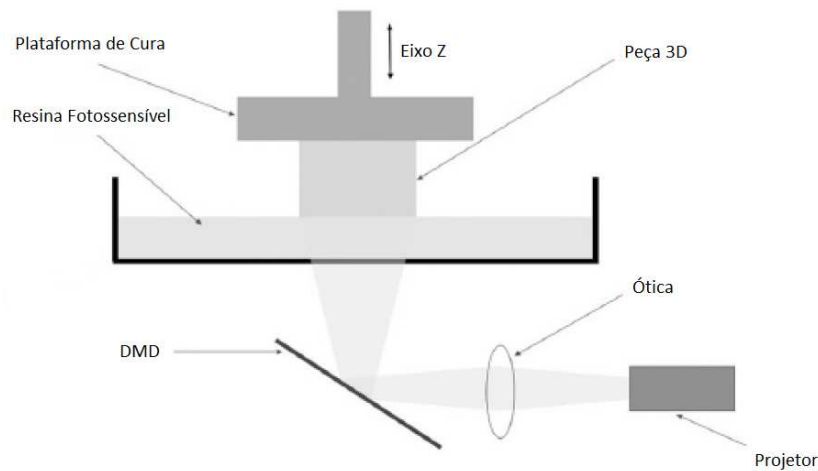


Figura 4 - Sistema de Projeção de Luz Digital (DLP) [adaptado de 14].

O conceito foi alterado por Bertsch em 1997 [11] com o uso de Display de Cristal Líquido (LCD). Ao contrário da tecnologia DLP, um arranjo de LEDs, no campo da ultravioleta (UV), emitem luz diretamente à plataforma de cura, enquanto uma tela LCD faz a sua projeção (Figura 5) [15, 16]. Esta tecnologia ficou conhecida como *Masked Stereolithography Apparatus* (MSLA).

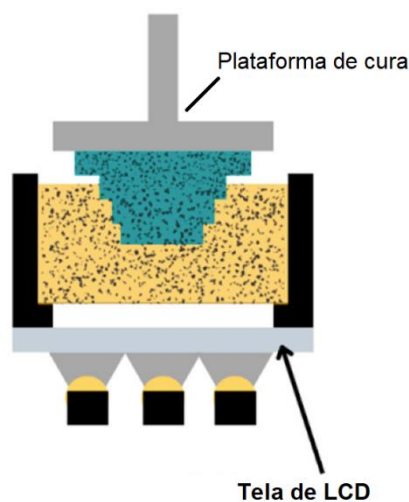


Figura 5 - Sistema de Estereolitografia Mascarada (MSLA) auxiliado por Display de Cristal Líquido (LCD) [adaptado de 17].

Apesar da maior versatilidade de aplicação em tamanhos de onda diferentes, os projetores DMDs geralmente são mais caros e produzem impressões de menor resolução que às impressões por MSLA, que por sua vez constroem de maneira rápida, com maior resolução de imagem e ótima qualidade das superfícies [17].

2.1.2 Parâmetros de Processo na Fotopolimerização

Com o intuito de melhorar as propriedades dos materiais em aplicação, diversas definições nos parâmetros de processo são necessárias. A seguir, são apresentadas as principais variáveis envolvidas na Impressão 3D por Fotopolimerização em Cuba.

2.1.2.1 Espessura da Camada

A espessura da camada consiste na altura de cada camada depositada. Na fotopolimerização em cuba por LCDs, o valor desta camada, esquematizado na Figura 6, geralmente está num intervalo entre 20 e 100 micrometros.

Estudos anteriores realizados em peças impressas em diferentes espessuras de camada e testadas em sua resistência mecânica e módulo de elasticidade relatam que o aumento da espessura de 25 μm a 100 μm resultou na redução de 30% no módulo e 21% na resistência mecânica, devido à menor adesão entre as camadas do produto impresso, com o único benefício de ter um tempo de impressão menor [18]. A customização deste parâmetro depende crucialmente da aplicação em questão.

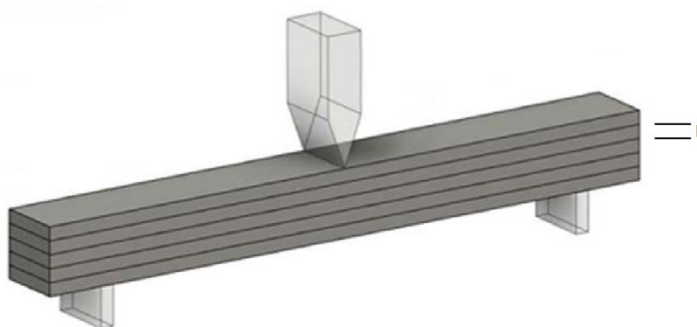


Figura 6 - Demonstração da espessura da camada (h) na Impressão 3D. Adaptado de [19].

2.1.2.2 Tempo de Exposição da Camada

Para controlar a intensidade da radiação UV de cada camada do objeto durante o processo de impressão, estabilizações nos tempos de exposição são necessários.

Este fator está diretamente ligado à adesão das camadas subsequentes às anteriores, pois controla o tempo necessário para que a polimerização ocorra por completo, tendo relação também com a espessura da camada previamente definida. Se a polimerização não ocorrer de forma completa, as propriedades mecânicas podem

não ser uniformes ao longo de toda a estrutura do objeto 3D físico, resultando em uma peça com menor resistência como um todo [20].

Dependendo do tipo de resina selecionado para a impressão, os tempos de exposição de camada podem variar entre dois segundos e vários minutos.

2.1.2.3 Orientação de Impressão

Corresponde à posição da peça no plano XYZ do equipamento de Impressão 3D (Figura 7). Peças com certas geometrias podem sofrer impactos em suas propriedades mecânicas dependendo da orientação de construção. Em amostras, por exemplo, a orientação das peças impressas de maneira horizontal à direção de impressão resulta em melhores propriedades mecânicas por terem melhor adesão, menor porosidade e melhor qualidade das superfícies. Por outro lado, peças impressas de maneira inclinada, ou paralelas à direção de impressão, aumentam o grau de anisotropia relacionado ao empilhamento das camadas, resultando em propriedades mecânicas não ideais.

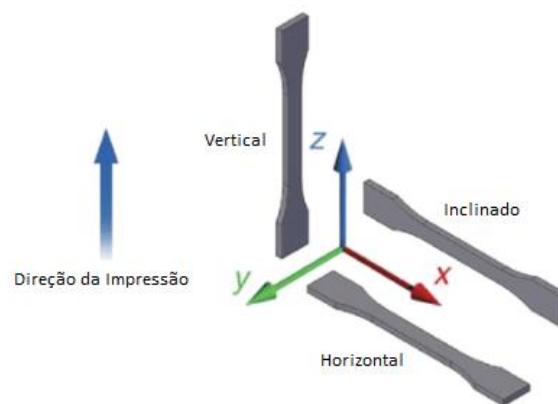


Figura 7 - Demonstração da orientação de impressão das peças [21].

2.1.2.4 Pós-cura

Dado como procedimento recomendado na maioria dos processos de Impressão 3D por fotopolimerização, a pós-cura é o processo que submete a peça, recém impressa, à exposição de radiação UV por um certo período para melhorar as propriedades do material, tais como a temperatura de transição vítrea (T_g), resistência mecânica, estabilidade química, entre outras [22]. Geralmente, o tamanho de onda ideal da luz UV para pós-cura de resinas comerciais se encontra na região de 405 nm.

Estudos mostram que aumentos consideráveis na T_g e no módulo de elasticidade (E) são observados quando se compara amostras em corpo-verde e com pós-cura, como exemplifica a Figura 8 [19] e a Figura 9 [23]:

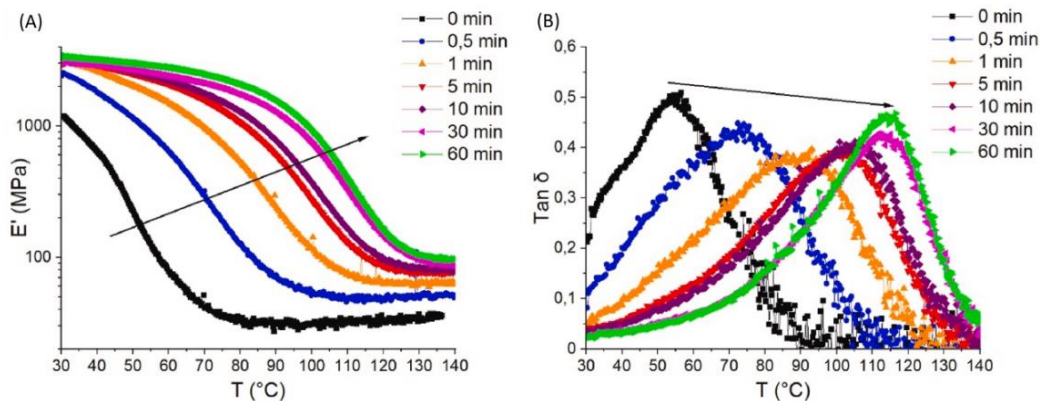


Figura 8 - (A) Módulo de armazenamento e (B) $\tan \delta$ em função da temperatura de amostras curadas de 0-60 minutos [19].

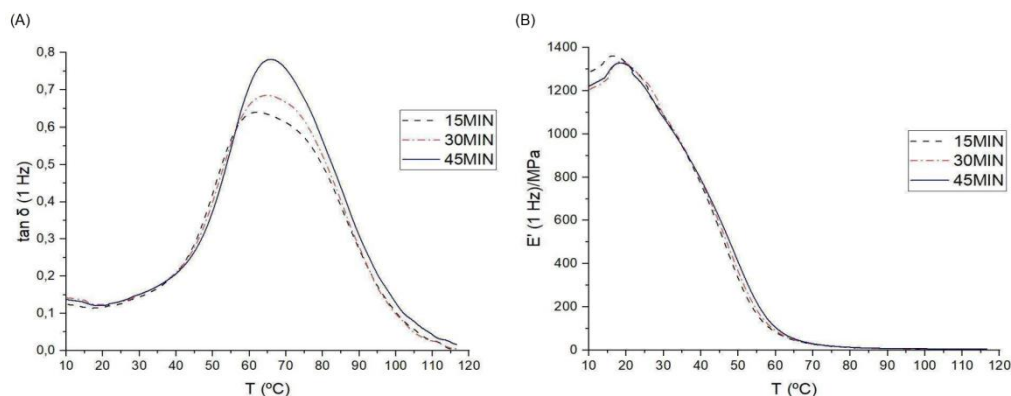


Figura 9 - (A) $\tan \delta$ em função da temperatura e (B) módulo de Young de amostras curadas de 0-45 minutos [23]

Recomenda-se que este processo seja feito imediatamente após a finalização da impressão das peças, preferencialmente por toda sua geometria e em local isolado. Estes cuidados são necessários não só para evitar que a luz do ambiente afete os resultados, mas também para que seja amenizado eventuais efeitos de baixa polimerização durante a impressão [24].

2.1.3 Resinas Fotopoliméricas

As resinas fotopoliméricas são substâncias geralmente compostas de monômeros, oligômeros, aditivos e fotoiniciadores. Este último, ao ser exposto à apropriada radiação ultravioleta, forma radicais livres que reagirão com os monômeros e oligômeros para formar as macromoléculas da resina fotopolimérica. Os monômeros utilizados comercialmente são, em sua maioria, à base de acrilatos e/ou epóxis.

O primeiro tipo de resina comercial fotopolimérica, desenvolvida para tecnologias de SLA, foi a de fotopolimerização por radicais livres em meios acrilatos (Figura 10). Estes meios, formam cadeias longas de polímeros quando se encontram com os compostos reativos, construindo, portanto, a molécula de maneira linear por adição de segmentos de monômeros [3].

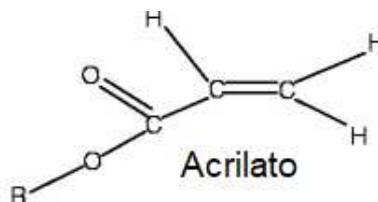


Figura 10 - Estrutura molecular de monômeros de Acrilato. Adaptado de [3].

Os fotopolímeros a base de acrilatos exibem alta velocidade de cura. Estudos indicam que cada radical resultará na polimerização de mais de 1000 monômeros de acrilato [3], como se observa no passo intermediário de propagação da Figura 11. Esta eficiência de fotopolimerização permite a produção de objetos com o uso da luz no campo da ultravioleta em potências relativamente baixas.

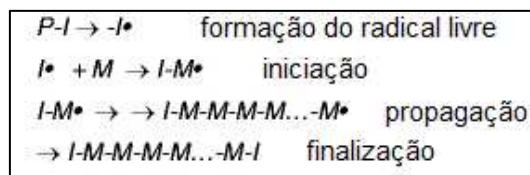


Figura 11 - Processo de polimerização por radical-livre. P-I: Indica o fotoiniciador; I*: Indica um radical livre; M: Indica um monômero. Adaptado de [3].

De maneira geral, longas cadeias de polímeros são preferíveis, pois produzem maior peso molecular, indicando uma reação mais completa.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 ESCOPO DO EXPERIMENTO

Para entender os efeitos dos parâmetros de Impressão 3D e pós-processamentos nas propriedades físicas das resinas fotopoliméricas foi necessário estudar as ferramentas, o método de fabricação de amostras, as máquinas utilizadas, os procedimentos de limpeza e pós-cura necessários, além dos testes realizados para obter os resultados de caracterização dos materiais.

3.2 VISÃO GERAL

O trabalho teve início com a seleção dos materiais para o estudo da Manufatura Aditiva por Fotopolimerização em Cuba e suas variáveis. Duas resinas rígidas (*Basic* e *ABS*) e uma flexível (*Flex*) foram adotadas, analisando previamente suas fichas técnicas disponibilizadas pelas fabricantes para avaliar possíveis misturas entre elas.

Os experimentos foram separados em diferentes etapas, com o intuito de avaliar, caso a caso, o comportamento de cada resina e, assim, melhorar a seleção da componente (material) rígida nas misturas planejadas com a resina flexível. Esta separação, demonstrado em fluxograma (Figura 12), deu-se na seguinte maneira:

1. Preparação dos conjuntos de amostras da resina rígida 1, seguido da limpeza, pós-cura e testes experimentais;
2. Preparação dos conjuntos de amostras da resina rígida 2, seguido da limpeza, pós-cura e testes experimentais;
3. Preparação dos conjuntos de amostras da mistura entre a resina rígida selecionada e a resina flexível, seguido da limpeza, pós-cura e testes experimentais;
4. Seleção da melhor proporção de mistura entre as resinas rígida e flexível a partir da análise dos resultados obtidos.

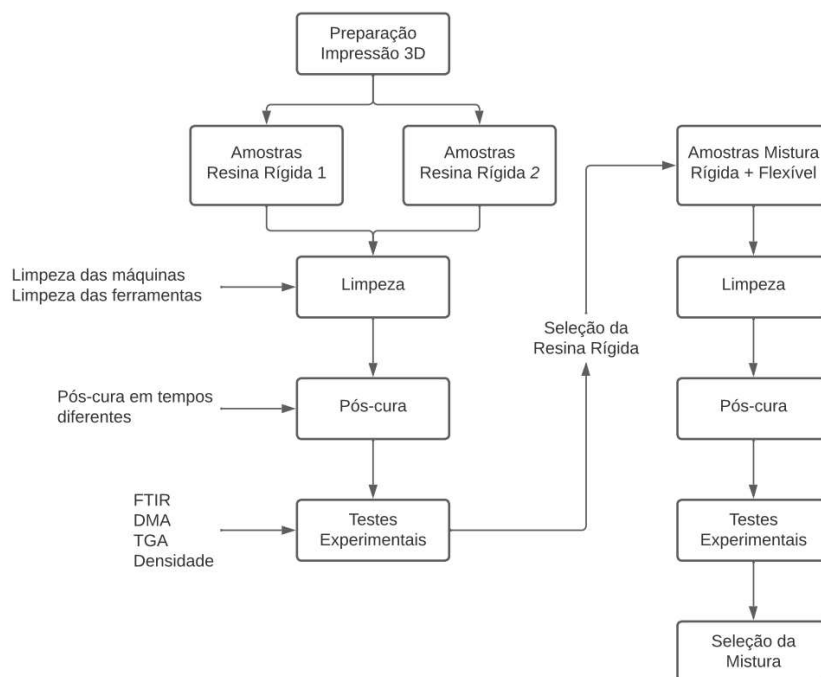


Figura 12 - Fluxograma de Processos da Impressão 3D por Fotopolimerização em Cuba.

3.3 EQUIPAMENTOS E FERRAMENTAS

Com o propósito de fabricar as amostras para obter os resultados das análises, diferentes equipamentos e instrumentos de preparação e medição foram utilizados.

- **Impressora 3D:** para fabricar as amostras, foi utilizada a impressora “*Anycubic Photon Mono 4K*” (Figura 13). O equipamento foi disponibilizado pelo laboratório “*Grupo de Pesquisa em Polímeros e Manufatura Aditiva (GPMA)*” do departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. A Tabela 1 demonstra as especificações técnicas da máquina:

Tabela 1 – Especificações técnicas da Impressora 3D [25].

Especificações “ <i>Anycubic Photon Mono 4K</i> ”	
Tecnologia	LCD/MSLA
Resolução horizontal e vertical (μm)	35 e 10
Espessura de camada (mm)	0,01 – 0,15
Volume da impressão (mm^3)	165x132x80
Fonte de luz	Parallel matrix (LED x 15)
Especificações LCD	6,23 pol 4K mono LCD



Figura 13 - Impressora 3D – *Anycubic Photon Mono 4K*.

- **Limpeza e pós-cura:** a limpeza das amostras foi realizada em um equipamento especialista para a função, modelo “*Anycubic Wash & Cure 2.0*” (Figura 14 – B). A máquina de limpeza é composta por um recipiente plástico móvel, o qual compõe uma cesta metálica, utilizada para sustentar as peças durante a lavagem, e na sua base uma hélice, que através da sua rotação promove um fluxo turbulento no líquido higienizador, garantindo que todas as faces dos objetos impressos sejam afetadas pelo agente de limpeza (Figura 14 – C). Neste estudo, o álcool isopropílico P.A. (IPA), fornecedora NEON (Figura 14 – A) foi utilizado para limpar todas as peças fabricadas, independentemente do tipo de resina ou mistura aplicada. Ao remover o recipiente de limpeza, a máquina pode ser convertida em um dispositivo de pós-cura, uma vez que possui um conjunto de LEDs UV e uma mesa giratória para que as peças sejam atingidas pela luz em toda sua extensão. Para auxiliar neste pós-processamento, foi previamente projetado e construído um suporte de amostras (Figura 14 – D) que permite posicionar as peças verticalmente durante a pós-cura para que todas as faces sejam expostas à luz UV. As especificações da máquina estão descritas na Tabela 2:

Tabela 2 - Especificações técnicas da máquina de limpeza e pós-cura [26].

Especificações “Anycubic Wash & Cure 2.0”	
Tecnologia	Lavagem e Cura
Volume da cuba de limpeza (mm ³)	120x74x165
Volume do suporte de cura (mm ³)	140(D)x165
Tamanho da impressora (mm ³)	225x235x365
Luz UV (nm)	405
Painel de Controle	Tubo digital; indicador LED

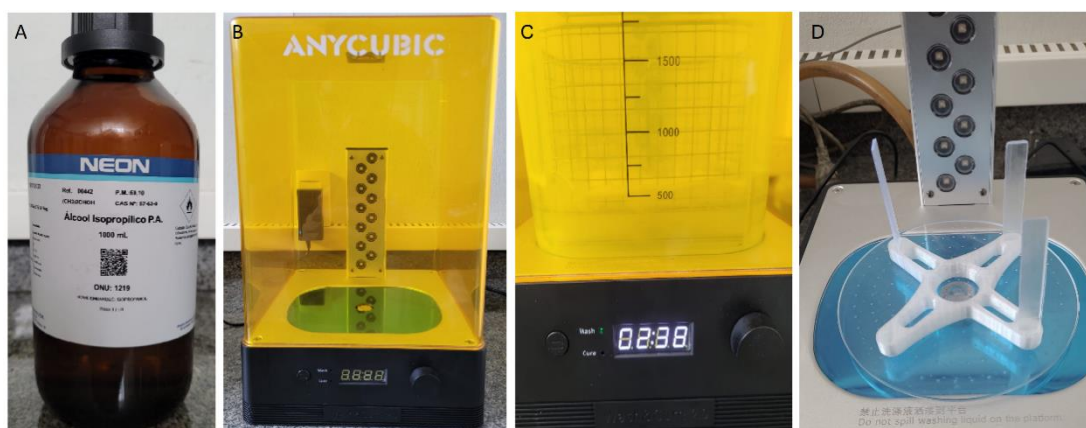


Figura 14 - (A) Álcool Isopropílico; (B) Máquina Wash&Cure 2.0; (C) Lavagem em andamento com IPA; (D) Suporte de amostras para pós-cura.

- **Agitador Magnético:** para produzir as misturas, foi utilizado um agitador magnético “Dist DI-01” (Figura 15). O tempo de mistura foi de três minutos, em temperatura ambiente, de forma a garantir a homogeneização das mesmas antes de serem utilizadas para impressão.



Figura 15 - Agitador Magnético Dist DI-01.

- **Software de fatiamento:** para o planejamento do processo de Impressão 3D das amostras foi utilizado o *software* “*Photon Workshop*” versão 3.1.4, da *Anycubic*.

3.4 PROCESSAMENTO

3.4.1 Impressão das Amostras

A impressora *Anycubic Photon Mono 4K* foi utilizada para imprimir as amostras. Alguns passos foram seguidos para garantir a qualidade da impressão e a integridade dos equipamentos e ferramentas utilizadas. O procedimento adotado foi o seguinte:

- Remover a cuba, sem encostar no filme de fotopolimerização, e a plataforma de cura, garantindo que ambos estejam limpos;
- Reanexar a plataforma de cura, assegurando que os parafusos estejam desapertados;
- Colocar o papel de nivelamento no lugar da cuba e realizar o nivelamento automático da plataforma de cura;
- Apertar os parafusos fixadores da plataforma;
- Com a máquina nivelada, dar o comando para retornar à posição base do eixo z;
- Agitar lentamente a resina a ser utilizada por cerca de um minuto. No caso das misturas, utilizar um agitador magnético;
- Despejar a resina com cuidado na cuba de fotopolimerização;
- Reanexar a cuba na base da máquina e colocar o escudo de proteção UV.

Assim que o *setup* terminar, os códigos de impressão já devem estar preparados e carregados na máquina para que a construção dos modelos possa começar imediatamente, evitando possíveis influências da luz externa no processo (Figura 13).

3.4.2 Limpeza e Pós-cura

Terminando as impressões, as amostras são imediatamente imersas em um compartimento provisório com álcool isopropílico (IPA) para iniciar o estágio de limpeza.

Com a plataforma já limpa de resina residual, as amostras, ainda presas à plataforma de impressão (Figura 16 – A), são removidas com o auxílio de um removedor de peças e seguem para o recipiente de limpeza da máquina Wash&Cure 2.0 (Figura 16 – B), também com IPA. Em todos os casos, as amostras foram limpas com uma agitação de três minutos.



Figura 16 – (A): Amostras presas à plataforma de cura; (B): Agitação de 3 minutos para limpeza das amostras na máquina Wash&Cure 2.0.

Com o término da limpeza, as amostras são imediatamente secas, com o auxílio de papel absorvente, e conservadas em locais escuros. Em seguida, as peças são conduzidas para o estágio de pós-cura.

Na mesma máquina, Wash&Cure 2.0, agora configurada na função de pós-cura, as amostras são pós-tratadas em três tempos diferentes: 5, 15 e 60 minutos. Amostras ainda em corpo-verde (zero minuto de pós-cura) são armazenadas como elemento base para análise dos efeitos de pós-cura nas etapas de caracterização.

Por fim, com o intuito de prover uma distribuição igual de luz UV por toda a geometria das amostras durante o processo de pós-cura, elas são apoiadas no suporte demonstrado na Figura 17 – A, conforme introduzido anteriormente. A Figura 17 – B representa a geometria das amostras de todas as resinas e misturas utilizadas, em corpo-verde e com 5, 15 e 60 minutos de pós-cura.

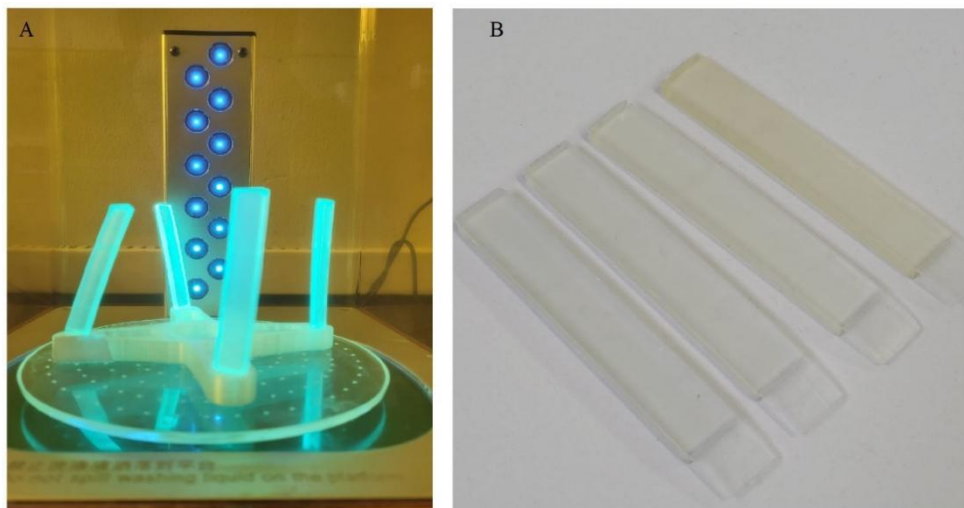


Figura 17 – (A): Amostras sendo pós-curadas na máquina Wash&Cure 2.0; (B): Amostras finalizadas em 0, 5, 15 e 60 minutos de pós-cura, da esquerda para a direita.

3.5 MATERIAIS

Três resinas foram selecionadas para o estudo:

- *Basic Clear Resin* da *Anycubic* (**Basic**) – Como resina rígida 1;
- *ABS-Like Clear Resin* da *Elegoo* (**ABS**) – Como resina rígida 2;
- *Rapid Flex100* da *Monocure3D* (**Flex**) – Como resina flexível.

Além de apresentarem as propriedades adequadas para diversas aplicações, a escolha também se deve ao custo relativamente baixo das resinas e por possuírem um campo de tamanho de onda compatível com a maioria das impressoras 3D disponíveis no mercado (405 nm).

Este estudo teve como objetivo inicial analisar as propriedades físicas de amostras fabricadas com a resina Basic e a ABS. De acordo com as fabricantes, são resinas rígidas que garantem resistência mecânica elevadas aos componentes impressos. Após os testes, uma das resinas seria escolhida para ser misturada junto à resina Flex, com o intuito de atingir a melhor proporção entre resistência mecânica e flexibilidade. A composição química e os dados técnicos de cada resina são relatados nas Tabelas 3 a 8.

Tabela 3 - Composição da resina *Anycubic Basic Clear* (limitado) [27].

Composição – <i>Anycubic Basic Clear</i>	Número CAS	Peso (%)
Acrilato de Poliuretano	82116-59-4	30-60%
Monômero de Acrilato	29590-42-9	10-40%
Fotoiniciador	-	2-5%

Tabela 4 - Dados técnicos da resina *Anycubic Basic Clear* [28].

Dados Técnicos – <i>Anycubic Basic Clear</i>	
Viscosidade a 25°C (MPa.s)	150-200
Dureza (Shore D)	82
Densidade Líquido (g/cm ³)	1,05-1,25
Resistência à Flexão (MPa)	50-65
Resistência à Tração (MPa)	36-45
Alongamento na Fratura (%)	8~12

Tabela 5 - Composição da resina *Elegoo ABS-Like Clear* [29].

Composição – <i>Elegoo ABS-Like Clear</i>	Número CAS	Peso (%)
(5-Etil-1,3-dioxan-5-il) acrilato de metil.	66492-51-1	45%
3,3,5-Trimetilciclohexil acrilato.	86178-38-3	28%
2-Oxepanona, polímero com 2-ethyl-2-(hidroximetil)-1,3-propanediol e 5-isocianato-1-(isocianatometil)-1,3,3-trimetilciclohexan o, 2-hidroxietil acrilato-blocked.	68987-79-1	20%
Etil fenil(2,4,6-trimetilbenzoil) fosfinato.	84434-11-7	5%
Dióxido de titânio (pigmento).	13463-67-7	1,5%
Carbon black.	1333-86-4	0,5%

Tabela 6 - Dados técnicos da resina *Elegoo ABS-Like Clear* [30].

Dados Técnicos – <i>Elegoo ABS-Like Clear</i>	
Viscosidade a 25°C (MPa.s)	150-200
Dureza (Shore D)	84
Densidade Líquido (g/cm ³)	1,10
Resistência a Flexão (MPa)	59-70
Resistência a Tração (MPa)	36-53
Alongamento na Fratura (%)	14,2

Tabela 7 - Composição da resina *Monocured3D Rapid Flex100* (limitado) [31].

Composição – <i>Monocure3D Rapid Flex100</i>	Número CAS	Peso (%)
Metacrilato de Etila	97-63-2	<10%
Ingredientes determinados como não-perigosos	-	>60%

Tabela 8 - Dados técnicos da resina *Monocured3D Rapid Flex100* (limitado) [32].

Dados Técnicos – <i>Monocure3D Rapid Flex100</i>	
Viscosidade a 25°C (MPa.s)	30-50
Dureza (Shore A)	50
Densidade Líquido (g/cm ³)	1,12

3.6 ESTUDO DE CASO 1: RESINA *ANYCUBIC* BASIC CLEAR

A primeira resina testada foi a Basic, da *Anycubic*. Foi escolhida como ponto de partida do trabalho por ser uma resina rígida dominante no mercado e ter propriedades físicas como densidade e viscosidade de bom desempenho.

O padrão de amostra (Figura 18) adotado para os testes realizados foi um paralelepípedo com comprimento de 60mm, largura de 10mm e espessuras de 2mm.

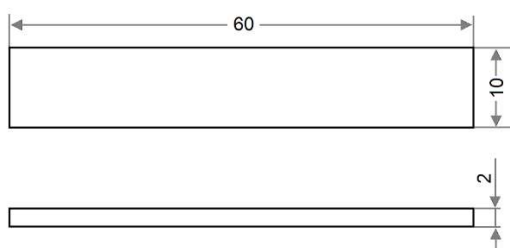


Figura 18 - Desenho 3D das dimensões das amostras.

Os experimentos iniciaram-se com a definição dos parâmetros de processo para a fabricação das amostras com a resina Basic. Baseado nas recomendações do fornecedor, as amostras foram impressas em ambiente escuro e temperatura entre 18 e 23 °C.

3.6.1 Parâmetros de Impressão

No software que cria o arquivo do modelo fatiado para a impressão, *Photon Workshop*, pode ser feita as modificações nos parâmetros de impressão: tempo de exposição das camadas, espessura de camada, resolução, tempo de impressão, entre outros. Separados em partes, o projeto teve algumas customizações nestes parâmetros para que se encontrasse os melhores resultados nos testes planejados.

Todas as amostras foram impressas de maneira perpendicular à direção de construção da impressão, para ter maior área de contato com a superfície da cuba e evitar anisotropia e o uso de suportes de impressão, como mostra a Figura 19.

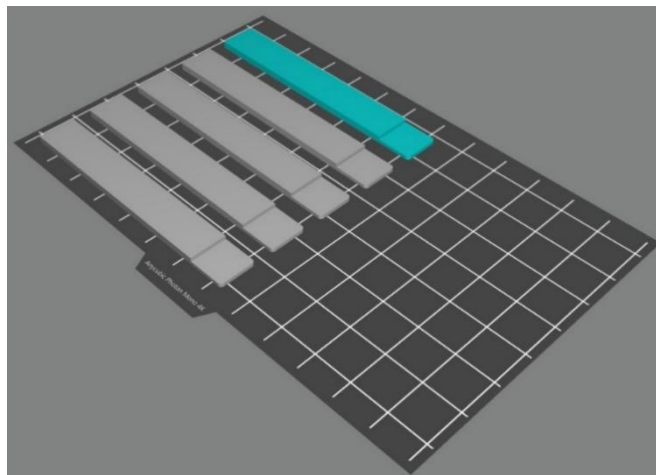


Figura 19 - Figura Amostras 3D do Software *Photon Workshop*.

As amostras da resina Basic foram fabricadas com parâmetros de impressão padrão do fatiador (Tabela 9), considerando que a resina testada, a máquina de impressão e o software de corte do arquivo STL são da mesma fabricante.

Tabela 9 - Parâmetros de impressão padrões da máquina *Anycubic Photon Mono 4k*.

Espessura da camada (mm)	0,05
Altura de elevação (mm)	6
Velocidade de elevação (mm/s)	4
Velocidade de retração (mm/s)	6
Nº de camadas da base	6
Tempo de exposição das camadas da base (s)	40
Tempo de exposição das camadas normais (s)	2
Tempo sem luz (s)	1

3.7 ESTUDO DE CASO 2: RESINA *ELEGOO* ABS-LIKE CLEAR

A segunda resina testada foi a ABS, da *Elegoo*. De maneira similar à resina Basic, os experimentos iniciaram-se com a definição dos parâmetros de processo para a fabricação das amostras, que também foram impressas em ambiente escuro com temperatura entre 18 e 23 °C.

3.7.1 Parâmetros de Impressão

Novamente, de maneira similar a resina Basic, as amostras foram impressas com o auxílio do software que cria o modelo fatiado para a impressão, Photon Workshop. Assim como no caso anterior, as amostras foram impressas de maneira perpendicular à direção de construção da impressão, sem o uso de suportes.

No caso da resina ABS, o estudo teve algumas customizações nos parâmetros de impressão para se estabilizar a melhor resposta viscoelástica e a T_g do material. Essa estabilização é fundamental para o estudo do tempo de pós-cura. Para isso, foram testadas duas estratégias paramétricas diferentes:

1. Impressão em parâmetros modificados, com as resinas e máquinas da *Elegoo* em foco (Tabela 10);
2. Impressão em parâmetros de impressão modificados, com tempos de exposição de camada normais diferentes (Tabela 11).

Tabela 10 - Parâmetros de impressão para a resina ABS.

Espessura da camada (mm)	0,05
Altura de elevação (mm)	6
Velocidade de elevação (mm/s)	4
Velocidade de retração (mm/s)	6
Nº de camadas da base	20
Tempo de exposição das camadas da base (s)	90
Tempo de exposição das camadas normais (s)	20
Tempo sem luz (s)	1

Tabela 11 - Parâmetros de impressão para a resina ABS, com tempos de exposição modificados.

Espessura da camada (mm)	0,05
Altura de elevação (mm)	6
Velocidade de elevação (mm/s)	4
Velocidade de retração (mm/s)	6
Nº de camadas da base	20
Tempo de exposição das camadas da base (s)	90
Tempo de exposição das camadas normais (s)	8, 12 e 16
Tempo sem luz (s)	1

3.8 ESTUDO DE CASO 3: MISTURAS ENTRE RESINAS RÍGIDA E FLEXÍVEL

A partir dos testes realizados em ambas as resinas rígidas (Basic e ABS), foi definido utilizar a resina Basic como componente rígida da mistura com o material flexível.

Foram conduzidos a fabricação de dois conjuntos de amostras com diferentes proporções em peso de mistura entre as resinas:

- Mistura 70% Rígida (Basic) e 30% Flexível (Flex), preparadas com 112 ml e 48 ml, respectivamente;
- Mistura 50% Rígida (Basic) e 50% Flexível (Flex), preparadas com 80 ml cada.

Em ambos os casos, as amostras foram preparadas com parâmetros de impressão padrão da máquina *Anycubic Photon Mono 4K*, similar aos parâmetros utilizados nas amostras da resina Basic (Tabela 9). Já o padrão de amostra adotado para as misturas foi similar às anteriores.

A Figura 20 mostra a mistura entre as resinas Basic e Flex nas denominadas proporções após devida agitação por três minutos.

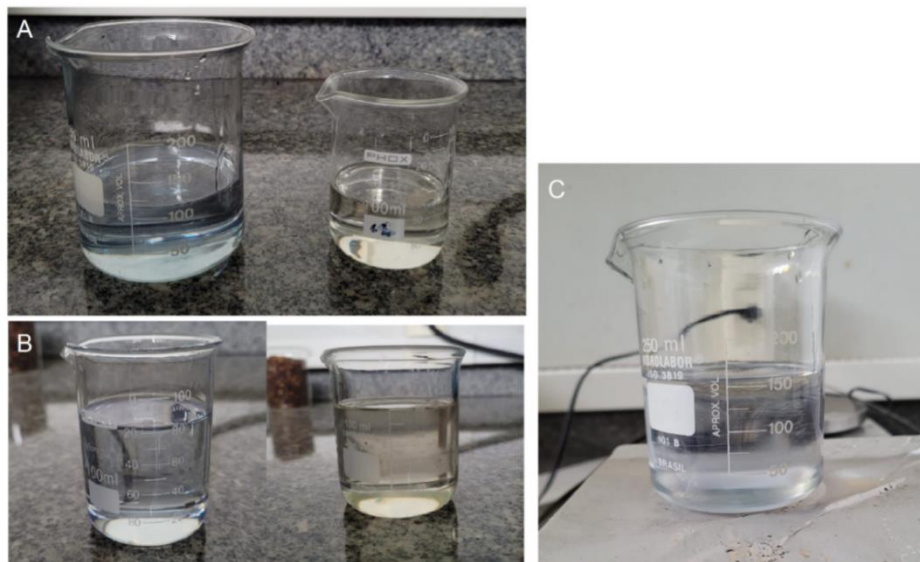


Figura 20 - (A) Resinas Basic e Flex em proporção 70-30; (B) Resinas Basic e Flex em proporção 50-50; (C) Resinas Basic e Flex misturadas

3.9 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Em todos os casos, testes experimentais foram realizados com o objetivo de analisar as propriedades físicas e químicas das amostras impressas.

3.9.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Para análise da estrutura molecular, e os efeitos dos diferentes tempos de pós-cura nesta resposta, foi utilizado um espectrômetro “*Bruker modelo Tensor 27*” (Figura 21), disponibilizados pelo laboratório de testes termofísicos do *LABMAT/UFSC*. Os espectros foram obtidos no intervalo de 4000 a 600 cm^{-1} no modo de Reflexão Total Atenuada (ATR).



Figura 21 - Espectrômetro FTIR *Bruker Tensor 27*.

3.9.2 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

Para obter as respostas viscoelásticas e a temperatura de transição vítrea das amostras em estudo, com e sem pós-cura, testes de DMA foram realizados no equipamento “*NETZSCH DMA 242 E Artemis*” (Figura 22). Registros das respostas elásticas dos materiais através do módulo de armazenamento (E') e das respostas viscosas através do módulo de perda (E''), ambos relacionados à temperatura, foram obtidos para todas as amostras das resinas, além do valor da temperatura de transição vítrea (T_g) retirada através do pico da curva do fator de perda ($\tan\delta$).

Os ensaios foram realizados no laboratório de testes termofísicos do *LABMAT/UFSC*. Os testes de DMA foram conduzidos no modo *dual cantilever*, em multifrequência, amplitude de 25 μm e força de 2,5 N, em faixa de temperatura entre 20°C e 160°C, em amostras de 4mm de espessura.



Figura 22 - Analisador DMA 242 E Artemis.

3.9.3 Termogravimetria (TGA)

Para obter as curvas de termogravimetria (TGA) foi utilizado o equipamento “NETZSCH STA 449 F3 Jupiter” (Figura 23). Curvas da degradação das amostras em função da temperatura foram obtidas. A partir delas, pode-se também determinar a taxa de perda de massa em pontos específicos de temperatura. Os ensaios foram realizados no laboratório de testes termofísicos do *LABMAT/UFSC*.



Figura 23 - Analisador TGA STA 449 F3 Jupiter.

3.9.4 Teste de Densidade

A densidade das amostras foi medida com o auxílio da balança analítica “Mettler Toledo XS205” com precisão de 0,01 mg (Figura 24 – A). O equipamento calcula a

densidade a partir dos valores de massa em seco e, posteriormente, massa submersa. O ensaio foi conduzido com temperatura de 22°C e o líquido padrão foi o álcool etílico absoluto P.A., fornecedora ALPHATEC. (Figura 24 – B).

Como teste destrutivo, 10 fragmentos de cada amostra das resinas rígidas, flexível e misturas, em todos os tempos de pós-cura realizados, foram coletados e medidos para obter embasamento estatístico nos resultados.



Figura 24 – (A): Balança Analítica Mettler Toledo XS205; (B): Álcool Etílico Absoluto.

4 ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.1 ESTUDO DE CASO 1

4.1.1 FTIR

Espectroscopias de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas para obter o espectro das amostras da resina Basic.

A Figura 25 demonstra quatro curvas de FTIR, em quatro tempos de exposição de pós-cura diferentes, de cima para baixo, sem pós-cura (0 min), 5 min, 15 min e 60 min de pós-cura, subdivididos em regiões de número de onda.

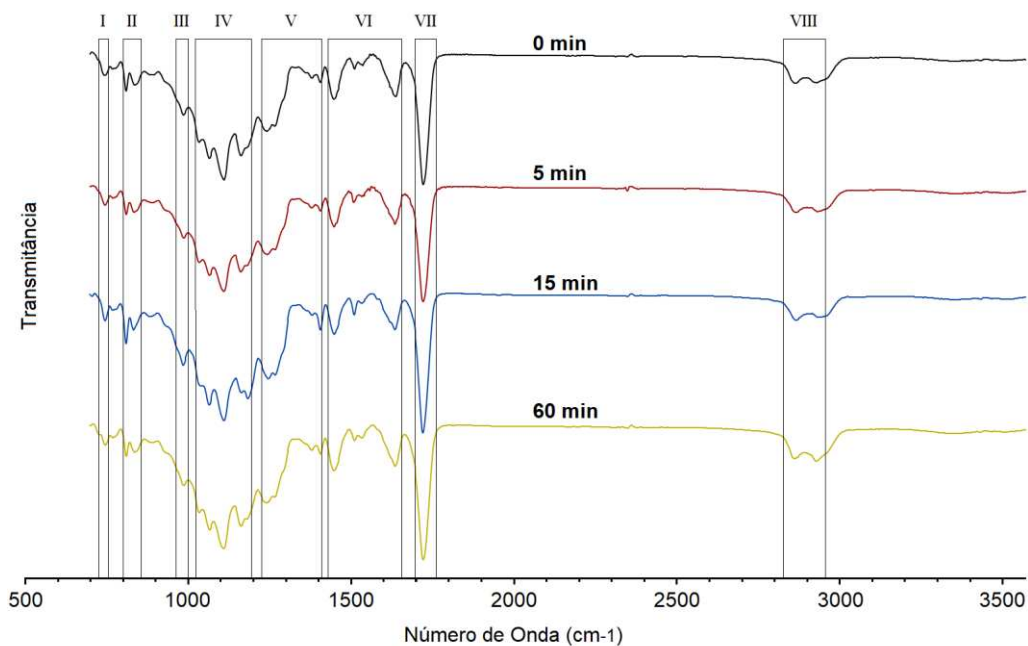


Figura 25 - Curvas de FTIR para amostras da resina Basic.

As regiões do espectro são representadas na Tabela 12, com seu respectivo número de onda e pico de transmitância, delimitados de acordo com a Figura 25.

Tabela 12 - Valores do FTIR das amostras da resina Basic.

Regiões	Absorção do FTIR (cm ⁻¹)			
	0 min	5 min	15 min	60 min
I	746	744	744	746
II	810; 837	810; 835	810; 833	810; 837
III	985	985	985	985
IV	1033; 1064; 1110; 1163	1033; 1064; 1111; 1163	1037; 1064; 1111; 1165; 1184	1033; 1066; 1111; 1165
V	1244; 1267; 1379; 1408	1244; 1267; 1379; 1406	1248; 1267; 1381; 1408	1244; 1267; 1379; 1408
VI	1448; 1510; 1535; 1639	1448; 1508; 1535; 1635	1448; 1510; 1535; 1635	1448; 1510; 1533; 1635
VII	1722	1722	1720	1722
VIII	2864; 2930	2866; 2932	2868; 2935	2860; 2928

O teste realizado em todos os quatro tempos de exposição de pós-cura tem a intenção de avaliar a possível existência de deslocamentos de pico (números de onda muito dispersos um dos outros) para determinar se há algum tipo de mudança molecular significativa entre os processos de pós-cura.

No caso das amostras da resina Basic, pequenas alterações ocorreram em diversas regiões, porém sem muita significância analítica.

Pode-se associar as curvas obtidas na análise de FTIR das amostras da resina Basic ao(s) seguinte(s) grupo(s) molecular(es):

- Dentre as principais regiões, identifica-se a presença do grupo carboxílico C=O em 1722 cm⁻¹ em alta intensidade na região VII [33];
- Estiramento do grupo O-C-C de ésteres aromáticos de álcoois primários em 1111 cm⁻¹, na região IV como principal sinal [34];
- Possível estiramento do grupo C-O-C também é observado em 845 cm⁻¹ (Região II) e 1240 cm⁻¹ (Região V) [34, 33];
- Sinais que correspondem às ligações C=C no meio acrilato são captados em 1448 cm⁻¹ e 1637 cm⁻¹ (Região VI), além de em 810 cm⁻¹ (Região II) [34, 33];

- Em bandas mais largas por volta de 2860 cm^{-1} e 2930 cm^{-1} , aparecem o estiramento dos grupos $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$, respectivamente (Região VIII) [35].

4.1.2 DMA

Com o objetivo de analisar a temperatura de transição vítrea (T_g), além dos comportamentos elásticos e viscosos, foram realizados ensaios de DMA para as amostras da resina Basic. Curvas foram obtidas com base no fator de perda ($\tan\delta$), módulo de armazenamento (E') e módulo de perda (E''), para quatro níveis de frequência diferentes (1, 5, 10 e 20 Hz).

As propriedades viscoelásticas e térmicas analisadas no DMA refletem diretamente a estrutura do sistema analisado. Por isso, servem como uma ótima ferramenta de análise da influência dos parâmetros de processo e pós-processamentos dos polímeros fotopolimerizados. Sendo assim, todos os ensaios de DMA testaram não apenas as amostras de corpo-verde (sem pós-cura), como também as amostras pós-curadas. A Figura 26 demonstra a variação do valor da temperatura com base no pico do $\tan\delta$, para a frequência de 1Hz nas amostras pós-curadas com diferentes tempos em relação ao componente em verde.

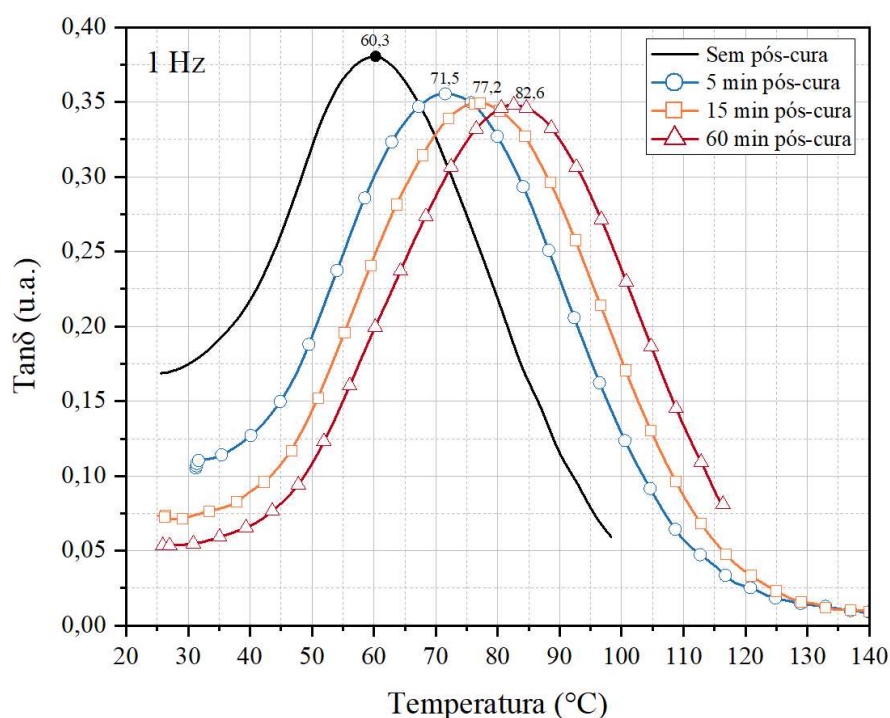


Figura 26 – Curvas de DMA para amostras da resina Basic: $\tan\delta$ (u.a.) vs $T(^{\circ}\text{C})$, 1 Hz.

Neste caso, observa-se um aumento considerável na T_g , com o aumento do tempo de pós-cura. A tabela 13 expõe os dados para todas as frequências analisadas.

Tabela 13 - Valores da T_g ($^{\circ}\text{C}$) para amostras da resina Basic, quatro níveis de pós-cura e frequência.

Frequência	Temperatura de Transição Vítrea - T_g ($^{\circ}\text{C}$)			
	0 min	5 min	15 min	60 min
1 Hz	60,3	71,5	77,2	82,6
5 Hz	66,0	77,8	83,3	88,7
10 Hz	68,0	80,4	85,9	91,7
20 Hz	71,0	83,5	88,9	95,2

Quando minimizada a influência da frequência sobre o $\tan\delta$, a maior T_g alcançada para a resina Basic corresponde ao pico de $82,6^{\circ}\text{C}$, referente ao tempo de 60 min de pós-cura, com um aumento total de $22,3^{\circ}\text{C}$ na T_g quando comparado ao material sem pós-cura.

Os resultados para o E' e o E'' são, respectivamente, demonstrados nas Figuras 27 e 28.

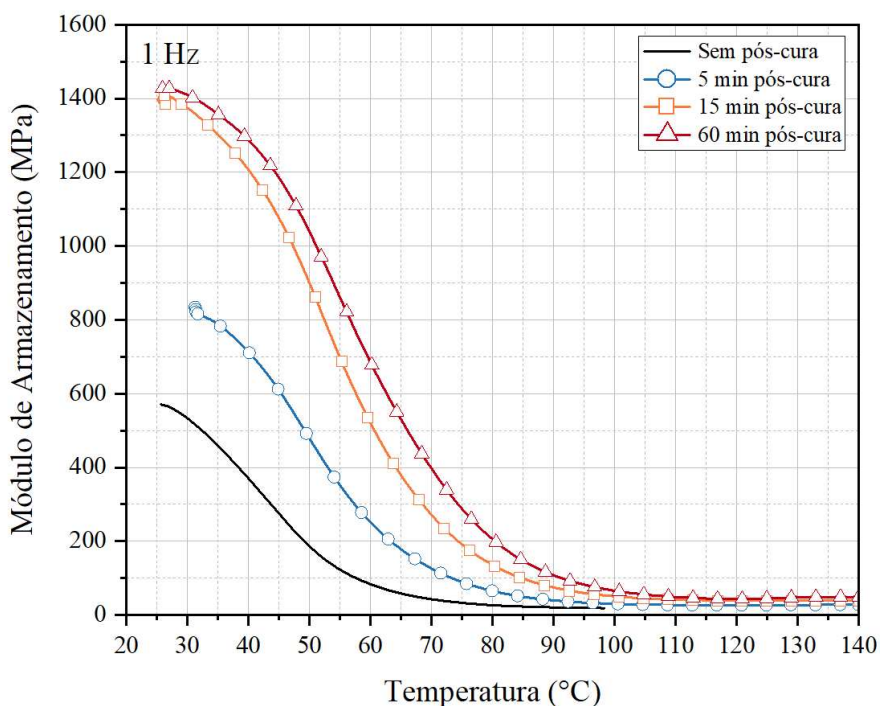


Figura 27 – Curvas de DMA para amostras da resina Basic: E' (MPa) vs T ($^{\circ}\text{C}$), 1 Hz.

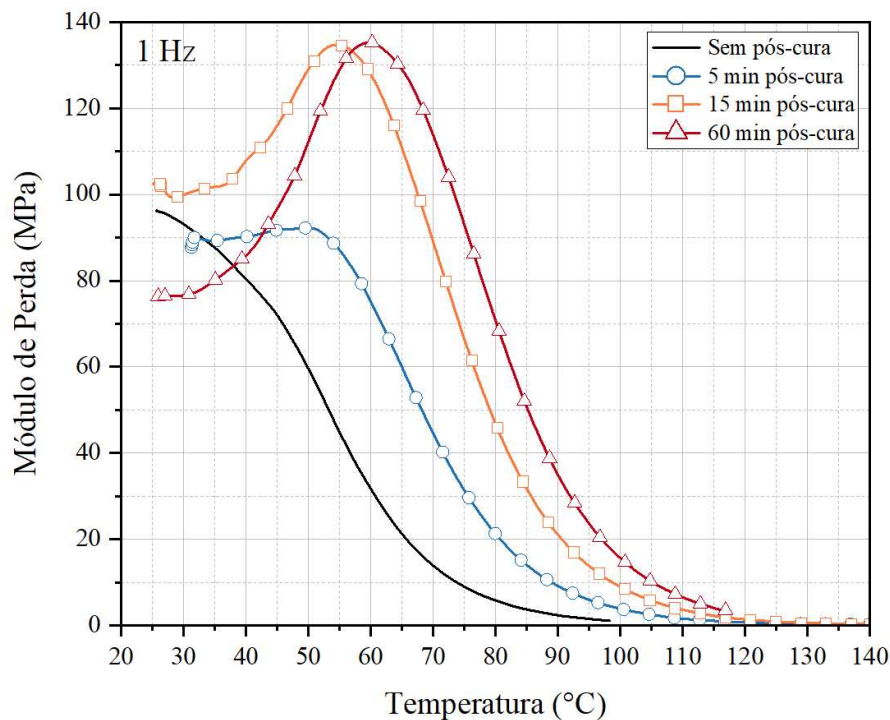


Figura 28 - Curvas de DMA para amostras da resina Basic: E'' (MPa) vs $T(^{\circ}\text{C})$, 1 Hz.

Similar à T_g , percebem-se aumentos consideráveis em ambos os módulos em maiores tempos de pós-cura, atingindo valores aproximados a partir dos 15 minutos de pós-cura. As Tabelas 14 e 15 mostram, em ordem, os resultados do E' e E'' para todas as frequências analisadas.

Tabela 14 - Valores do E' (MPa) para amostras da resina Basic, quatro níveis de pós-cura e frequência.

Frequência	Módulo de Armazenamento (MPa)			
	0 min	5 min	15 min	60 min
1 Hz	570	833	1410	1429
5 Hz	672	917	1497	1491
10 Hz	716	953	1533	1517
20 Hz	762	989	1569	1543

Tabela 15 - Valores do E'' (MPa) para amostras da resina Basic, quatro níveis de pós-cura e frequência.

Frequência	Módulo de Perda (MPa)			
	0 min	5 min	15 min	60 min
1 Hz	96,3	92,2	134,6	135,2
5 Hz	102,6	97,5	137,8	136,3
10 Hz	106,3	100,0	140,6	138,8
20 Hz	107,0	101,7	141,6	140,2

Percebe-se um aumento do E' de até 859 MPa entre as amostras sem pós-cura e de maiores tempos de exposição, atingindo um limite na região de 15 minutos de pós-cura, visto que a diferença entre os resultados das amostras de 15 e 60 minutos de pós-cura são muito pequenas (aumento de apenas 1,33% entre elas).

Comportamento similar se observa no E'', com um aumento de 40,39% entre as amostras sem pós-cura e com 60 minutos de pós-cura, porém apenas de 0,45% entre as amostras com 15 minutos e 60 minutos de pós-cura.

4.1.3 TGA

A seguir são apresentadas as curvas dos ensaios de termogravimetria realizados nas amostras da resina Basic (Figura 29) sem pós-cura e com 60 minutos de pós-cura. As curvas da TG representam a degradação das amostras, relacionando a variação percentual da perda de massa ao longo do tempo em função da temperatura. Já as curvas da DTG medem a taxa de variação de massa das amostras durante os ensaios.

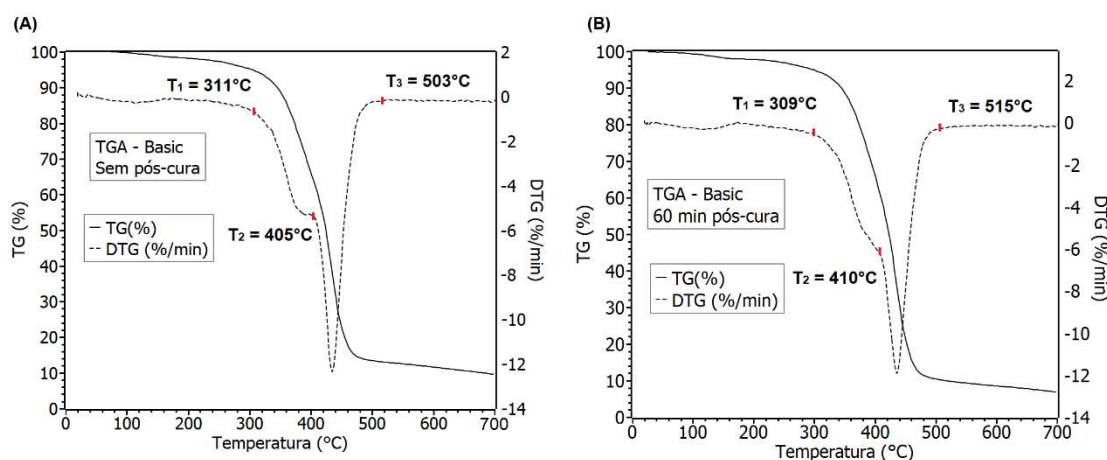


Figura 29 – Curvas de TGA para amostras da resina Basic.

Em ambos os casos, foram analisadas as temperaturas de decomposição dos materiais, com dois estágios de perda de massa identificados pela derivada DTG. Para a amostra sem pós-cura, a temperatura T_1 , aonde inicia-se a degradação, foi de 311°C , a temperatura intermediária T_2 , aonde é registrado cerca de 50% de perda de massa, em 405°C , e a temperatura T_3 , estágio de decomposição final, em 503°C . Valores similares são observados na amostra com 60 minutos de pós-cura ($T_1 = 309^\circ\text{C}$, $T_2 = 410^\circ\text{C}$ e $T_3 = 515^\circ\text{C}$).

4.1.4 Densidade

Por último, ensaios com a balança analítica foram feitos para determinar a densidade dos materiais em estado sólido, ou seja, curados na impressão 3D e pós-curados com diferentes tempos. A Figura 30 representa a média dos resultados em barras, além do desvio padrão em linhas de erro, para a resina Basic.

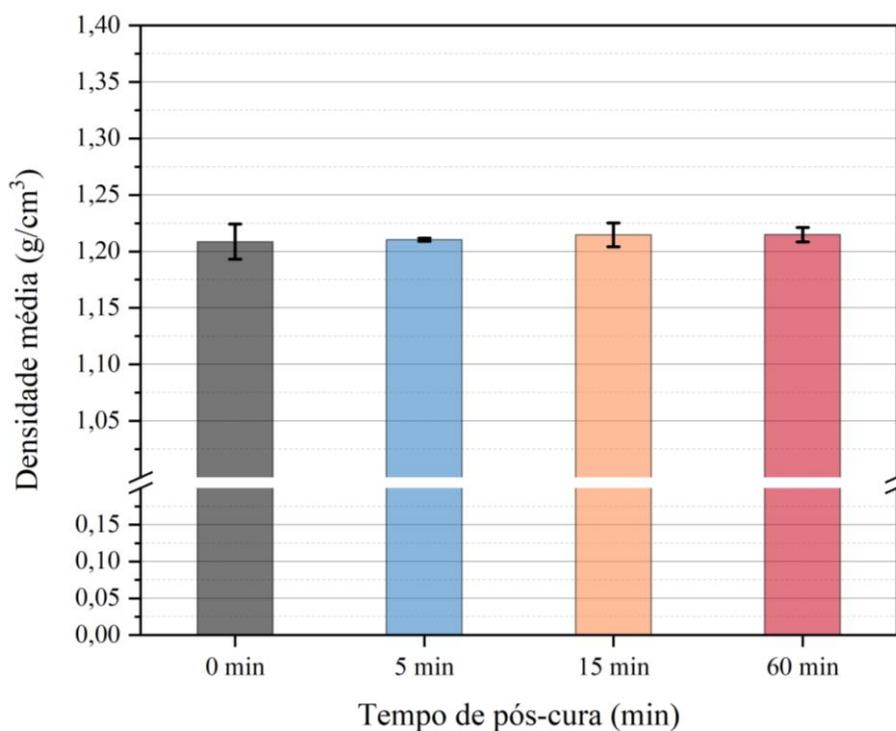


Figura 30 - Barras da densidade média com desvio padrão para amostras da resina Basic. Valores das medições no Apêndice A.

A resina Basic possui densidade de $1,050 \text{ g/cm}^3$ [28] em seu estado líquido. O pós-processamento de pós-cura na fotopolimerização melhora a estrutura dos materiais, sendo assim, de maneira análoga, sua densidade tende a aumentar. Quando impresso, ainda em verde, é registrado uma densidade de $1,208 \text{ g/cm}^3$ (aumento de 15,05%).

Percebe-se também que os valores são similares para ambos os tempos de pós-cura de 15 e 60 minutos, indicando que, possivelmente, 15 minutos de pós-cura já seja o suficiente para reforçar a estrutura do material impresso. Esta análise é reforçada pelos resultados obtidos nos ensaios de DMA.

4.2 ESTUDO DE CASO 2

4.2.1 FTIR

Espectroscopias de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas para obter o espectro das amostras da resina ABS. Neste caso, duas curvas, referentes aos tempos de pós-cura de 0 e 15 minutos, de cima para baixo, foram exportadas do ensaio, representadas pela Figura 31.

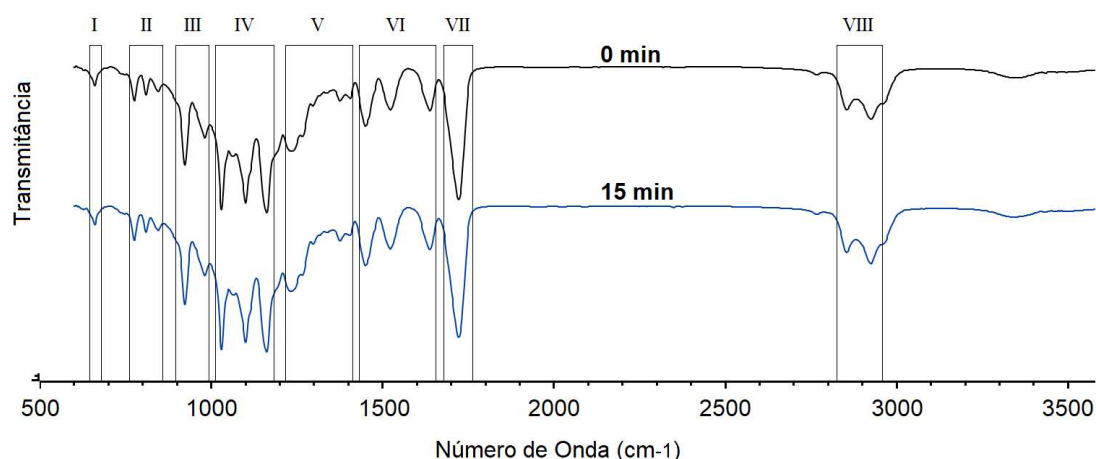


Figura 31 – Curvas de FTIR para amostras da resina ABS.

Similar às amostras da resina Basic, o espectro foi separado em oito regiões diferentes, delimitado pelo número de onda. Estas delimitações são representadas na Tabela 16.

Tabela 16 - Valores do FTIR para amostras da resina ABS.

Regiões	Absorção do FTIR (cm ⁻¹)	
	0 min	15 min
I	661	661
II	777; 810; 847	777; 810; 847
III	924; 982	924; 982
IV	1032; 1101; 1163	1032; 1101; 1163
V	1236; 1377; 1406	1234; 1377; 1406
VI	1450; 1524; 1638	1450; 1524; 1638
VII	1722	1722
VIII	2855; 2926	2855; 2926

Neste caso, o teste foi realizado em dois tempos diferentes de exposição de pós-cura, porém os dados de ambas as análises retornaram resultados similares, com valores aproximados de absorção e transmitância, concluindo na inexistência de mudança molecular nos processos de pós-cura.

Pode-se associar as curvas obtidas na análise de FTIR das amostras da resina ABS ao(s) seguinte(s) grupo(s) molecular(es):

- Dentre as principais regiões, identifica-se a presença do grupo carboxílico C=O em 1722 cm⁻¹, na região VII [33];
- Estiramento do grupo O-C-C de ésteres de álcoois primários em todo o espectro da região IV com sinais intensos, além de possível estiramento do grupo C-O-C em 1236 cm⁻¹ na Região V [34, 33];
- Possível dobramento dos grupos C-H dos anéis aromáticos e/ou ciclo alcanos em 982 cm⁻¹, na região III [34];
- Sinais que correspondem às ligações C=C no meio acrilato são captados em 1406 cm⁻¹ e 1638 cm⁻¹ (Região VI), além de em 810 cm⁻¹ (Região II) [33];
- Em bandas mais largas e intensas por volta de 2855 cm⁻¹ e 2926 cm⁻¹, aparecem o estiramento dos grupos -CH₂ e -CH₃, respectivamente (Região VIII) [35].

De maneira similar à resina Basic, a resina ABS também possui meios acrilatos em sua composição nos quais resultam em espectros similares.

4.2.2 DMA

Ensaio dinâmico mecânico também foram realizados para os conjuntos de amostras da resina ABS, porém, neste caso, os parâmetros de impressão foram modificados de acordo com a Tabela 10.

Similar à resina Basic, para encontrar a T_g e os módulos, curvas do $\tan\delta$, E' e E'' foram obtidos através do teste em quatro níveis de frequência (1, 5, 10 e 20 Hz) para 0, 5, 15 e 60 minutos de pós-cura, representado na Figura 32.

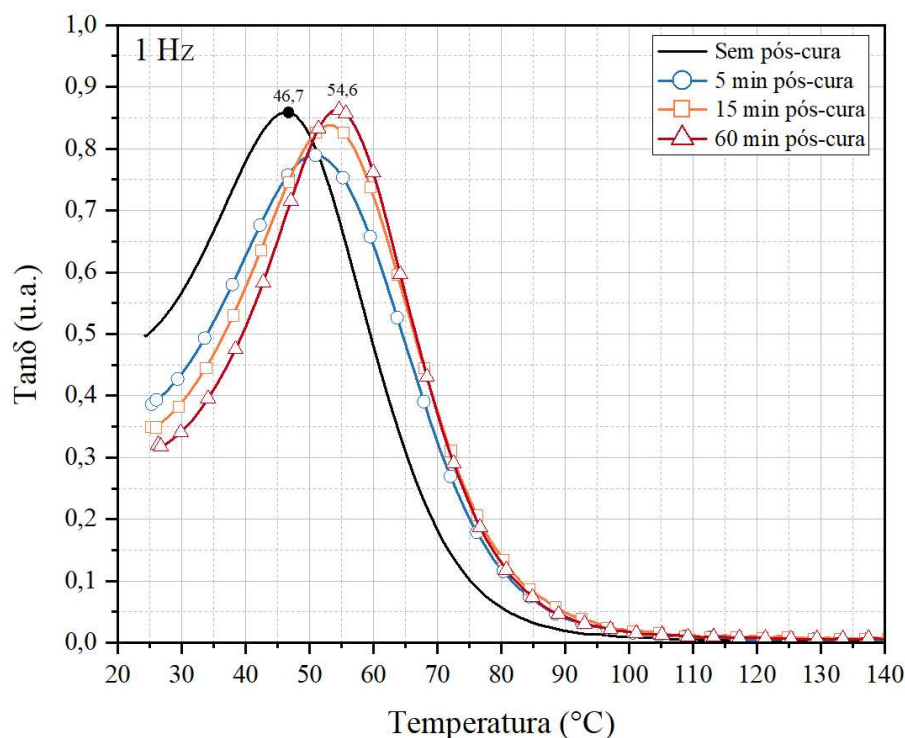


Figura 32 - Curvas de DMA para amostras da resina ABS: $\tan\delta$ (u.a.) vs $T(^{\circ}\text{C})$, 1 Hz.

Novamente observa-se um aumento da T_g para tempos de exposição de pós-cura maiores, porém desta vez, não muito considerável. Diferenças de $4,8^{\circ}\text{C}$ na T_g entre as amostras sem pós-cura e com cinco minutos de pós-cura são registradas, com uma diferença máxima de $7,9^{\circ}\text{C}$ ao comparar as amostras sem pós-cura e com 60 minutos de pós-cura. Dados para às outras frequências estão dispostos na Tabela 17.

Tabela 17 - Valores da Tg (°C) para as amostras da resina ABS em quatro níveis de pós-cura e frequência.

Frequência	Temperatura de Transição Vítrea (°C)			
	0 min	5 min	15 min	60 min
1 Hz	46,7	51,5	53,1	54,6
5 Hz	52,6	56,8	59,5	60,5
10 Hz	55,3	60,5	62,1	63,1
20 Hz	58,5	63,1	64,7	66,3

Os dados do módulo de armazenamento (E') são representados na Figura 33, aonde observa-se resultados melhores na pós-cura de cinco minutos.

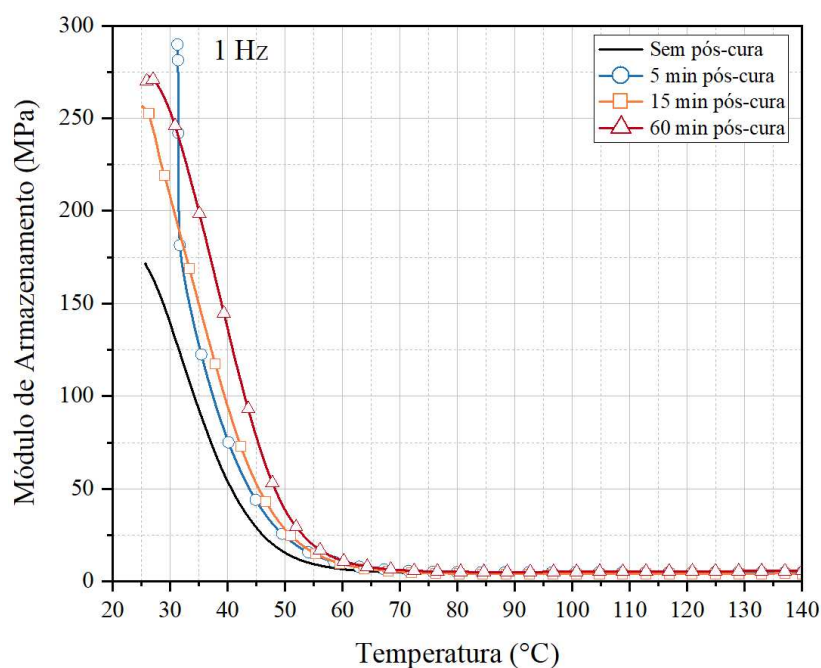


Figura 33 - Curvas de DMA para amostras da resina ABS: E' (MPa) vs T(°C), 1 Hz.

Seguindo comportamento semelhante, o módulo de perda (E'') também registra melhores resultados na pós-cura de cinco minutos (Figura 34).

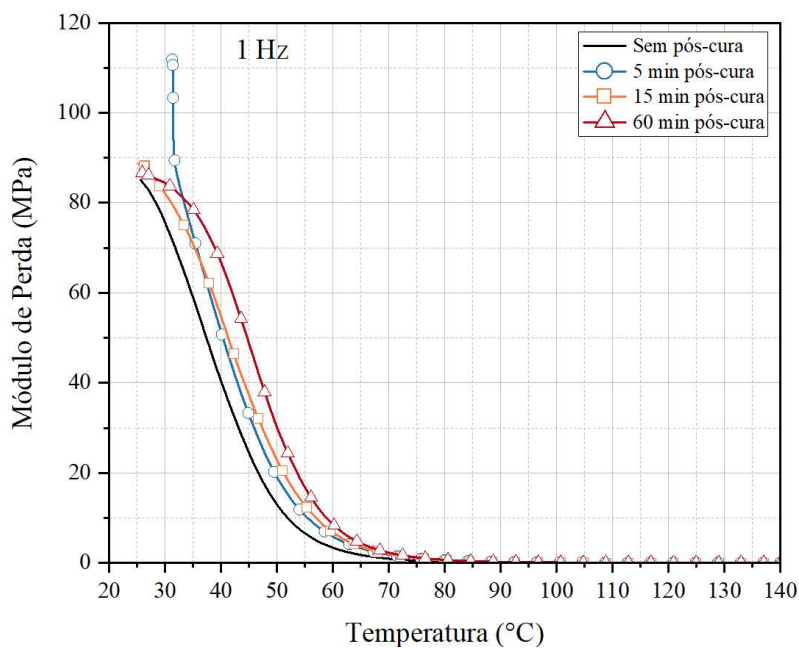


Figura 34 - Curvas de DMA para amostras da resina ABS: E'' (MPa) vs $T(^{\circ}\text{C})$, 1 Hz.

Tempos subsequentes de pós-cura decaem ambos os valores de E' e E'' , como mostra as Tabelas 18 e 19, também para outros níveis de frequência.

Tabela 18 – Valores do E' (MPa) para amostras da resina ABS, quatro níveis de pós-cura e frequência.

Frequência	Módulo de Armazenamento (MPa)			
	0 min	5 min	15 min	60 min
1 Hz	171,4	289,9	256,5	272,4
5 Hz	266,2	409,5	346,4	357,3
10 Hz	311,7	462,5	384,7	393,8
20 Hz	359,1	516,2	422,8	429,8

Tabela 19 – Valores do E'' (MPa) para amostras da resina ABS, quatro níveis de pós-cura e frequência.

Frequência	Módulo de Perda (MPa)			
	0 min	5 min	15 min	60 min
1 Hz	85,1	111,9	88,7	86,6
5 Hz	104,9	124,9	93,2	87,9
10 Hz	111,2	127,2	93,2	88,2
20 Hz	116,3	127,7	93,1	88,6

Devido aos resultados da resina ABS não entregarem maiores módulos, como esperado, outros conjuntos de amostras desta resina, com diferentes tempos de exposição de camada da impressão (Tabela 11) e para todos os tempos de pós-cura já testados, foram analisados. O experimento foi executado com o intuito de buscar os melhores parâmetros de processo para o uso da resina.

Encontram-se dispostos na Tabela 20 a 22 os resultados da análise de DMA de três grupos de amostras diferentes, com tempos de exposição de camada de 8, 12 e 16 segundos, respectivamente, para 1 Hz de frequência.

Tabela 20 - Valores da T_g (°C) para amostras da resina ABS em parâmetros diferentes, quatro níveis de pós-cura e frequência.

Exposição	Temperatura de Transição Vítreia (°C)			
	0 min	5 min	15 min	60 min
8 s	41,2	51,5	53,0	54,7
12 s	44,5	52,0	54,1	55,7
16 s	48,2	53,9	55,8	56,8

Tabela 21 – Valores do E' (MPa) para amostras da resina ABS em parâmetros diferentes, quatro níveis de pós-cura e frequência.

Exposição	Módulo de Armazenamento (MPa)			
	0 min	5 min	15 min	60 min
8 s	60	210	184	343
12 s	104	222	236	391
16 s	149	238	277	277

Tabela 22 - Valores do E'' (MPa) para amostras da resina ABS em parâmetros diferentes, quatro níveis de pós-cura e frequência.

Exposição	Módulo de Perda (Mpa)			
	0 min	5 min	15 min	60 min
8 s	37,7	67,9	48,9	90,9
12 s	55,6	76,1	71,0	103,2
16 s	67,1	71,1	62,8	73,1

Apesar do aumento da T_g com o tempo de exposição de camada de 16 segundos, quando comparado com as amostras de ABS anteriores, os módulos de elasticidade não atingiram valores maiores em temperatura ambiente que os módulos obtidos nos ensaios com as amostras da resina Basic. Sendo assim, deve-se repensar no modelo de parametrização para utilizar esta resina em ensaios futuros.

4.2.3 Densidade

Testes de densidade também foram realizados para as amostras da resina ABS, especificamente para o primeiro agrupamento de amostras impressas com tempo de exposição de camada de 20 segundos. A Figura 35 revela a média dos resultados em barras e o desvio padrão em linhas de erro, para a resina ABS.

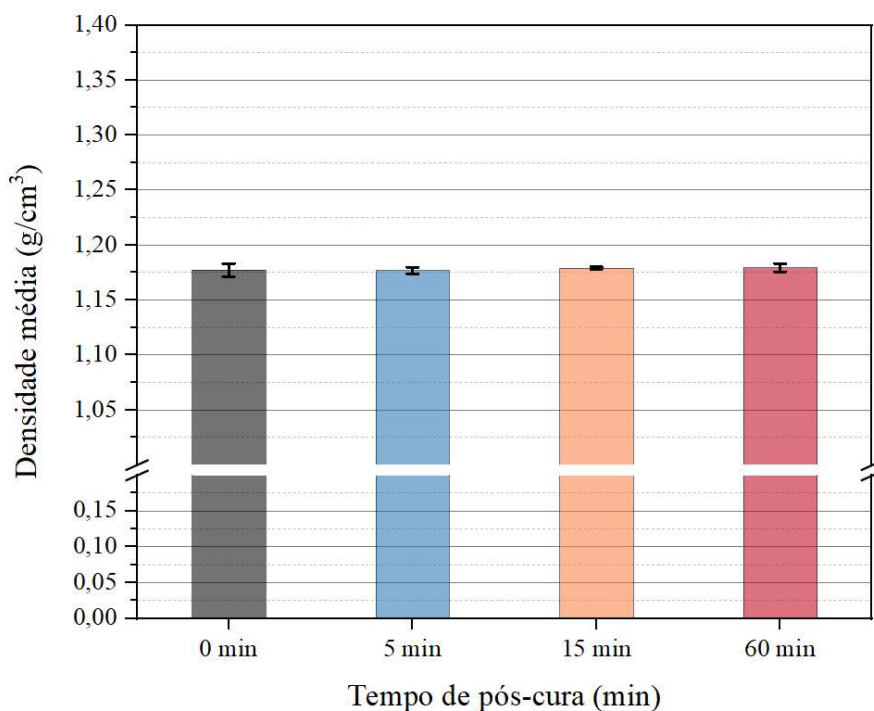


Figura 35 - Barras da densidade média com desvio padrão para amostras da resina ABS. Valores das medições no Apêndice A.

Apesar de registrar um aumento de 7% na densidade da resina líquida para a impressa (sem pós-cura) [30], analisando os valores, nota-se que as pós-cura aumentaram em apenas em 0,2% a densidade das amostras, ou seja, todas as amostras obtiveram densidades similares (Apêndice A).

4.3 ESTUDO DE CASO 3

A partir dos resultados dos testes de ambas as resinas rígidas Basic e ABS, concluiu-se que a Basic desempenharia melhor papel nas misturas com a resina Flex.

Sendo assim, as misturas foram feitas nas seguintes proporções:

- Mistura 1: 70% Basic e 30% Flex;
- Mistura 2: 50% Basic e 50% Flex.

Antes de testar as misturas, a resina Flex foi caracterizada individualmente em verde. Já as misturas foram analisadas em todos os tempos de pós-cura planejados.

4.3.1 FTIR

Para obter meios de comparação, espectros de FTIR para a amostra sem pós-cura da resina Flex também foram realizados, representados pela Figura 36.

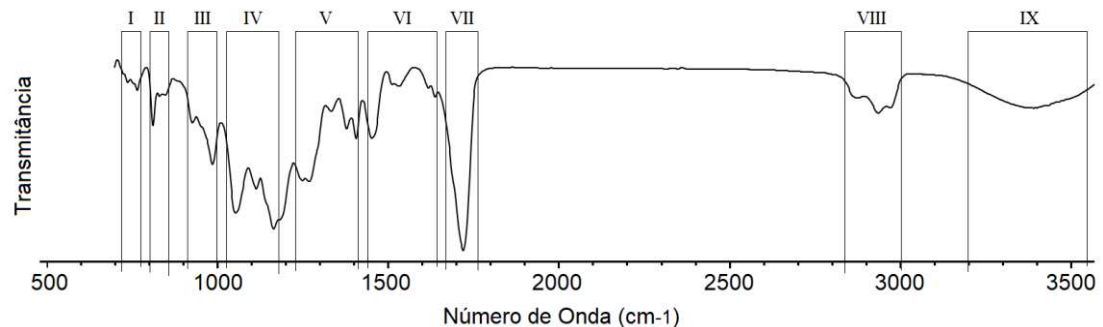


Figura 36 - Curvas de FTIR para amostras da resina Flex.

No caso da resina Flex, observa-se uma nova região formada por volta de 3200 a 3500 cm^{-1} . A Tabela 23 mostra cada região do espectro com seu respectivo número de onda e pico de transmitância.

Tabela 23 - Valores do FTIR das amostras da resina Flex.

Regiões	Absorção do FTIR (cm⁻¹)
I	738; 765
II	812; 831
III	926; 985
IV	1053; 1114; 1165
V	1248; 1269; 1334; 1379; 1408
VI	1452; 1512; 1531; 1618; 1637
VII	1720
VIII	2874; 2935; 2972
IX	3390

Devido à falta de informação referente à composição da resina Flex, as conclusões de seu espectro foram focadas principalmente na presença do meio acrilato de 10% em peso.

Sendo assim, pode-se associar as curvas obtidas na análise de FTIR das amostras da resina Flex ao(s) seguinte(s) grupo(s) molecular(es):

- Similar às resinas anteriores, identifica-se novamente a presença do grupo carboxílico C=O em 1720 cm⁻¹, na região VII [33]
- Novamente, estiramentos do grupo O-C-C de ésteres de álcoois primários entre 1053 e 1165 cm⁻¹ aparecem na região IV como principais sinais [34, 33];
- Sinais mais fracos que correspondem às ligações C=C no meio acrilato são captados em 1408 cm⁻¹ e 1452 cm⁻¹ (Região VI), além de em 812 cm⁻¹ (Região II) [34].
- Em bandas mais largas por volta de 2874 cm⁻¹ e 2972 cm⁻¹, aparecem o estiramento dos grupos -CH₂ e -CH₃, respectivamente (Região VIII) [35].

Com a análise de FTIR de ambas as resinas Basic e Flex já realizadas, seguiu-se com a construção do espectro das misturas de ambas as proporções de 70-30 e 50-50. As Figuras 37 e 38 revelam as curvas obtidas nos testes de FTIR em quatro tempos de pós-cura diferentes, para cada mistura (70-30 e 50-50, respectivamente).

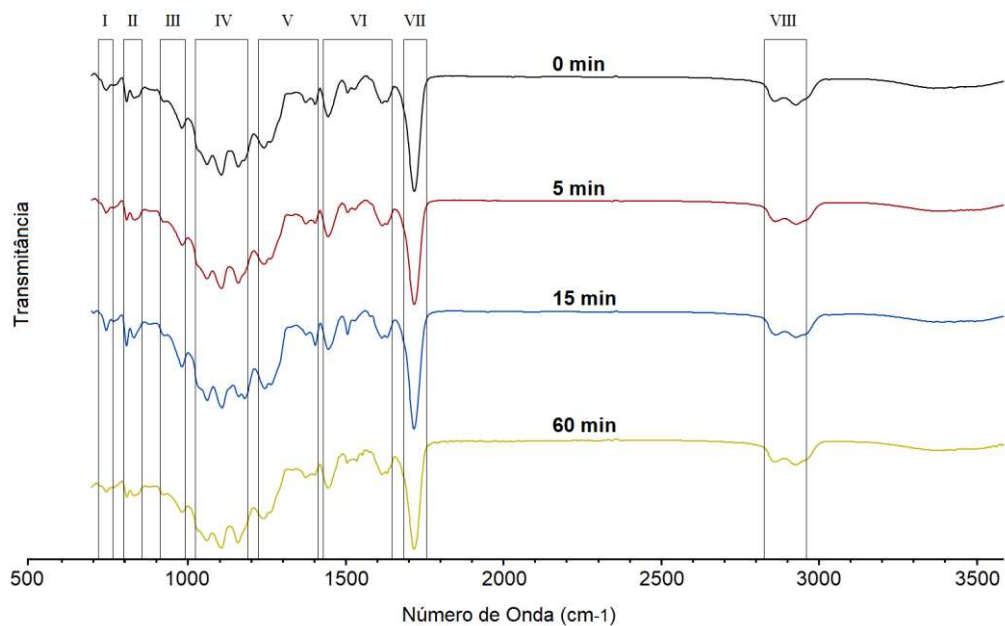


Figura 37 - Curvas de FTIR para amostras da mistura em proporção 70-30.

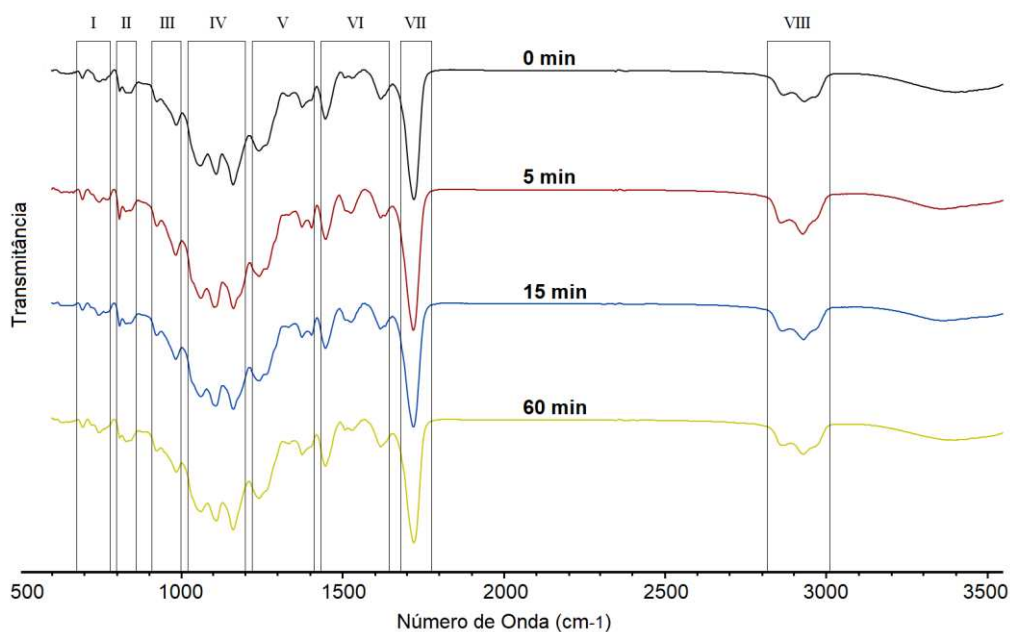


Figura 38 - Curvas de FTIR para amostras da mistura em proporção 50-50.

Referente a essas mesmas misturas, as Tabelas 24 e 25 expressam, respectivamente, cada região do espectro com seus números de onda e picos de transmitância.

Tabela 24 - Valores do FTIR das amostras da mistura 70-30.

Regiões	Absorção do FTIR (cm ⁻¹)			
	0 min	5 min	15 min	60 min
I	746	746	746	746
II	810; 833	810; 833	810; 833	810; 835
III	927; 985	929; 987	931; 985	929; 985
IV	1064; 1110; 1165	1064; 1111; 1165	1064; 1113; 1165; 1184	1064; 1110; 1163
V	1246; 1379; 1406	1246; 1267; 1379; 1406	1248; 1267; 1379; 1408	1242; 1265; 1377; 1406
VI	1448; 1510; 1533; 1618; 1635	1448; 1510; 1533; 1618; 1635	1448; 1510; 1533; 1618; 1635	1448; 1508; 1539; 1618; 1635
VII	1722	1722	1722	1720
VIII	2864; 2930	2864; 2934	2868; 2934	2866; 2930

Tabela 25 - Valores do FTIR das amostras da mistura 50-50.

Regiões	Absorção do FTIR (cm ⁻¹)			
	0 min	5 min	15 min	60 min
I	696; 748	698; 748	698; 746	698; 748
II	812; 833	812; 831	812; 835	812; 833
III	925; 987	925; 985	927; 987	925; 985
IV	1061; 1111; 1163	1062; 1105; 1165	1065; 1111; 1163	1061; 1113; 1163
V	1244; 1379	1246; 1378; 1406	1244; 1377	1244; 1379
VI	1448; 1533; 1618	1450; 1529; 1618	1450; 1535; 1621	1448; 1529; 1620
VII	1722	1722	1722	1722
VIII	2871; 2933	2862; 2929	2866; 2929	2862; 2929

Novamente, não há deslocamento das bandas devido a maiores tempos de pós-cura. Além disso, grande parte das análises feitas nas curvas de FTIR coletadas para as misturas de 70-30 e 50-50 podem ser associadas aos resultados anteriores de cada resina a parte:

- Dentre as principais regiões, identifica-se a presença do grupo carboxílico C=O em 1722 cm^{-1} em alta intensidade na região VII [33];
- Estiramento do grupo O-C-C de ésteres em 1061 e 1163 cm^{-1} , e ésteres aromáticos em 1111 cm^{-1} , ambos na região IV [34, 33];
- Possível estiramento do grupo C-O-C é observado entre 1244 e 1248 cm^{-1} , na Região V [34];
- Sinais que correspondem às ligações C=C no meio acrilato são captados em 1448 cm^{-1} (Região VI) e em 810 cm^{-1} (Região II) em ambas as misturas, e em 1637 cm^{-1} (Região VI) de maneira mais intensa para a mistura 70-30 [34, 33];
- Em bandas mais largas por volta de 2862 cm^{-1} e 2930 cm^{-1} , aparecem o estiramento dos grupos -CH₂ e -CH₃, respectivamente (Região VIII) [35].

4.3.2 DMA

Para analisar as respostas viscoelásticas e térmicas das amostras das misturas, ensaios de DMA também foram realizados para encontrar a T_g e os módulos, em quatro níveis de frequência (1, 5, 10 e 20 Hz) para 0, 5, 15 e 60 minutos de pós-cura. A Figura 39 demonstra as curvas do $\text{Tan}\delta$ para a Mistura 70-30.

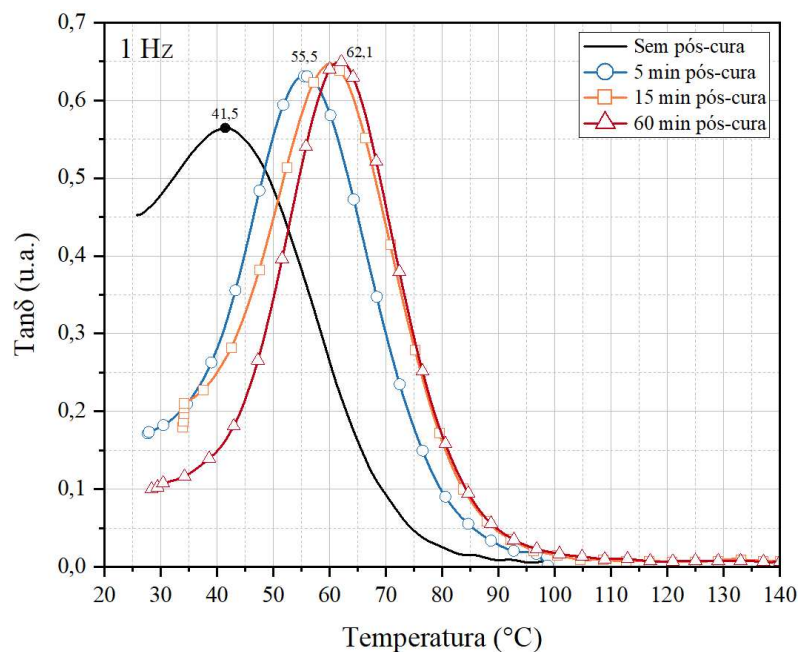


Figura 39 - Curvas de DMA para amostras da mistura 70-30: $\text{Tan}\delta$ (u.a.) vs $T(^{\circ}\text{C})$, 1 Hz.

A mistura comportou-se de maneira similar às amostras puras da resina Basic, com aumentos significativos da T_g entre as amostras sem e com pós-cura, atingindo valor limite em 60 minutos de pós-cura e uma diferença de 20,6°C entre os tempos máximos e mínimos de pós-cura. A Tabela 26 expressa os resultados em outras frequências.

Tabela 26 - Valores da T_g (°C) para amostras da Mistura 70-30, quatro níveis de pós-cura e frequência.

Frequência	Temperatura de Transição Vítrea - T_g			
	0 min	5 min	15 min	60 min
1 Hz	41,5	55,5	60,0	62,1
5 Hz	47,8	60,6	65,2	66,7
10 Hz	49,9	63,2	68,0	68,8
20 Hz	53,0	65,3	70,2	71,4

As Figura 40 e 41 representam, respectivamente, os resultados dos módulos de armazenamento e perda da Mistura 70-30.

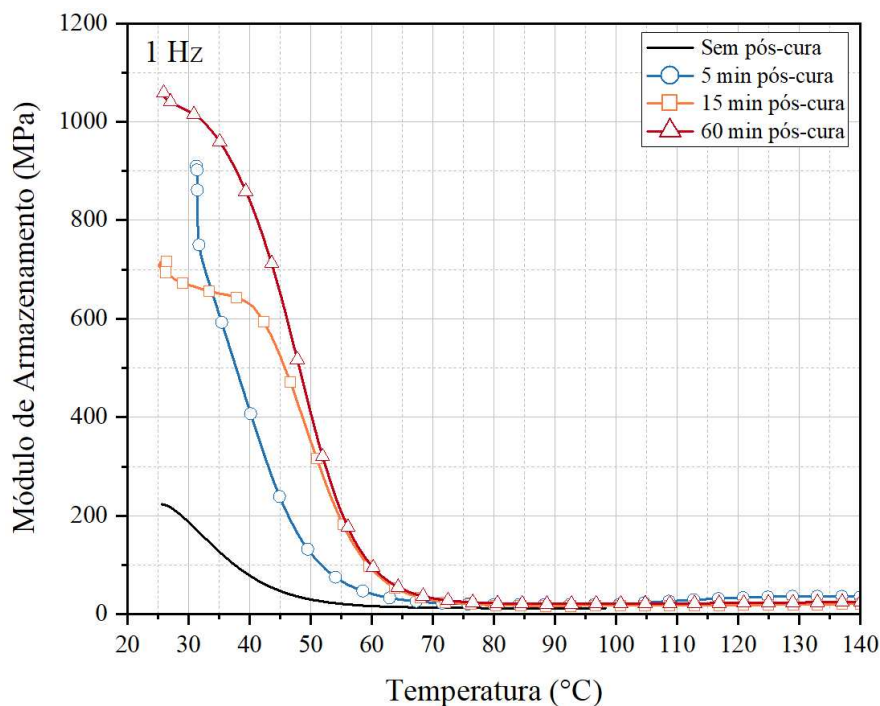


Figura 40 - Curvas de DMA para amostras da mistura 70-30: E' (MPa) vs T (°C), 1 Hz.

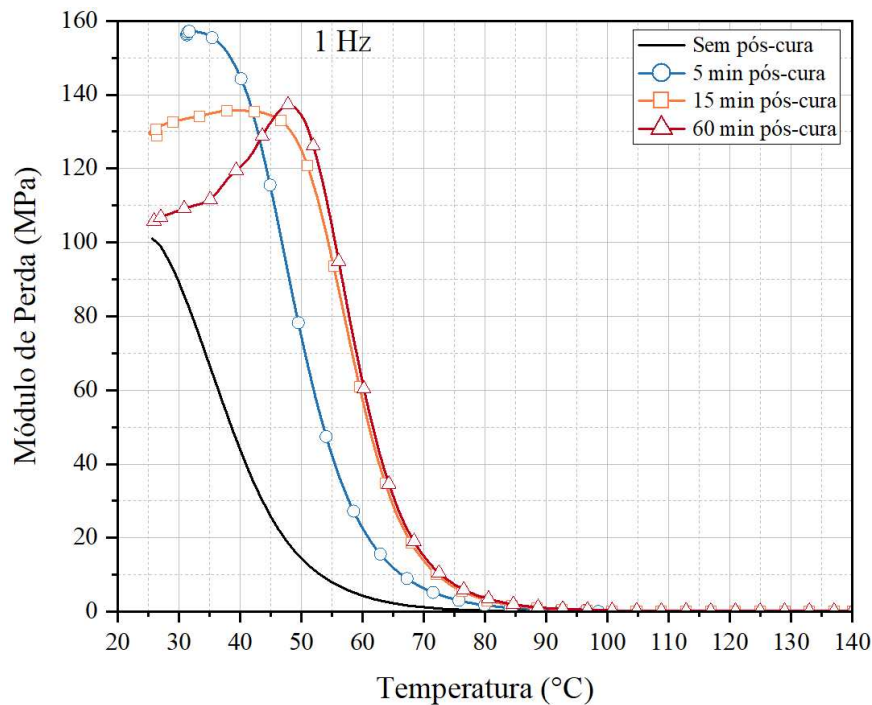


Figura 41 - Curvas de DMA para amostras da mistura 70-30: E'' (MPa) vs $T(^{\circ}\text{C})$, 1 Hz.

Neste caso, percebe-se uma resposta inconstante, com um aumento considerável nos valores de E' e E'' para as amostras pós-curadas em cinco minutos, decaindo para tempos de 15 minutos, e aumentando novamente em tempos de 60 minutos. Este comportamento repete-se em todas as frequências (Tabela 27 e 28).

Tabela 27 - Valores do E' (MPa) para amostras da mistura 70-30, quatro níveis de pós-cura e frequência.

Frequência	Módulo de Armazenamento (MPa)			
	0 min	5 min	15 min	60 min
1 Hz	223	910	717	1058
5 Hz	343	1062	842	1153
10 Hz	404	1125	892	1190
20 Hz	471	1186	941	1225

Tabela 28 - Valores do E'' (MPa) para amostras da mistura 70-30, quatro níveis de pós-cura e frequência.

Frequência	Módulo de Perda (MPa)			
	0 min	5 min	15 min	60 min
1 Hz	101,0	157,2	135,7	137,3
5 Hz	133,2	165,4	139,3	146,0
10 Hz	145,8	170,3	142,3	150,0
20 Hz	156,3	173,5	143,6	151,9

Aumentos de até 832 MPa e 36,3 MPa são registrados nos valores de E' e E'' , respectivamente, para a menor frequência, quando pós-curadas em 60 minutos.

Por último, experimentos de DMA foram realizados na Mistura 50-50 para determinar as similaridade e/ou diferenças entre os dados da Mistura 70-30. A Figura 42 representa os resultados da curva $\text{Tan}\delta$ vs Temperatura para as amostras da Mistura 50-50:

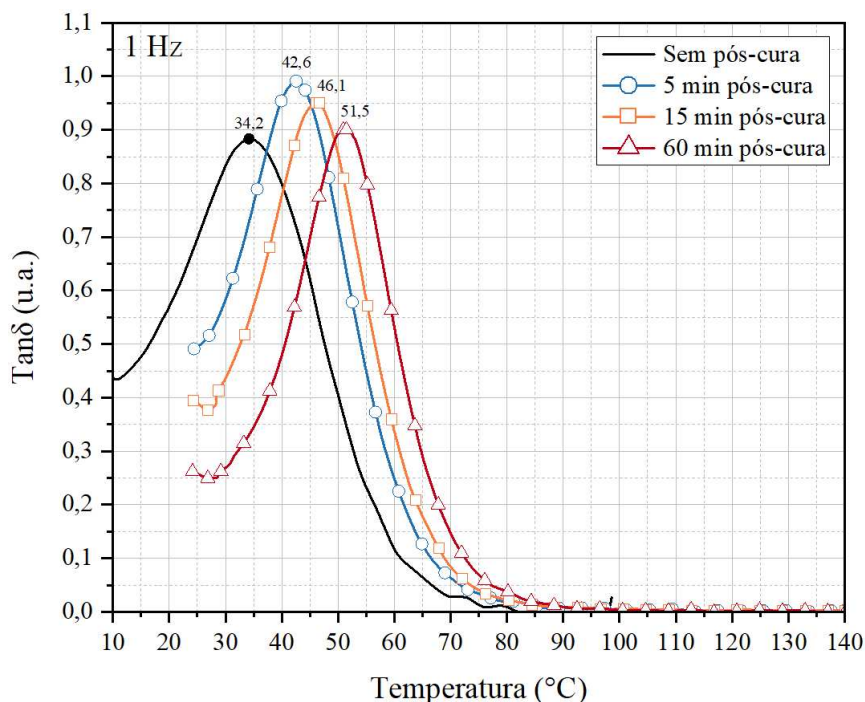


Figura 42 - Curvas de DMA para amostras da mistura 50-50: $\text{Tan}\delta$ (u.a.) vs $T(^{\circ}\text{C})$, 1 Hz.

Neste caso, nota-se o aumento da T_g de maneira quase linear, porém com valores menores quando comparados à Mistura 70-30. A Tabela 29 demonstra os valores para outras frequências:

Tabela 29 - Valores da Tg (°C) para amostras da mistura 50-50, quatro níveis de pós-cura e frequência.

Frequência	Temperatura de Transição Vítrea (°C)			
	0 min	5 min	15 min	60 min
Frequência	0 min	5 min	15 min	60 min
1 Hz	34,2	42,6	46,1	51,5
5 Hz	40,6	47,8	50,9	56,3
10 Hz	42,7	50,4	53,6	58,4
20 Hz	45,8	53,0	55,7	60,5

Novamente, observa-se uma variação significativa de até 17,3°C entre os tempos de pós-cura nas amostras de menor frequência. Porém, registrando cerca de 11°C a menos que as amostras da Mistura 70-30 em 60 minutos de pós-cura.

Nas Figuras 43 e 44 são observadas, respectivamente, as curvas de E' e E'' pela temperatura para a Mistura 50-50.

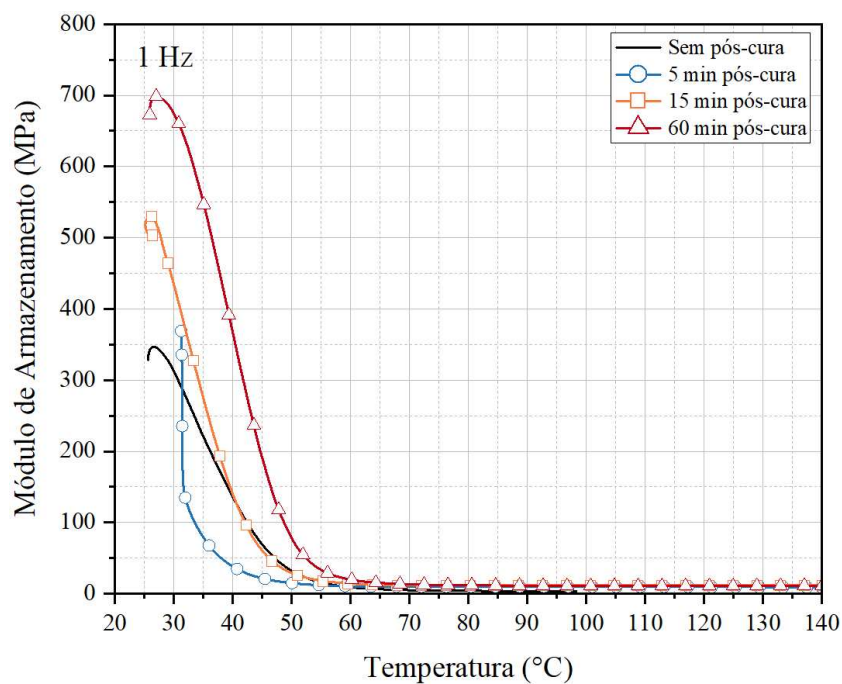


Figura 43 - Curvas de DMA para amostras da mistura 50-50: E' (MPa) vs T(°C), 1 Hz.

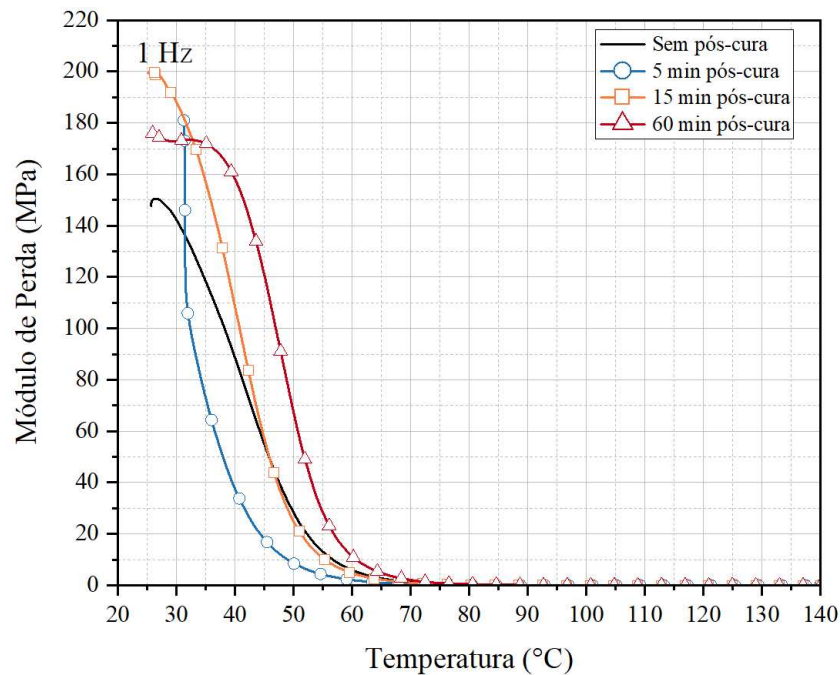


Figura 44 - Curvas de DMA para amostras da mistura 50-50: E'' (MPa) vs $T(^{\circ}C)$, 1 Hz.

As Tabelas 30 e 31 expressam os valores para cada frequência testada:

Tabela 30 - Valores do E' (MPa) para amostras da mistura 50-50, quatro níveis de pós-cura e frequência.

Frequência	Módulo de Armazenamento (MPa)			
	0 min	5 min	15 min	60 min
1 Hz	347	368	531	693
5 Hz	515	575	740	869
10 Hz	596	668	829	939
20 Hz	682	763	919	1009

Tabela 31 - Valores do E'' (MPa) para amostras da mistura 50-50, quatro níveis de pós-cura e frequência.

Frequência	Módulo de Perda (MPa)			
	0 min	5 min	15 min	60 min
1 Hz	150,5	181,1	200,0	176,0
5 Hz	180,9	209,8	210,7	179,1
10 Hz	192,3	215,9	210,8	182,5
20 Hz	200,4	214,8	211,0	185,3

Os maiores valores de E' são registrados nas amostras pós-curadas em 60 minutos, com diferença de até 346 MPa entre as sem pós-cura. Já para o E'' , os maiores valores são registrados nas amostras pós-curadas em 15 minutos, com diferença de até 49,5 MPa entre os tempos de exposição.

Apesar de obter valores menores de E' quando comparados com a Mistura 70-30, percebe-se que o E'' registrou valores maiores, em todos os cenários de pós-cura.

4.3.3 TGA

De maneira similar à resina Basic, curvas do ensaio de TGA foram obtidas para as amostras do Caso 3 para entender a relação da perda de massa das amostras em função da temperatura. A Figura 45 mostra os resultados do teste de TGA para a resina Flex.

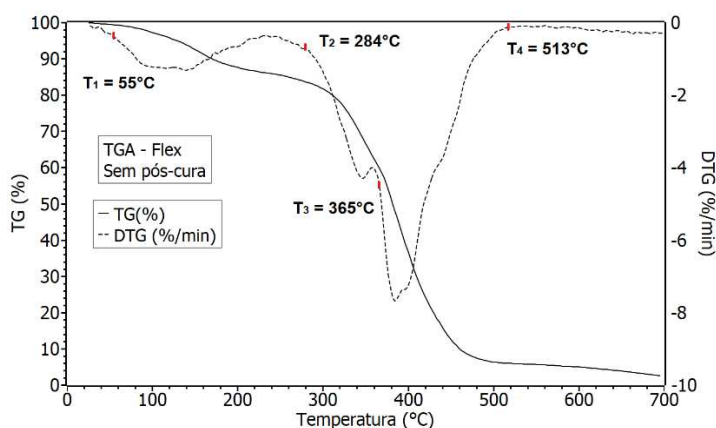


Figura 45 - Curvas de TGA para amostras da resina Flex.

Neste caso, percebe-se a presença de quatro estágios de perda de massa, delimitados por temperaturas que relacionam os pontos de início de reação de perda de massa. Elas são: $T_1 = 55^\circ\text{C}$, $T_2 = 284^\circ\text{C}$ e $T_3 = 365^\circ\text{C}$, enquanto T_4 representa o fim da reação de perda de massa em $T_4 = 513^\circ\text{C}$. A Figura 46 representa os resultados do TGA das Misturas 70-30.

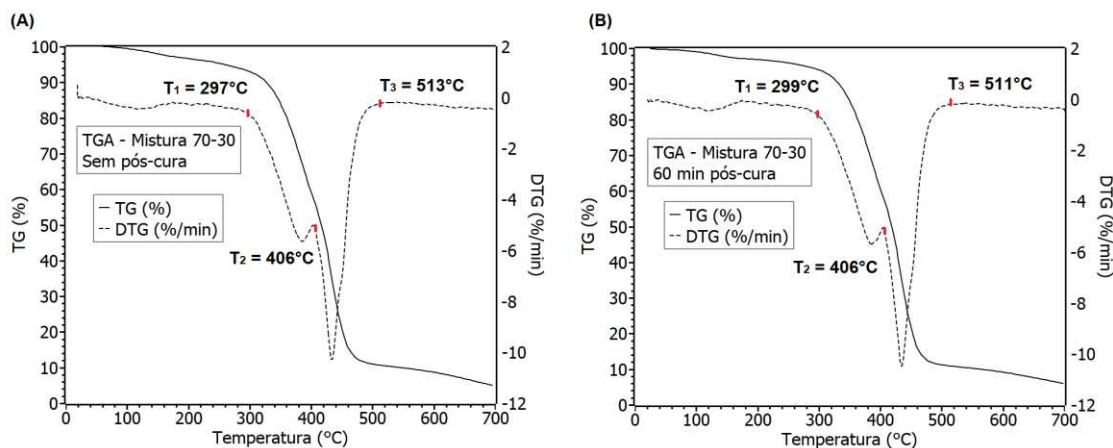


Figura 46 - Curvas de TGA para amostras da mistura 70-30. (A): Sem pós-cura; (B): 60 min de pós-cura

Seguindo com as amostras da Mistura 50-50, a Figura 47 representa os resultados dos ensaios de TGA para as mesmas.

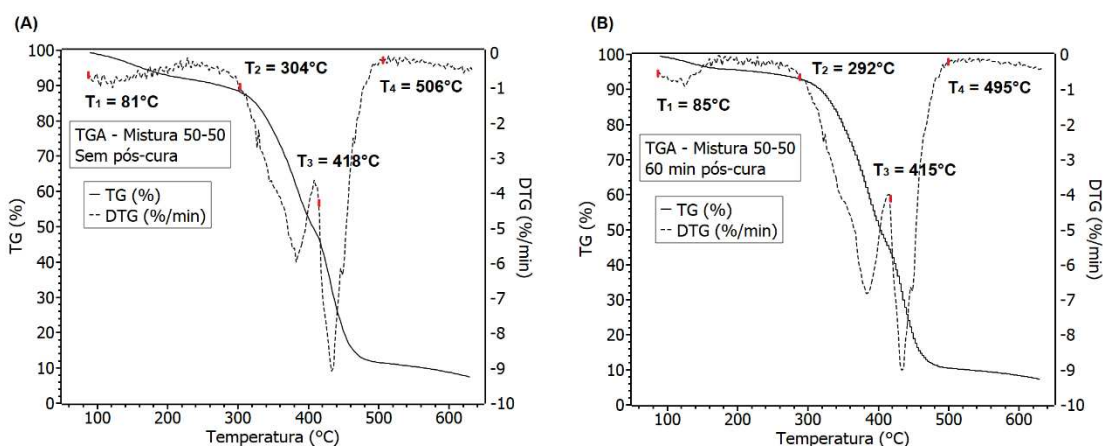


Figura 47 - Curvas de TGA para amostras da mistura 50-50. (A): Sem pós-cura; (B): 60 min de pós-cura

A análise possui impressões digitais similares aos testes de cada resina individualmente, já apresentados anteriormente. O estágio inicial T1 registrado na Mistura 50-50 não é observada de maneira significativa na Mistura 70-30, visto que ela é característica à resina Flex. Fora isto, de maneira geral, nota-se que as misturas de ambas proporções obtiveram pontos de temperatura de início de perda de massa aproximados, inclusive entre pós-curas.

4.3.4 Densidade

Novamente, ensaios de densidade com o auxílio de uma balança analítica foram realizados para as amostras da resina Flex e as duas Misturas. A Figura 48 expõe a densidade média e o desvio padrão da densidade das amostras da resina Flex, enquanto a Figura 49 – A e 49 – B, o mesmo para as amostras das misturas 70-30 e 50-50, respectivamente.

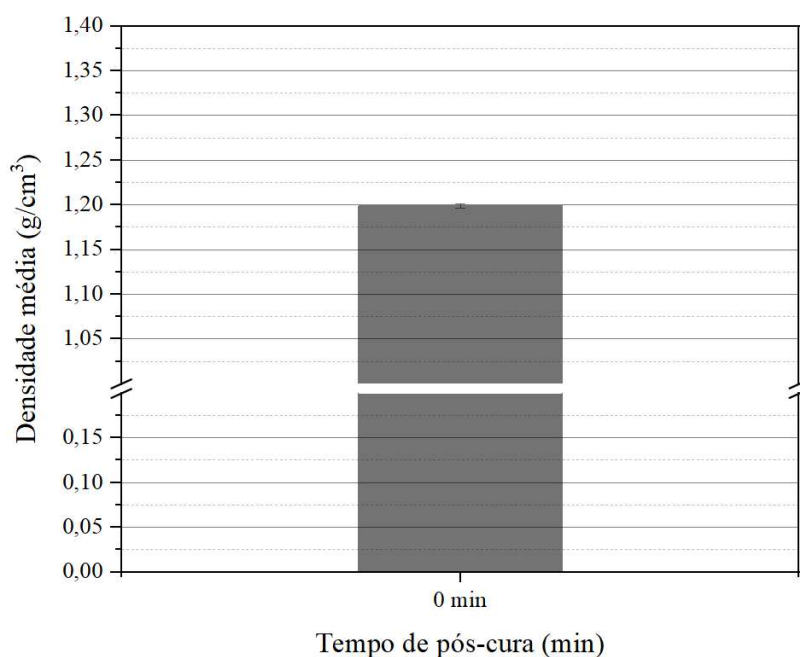


Figura 48 - Barras da densidade média com desvio padrão para amostras da resina Flex. Valores das medições no Apêndice A.

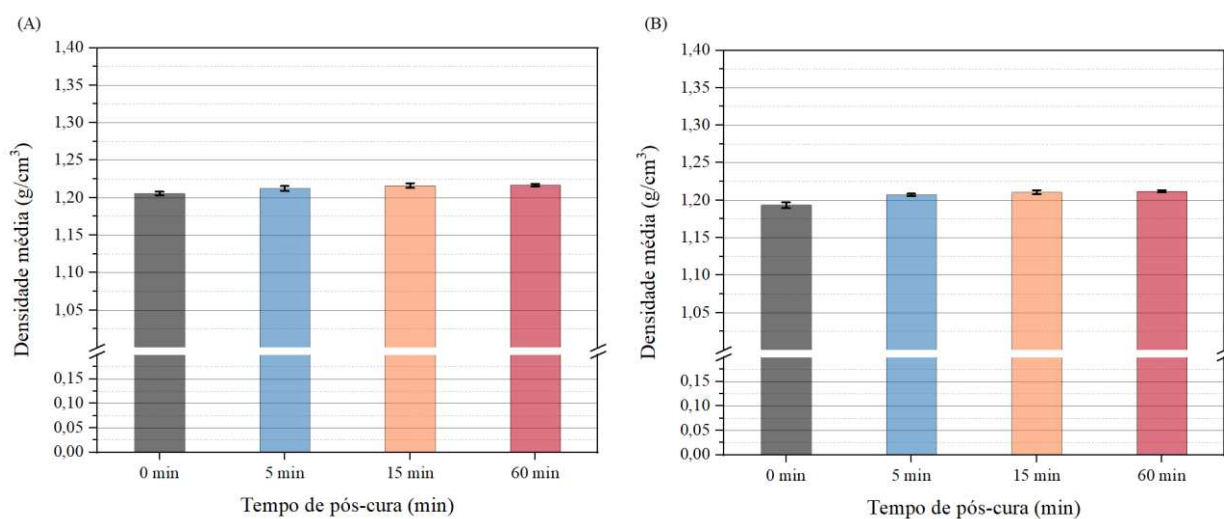


Figura 49 - Barras da densidade média com desvio padrão para amostras das misturas. (A): Mistura 70-30; (B): Mistura 50-50. Valores das medições no Apêndice A.

A resina Flex, em seu estado líquido, apresenta densidade de 1,12 g/cm³ [32]. Sendo assim, houve um aumento de 6,39% na densidade do material ao ser curado.

Além disso, um aumento de 0,82% na densidade é observado entre os tempos de pós-cura para as amostras da Mistura 70-30, enquanto na Mistura 50-50, há uma diferença ainda maior, de 1,67%. Porém, ambas as misturas quando pós-curadas apresentam densidades aproximadas.

4.4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Ao fim dos ensaios, é possível compilar as características de cada resina estudada, incluindo as misturas, e obter-se conclusões de acordo com suas possíveis compatibilidades para a fabricação de produtos específicos, como acessórios e ferramentas de funcionalidades e geometrias variadas.

Primeiramente, todas as resinas ensaiadas apresentaram espectros de infravermelho com valores próximos entre si, demonstrando pequenas diferenças de intensidade de picos. Isto deve-se ao fato de que em todas as três resinas analisadas no estudo há a presença de meios acrilatos e fotoiniciadores de composição similares, especialmente ao comparar as resinas rígidas Basic e Flex, como mostra a Figura 50, reforçado pelas Tabelas 12 e 23 mencionadas anteriormente.

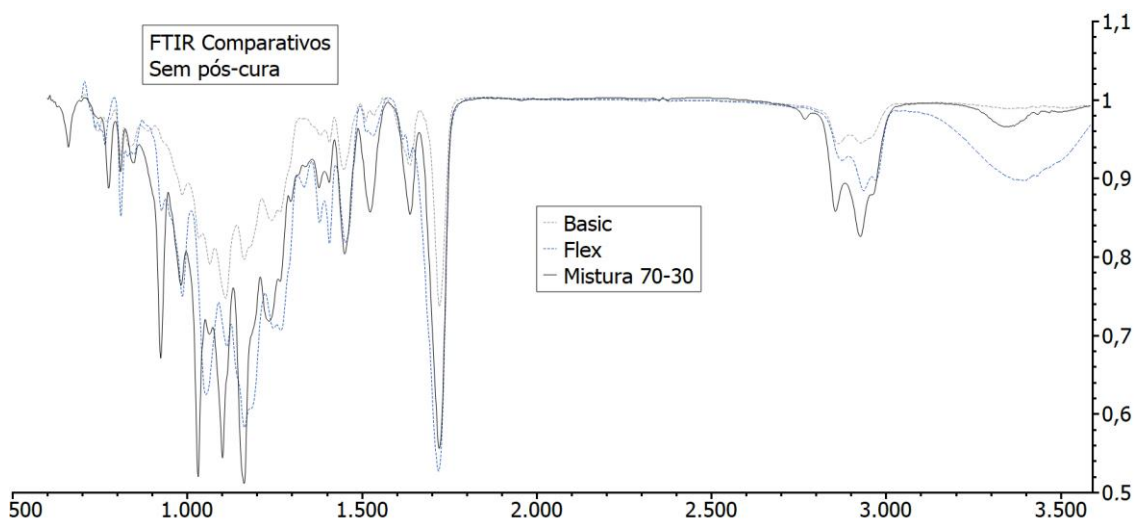


Figura 50 – Comparação entre as curvas de FTIR das amostras da resina Basic, Flex e Mistura 70-30.

Nos testes de DMA das resinas rígidas, todas elas obtiveram melhores propriedades físicas e viscoelásticas após serem pós-curadas, enfatizando outros estudos previamente realizados que também comparam tempos de pós-cura de amostras produzidas por fotopolimerização em cuba [23, 36].

Para a resina rígida ABS, esperava-se obter resultados melhores, especialmente na temperatura de transição vítrea, visto que a mesma indica T_g em torno dos 100°C [30]. Sendo assim, ensaios cíclicos de DMA também foram realizados nas amostras das resinas rígidas sem pós-cura, como outro módulo de comparação entre elas. A Figura 51 mostra o resultado do ensaio cíclico.

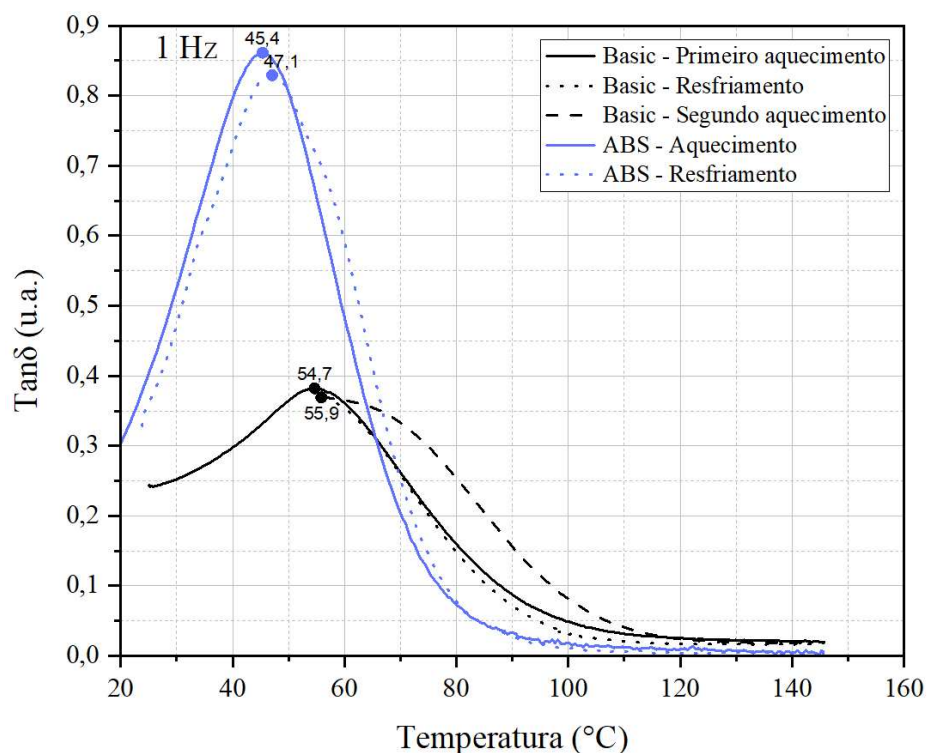


Figura 51 – Ensaio Cíclico de DMA para amostras das resinas Basic e ABS, demonstrando as Curvas do $\text{Tan}\delta$ (u.a.) vs $T(^{\circ}\text{C})$, 1 Hz.

Percebe-se que a T_g das amostras da resina Basic continuam apresentando maiores valores que a resina ABS, com uma diferença de no mínimo $7,6^\circ\text{C}$ entre elas. Porém, é valido lembrar que a fabricante da resina ABS recomenda utilizá-la na impressora da própria empresa, *Elegoo*, com seus parâmetros de processo já pré-definidos. Sendo assim, um estudo mais aprofundado nesta resina é necessário para determinar os passos do processamento ideal para o uso na impressora da *Anycubic*.

Por outro lado, a resina Basic, da própria *Anycubic*, teve bom comportamento, atingindo valores de T_g e módulos elásticos e viscosos melhores sob as mesmas condições.

Comparando o resultado das proporções das misturas entre as resinas Basic e Flex, fica claro que os valores de T_g e E' para a Mistura de 50-50 são menores, porém, devido à maior porcentagem em peso da resina Flex presente, também se observam valores maiores de E'' (Figura 52).

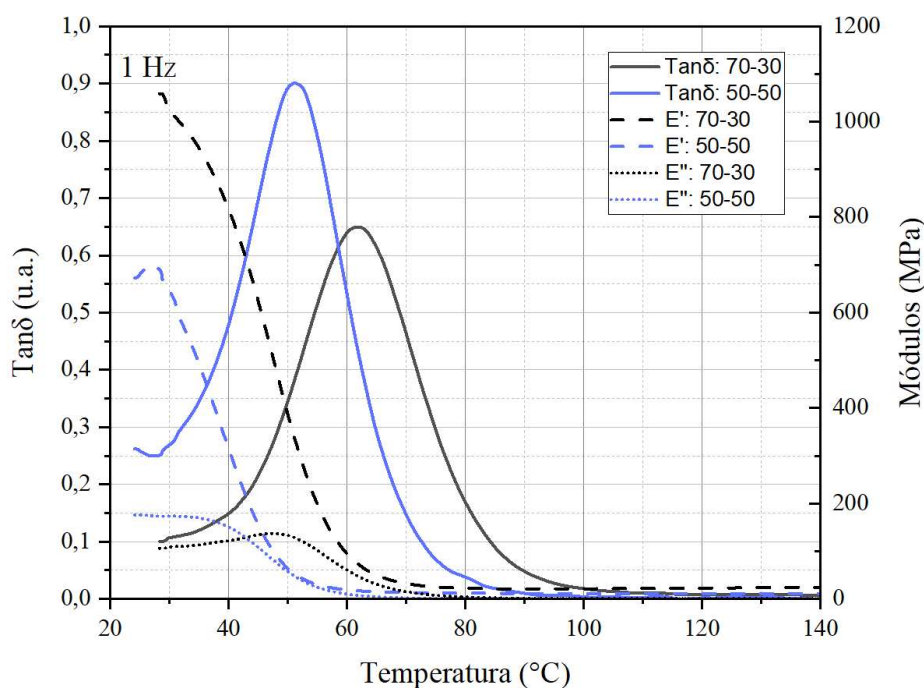


Figura 52 – Comparação das curvas de DMA das amostras das misturas 70-30 e 50-50, em 60 minutos de pós-cura: Tanδ (u.a.), E' e E'' (MPa) vs $T(^{\circ}\text{C})$, 1 Hz.

Ao contrário da outra proporção ensaiada, a Mistura 50-50 tem potencial para ser aplicada em campos da manufatura aditiva que exigem alta flexibilidade do material impresso, devido ao elevado comportamento viscoso que ela exibe. Experimentos utilizando materiais viscoelásticos no desenvolvimento de molas para a indústria espacial foram realizados para avaliar produtos fabricados através da Impressão 3D [37], que apesar de ser realizado por uma tecnologia diferente (*Fusion Deposition Modeling* – FDM), é imprescindível o uso de materiais com comportamento predominantemente flexível.

Em relação aos ensaios termogravimétricos, de maneira análoga ao FTIR, os resultados tiveram estágios de perda de massa semelhantes, assim como as composições de ambas misturas. As maiores taxas de degradação de massa em todos os casos foram registradas por volta de 400°C, no nível da temperatura intermediária.

Já os ensaios de densidade reforçam as análises dos ensaios de DMA, em que os tempos de pós-cura de 60 minutos refletem na melhor resposta elástica para ambas as misturas, visto que também obtiveram a maior densidade média e baixo erro estatístico nas medidas. (Figura 49).

A Mistura 70-30 é boa opção para aplicações de testes funcionais industriais, principalmente nas automotivas e de dispositivos médicos, além de aplicações de moldes protótipos, que constroem moldes para transferência de resinas, fundição em areia, entre outros [3].

Ressalta-se também que há, em certos casos, a preocupação com a coloração do produto final. Devem-se considerar os tempos de pós-cura para aplicações que requerem integridade estética da peça impressa, como o mercado de jogos de mesa e fabricação de miniaturas, visto que todas as pós-curas deste trabalho alteraram a coloração das amostras para um tom divergente do original, principalmente nas de 60 minutos, previamente representando na Figura 17.

5 CONCLUSÕES

Os trabalhos realizados tiveram como objetivo avaliar as características das resinas fotossensíveis rígidas quando combinadas com partes flexíveis, obtendo um produto final que equilibre boas propriedades físicas e viscoelásticas, e flexibilização desejável para diversas aplicações, através da manufatura aditiva pela fotopolimerização em cuba.

Os resultados obtidos asseguram experimentos similares da literatura científica que utilizaram a fotopolimerização em cuba para curar materiais [23, 24, 36, 38], registrando que há influência da pós-cura nas propriedades do material.

Dentre eles, percebeu-se que, nas amostras da Mistura 70-30, o tempo de pós-cura de 60 minutos demonstrou a melhor temperatura de transição vítrea (62,1°C) e módulos de armazenamento (1058 MPa). Já a Mistura 50-50 obteve a melhor performance no módulo de perda (200,0 MPa) em amostras pós-curadas em 15 minutos. Recomenda-se que, em estudos futuros, novos ensaios sejam realizados, tanto com tempos de pós-cura diferentes quanto com parâmetros de processo personalizados, para trazer mais precisão a estes resultados.

Percebeu-se também as características entre as resinas de fotopolimerização de base acrilato presentes no mercado. Enquanto os ensaios de FTIR e de TGA retornaram resultados semelhantes em composição e temperatura de decomposição, os ensaios de DMA apresentaram mudanças significativas nas propriedades físicas e viscoelásticas de cada caso analisado, enfatizando a relevância de estudos de materiais fotopoliméricos em diferentes tempos de pós-cura.

A Impressão 3D, hoje em dia, está presente em diversos campos do mercado, potencializando a obtenção de produtos com geometrias complexas e de alta resolução. Os resultados dos ensaios das misturas entre as resinas rígidas e flexíveis apresentadas as colocam no espaço de inúmeras aplicações, especialmente quando pretende-se avaliar o equilíbrio entre propriedades físicas e viscoelásticas com a flexibilidade do produto final, como por exemplo nos campos de:

- Medicina e odontologia, aonde estudos para implantes ósseos já foram avaliados com tecnologias similares de Impressão 3D [36];
- Automotiva, como por exemplo na fabricação de auto peças de reposição pós-mercado [39];

- Conexões *snap-fit*, ou encaixe rápido, que possuem geometrias complexas e são utilizados em larga-escala no setor de montagem de produtos [40];
- Moldagem de protótipos e testes funcionais, historicamente aplicado em indústrias devido a alta resolução e qualidade das superfícies das peças impressas nas mais recentes tecnologias de fotopolimerização em cuba [3, 41]
- Miniaturas e modelagem de personagens, altamente utilizado na área de jogos de mesas, atividades de lazer e bens de consumo;

Sendo assim, o desenvolvimento de novos estudos na área da fotopolimerização em cuba é essencial para avaliar com mais detalhes a eficácia de outras resinas comerciais presentes no mercado, além de suas influências nas propriedades do material acabado ao serem misturadas e pós-curadas.

Enquanto a Manufatura Aditiva continua a evoluir, espera-se que os conhecimentos adquiridos neste trabalho contribuam com o avanço de componentes e peças funcionais e duráveis fabricadas por impressão 3D para novas aplicações.

BIBLIOGRAFIAS E REFERÊNCIAS

- [1] ANAND KUMAR; PRASAD. **Additive Manufacturing: A Tool for Industrial Revolution 4.0.** Woodhead Publishing Reviews: Mechanical Engineering Series. p. 17-35. 2021.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822056-6.00008-4>
- [2] ASTM International. **ASTM F2792-12: Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies.** 2012. [Online]; astm.org/f2792-12.html. Acesso em 14/05/2023.
- [3] GIBSON, Ian; ROSEN, David; STUCKER, Brent. **Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing.** 2. e. Nova York: Springer. 2015.
- [4] Knowledge Sourcing Intelligence. **Photopolymerization Process 3D Printing Market - Forecasts From 2022 to 2027.** 2022. [Online]; <https://www.knowledge-sourcing.com/report/photopolymerization-process-3d-printing-market>. Acesso em 14/05/2023.
- [5] ISO, ASTM International. (2015). **ISO/ASTM 52900:2015(E): Standard Terminology for Additive Manufacturing – General Principles - Terminology.** [Online]. iso.org/standard/69669.html. Acesso em 17/05/2023.
- [6] LEIRMO, Torbjørn; MARTINSEN, Kristian. **Evolutionary Algorithms in Additive Manufacturing Systems: Discussion of future prospects.** Procedia CIRP. p. 671-676. 2019. 81 v.
<https://doi.org/10.1016/j.procir.2019.03.174>
- [7] 3D Systems. **Resin Safety & Handling Guide.** [Online]; 26081 Avenue Hall: Valencia, California 91355, USA. 2003. www.3dsystems.com. Acesso em 17/05/23.
- [8] MIENDZINSKA, Danuta; GIELETA, Roman; POPLAWSKI, Arkadiusz. **Experimental Study on Influence of Curing Time on Strength Behavior of SLA-Printed Samples Loaded with Different Strain Rates.** Materials. 2020. 13 v.
<https://doi.org/10.3390/ma13245825>
- [9] DAVOUDINEJAD, Ali. **Additive Manufacturing: Handbooks in Advanced Manufacturing.** p. 159-181. Elsevier. 2021.
<http://dx.doi.org/10.1016/C2018-0-00910-X>
- [10] ALGHAMDI, Saad; JOHN, Sabu; CHOUDHURY, Namita; DUTTA, Naba. **Additive manufacturing of polymer materials: Progress, promise and challenges.** Melbourne: Polymers. p. 753, 2021. 13 v.
<https://doi.org/10.3390/polym13050753>

- [11] TRUXOVA, Veronika; SAFKA, Jiri; SEIDL, Martin; KOVALENKO, Iaroslav; VOLESKY, Lukas; ACKERMANN, Michal. **Ceramic 3d printing: Comparison of SLA and DLP technologies.** Liberec: MM Sci. J. p. 3905–3911, 2020.
http://doi.org/10.17973/MMSJ.2020_06_2020006
- [12] HUANG, Jigang; QIN, Qin; WANG, Jie. **A Review of Stereolithography: Processes and Systems.** Processes. 2020.
<https://doi.org/10.3390/pr8091138>
- [13] Liqcreate, **Is MSLA the same as DLP?**. [Online];
<https://www.liqcreate.com/supportarticles/dlp-same-msla-resin/>. Acesso em 06/08/2023.
- [14] TAORMINA, Gabriele; SCIANCALEPORE, Corrado; MESSORI, Massimo; BONDIOLI, Federica. **3D Printing Processes for Photocurable Polymeric Materials: Technologies, Materials, and Future Trends.** Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials. p. 151-160. 2018.
<https://doi.org/10.1177/2280800018764770>
- [15] SALIH, Raveen; KADAUW, Abdulkader; ZEIDLER, Henning; ALIYEV, Rezo. **Investigation of LCD 3D Printing of Carbon Fiber Composites by Utilising Central Composite Design.** MDPI. 2023.
<https://doi.org/10.3390/jmmp7020058>
- [16] Anycubic. **SLA vs MSLA: What is the Difference Between SLA and MSLA 3D Printing?**. [Online]; www.anycubic.com/blogs/3d-printing-guides/sla-vs-msla. Acesso em 06/08/2023
- [17] YI, Lu; MAPILI, Gazell; SUHALI, Gerry; CHEN, Shaochen; ROY, Krishnendu. **A Digital Micro-Mirror Device-Based System for the Microfabrication of Complex, Spatially Patterned Tissue Engineering Scaffolds.** J Biomed Mater Res A. p. 396-405. 2006.
<https://doi.org/10.1002/jbm.a.30601>
- [18] NAIK, Dayakar; KIRAN, Ravi. **On anisotropy, strain rate and size effects in vat photopolymerization based specimens.** Additive Manufacturing. p. 181-196. 2018. 23 v.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.08.021>
- [19] STAFFOVÁ, Martina; ONDREÁS, Frantisek; SVATÍK, Juraj; ZBONCÁK, Marek; JANCÁR, Josef; LEPCIO, Petr. **3D Printing and Post-Curing Optimization of Photopolymerized Structures: Basic Concepts and Effective Tools for Improved Thermomechanical Properties.** Polymer Testing. 2022. 108 v.
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107499>
- [20] VOLPATO, Neri. **Manufatura Aditiva: Tecnologias e Aplicações da Impressão 3D.** 1. e. São Paulo: Blucher. 2017.

- [21] HANON, Muammel; ASLHAMMAS, Yazan; ZSIDAI, L. **Effect of Print Orientation and Bronze Existence on Tribological and Mechanical Properties of 3D-Printed Bronze/PLA Composite**. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. p. 1-18. 2020. 108 v.
<https://link.springer.com/article/10.1007/s00170-020-05391-x>
- [22] DOHYUN, Kim; SHIM, Ji-Suk; LEE, Dasun; SHIN, Seung-Ho; NAM, Na-Eun; PARK, Kyu-Hyung; SHIM, June-Sung; KIM, Jong-Eun. **Effects of Post-Curing Time on the Mechanical and Color Properties of Three-Dimensional Printed Crown and Bridge Materials**. Polymers. p. 1-20. 2020. 12 v.
<https://doi.org/10.3390/polym12112762>
- [23] MAIA, Jonathan; MAURICIO, Guilherme. **A Influência do Tempo de Pós-cura nas Propriedades Térmicas e Mecânicas de Peças Impressas por Fotopolimerização em Cuba**. Joinville: IFSC. 2022.
- [24] GARCIA, Elisa; QURESHI, Ahmed; AYRANCI, Cagri. **A Study on Material Process Interaction and Optimization for Vat-Photopolymerization Processes**. Rapid Prototyping Journal. 2018.
<http://dx.doi.org/10.1108/RPJ-10-2017-0195>
- [25] Anycubic. Anycubic Photon Mono 4K. [Online];
<https://www.anycubic.com/products/photon-mono-4k>. Acesso em 02/07/2023.
- [26] Anycubic. Anycubic Wash & Cure Machine 2.0. [Online];
<https://www.anycubic.com/products/wash-cure-machine-2-0>. Acesso em 02/07/2023.
- [27] 3D Printing UV Sensitive Resin. **MSDS No. NB20171027100E(R1)**. [Online]; Shenzhen Anycubic Technology Ltd: Shenzhen, Guangdong, 2017.
<https://i.alza.cz/Foto/docs/MSDS%20for%20Resin%20from%20Anycubic.pdf>. (Acesso em 03/07/2023).
- [28] User Guide for Standard Resin. **Anycubic**. (n.d.). [Online];
https://cdn.shopify.com/s/files/1/0245/5519/2380/files/Anycubic_Standard_Resin_User_Manual_V1.0-EN_1.pdf?v=1663574587. (Acesso em 03/07/2023).
- [29] ABS-Like Photopolymer Resin; **MSDS No. CANEC2205520601**. [Online]; Shenzhen Elegoo Technology Ltd: Shenzhen, Guangdong, 2022.
<https://www.elegoo.com/blogs/3d-printing/elegoo-resin-sds>. (Acesso em 03/07/2023).
- [30] ABS-Like Photopolymer Resin. **ELEGOO Official**. (n.d.). [Online].
<https://www.elegoo.com/products/elegoo-abs-like-resin-2-0-1000g>. (Acesso em 03/07/23).
- [31] MONOCURE 3D Photoreactive Flexible Resin. **MSDS**. [Online];
https://cdn.shopify.com/s/files/1/1339/4265/files/3D_RAPID_FLEX100_SDS-FRANCAIS-FRANCE.pdf?7570468830171926984. (Acesso em 03/07/2023).

- [32] DIY Electronics. **Monocure 3D Rapid Flex100 Resin**. [Online]; Durban, SA. <https://www.diyelectronics.co.za/store/monocure/2361-monocure-3d-rapid-flex100-resin-clear-05-litre.html>. (Acesso em 03/07/2023).
- [33] SALIH, Ashraf; AHMAD, Mansor; IBRAHIM, Nor; DAHLAN, Khairul; TAJAU, Rida; MAHMOOD, Mohd; YUNUS, Wan. **Synthesis of Radiation Curable Palm Oil-Based Epoxy Acrylate: NMR and FTIR Spectroscopic Investigations**. *Molecules*. p. 211. 2015. <https://doi.org/10.3390/molecules200814191>
- [34] SILVERSTEIN, Robert; WEBSTER, Francis; KIEMLE, David. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7. ed. Hoboken: John Wiley & Sons. 2005.
- [35] GAIDUKOVŠ, Sergejs; MEDVIDS, Arturs; ONUFRIJEVS, Pavels; GRASE, Liga. **UV-Light-Induced Curing of Branched Epoxy Novolac Resin for Coatings**. *Express Polymer Letters*. p. 918-929. 2018. <http://dx.doi.org/10.3144/expresspolymlett.2018.78>
- [36] LOPES, Pedro. **Development of Cellular Structures by VAT Photopolymerization**. Porto: Faculdade de Engenharia Universidade do Porto. 2023.
- [37] SACCO, Enea. **Analysis and Modelling of 3D Printed Springs for use in Spacecraft**. Singapore: Nanyang Technological University. 2020. <https://doi.org/10.32657%2F10356%2F141038>
- [38] AHMAD, Khalid; MOHAMAD, Zurina; OTHMAN, Norhayani, HAJJAR, Siti; JUSOH, Mazura. **The Mechanical Properties of Photopolymer Prepared Via 3D Stereolithography Printing: The Effect of UV Curing Time and Anisotropy**. *Chemical Engineering Transactions*. p. 565–570, 2020. <https://doi.org/10.3303/CET2078095>
- [39] Nexa3D. **Accelerating Automotive Aftermarket Production with Ultrafast 3D Printing**. [Online]; <https://nexa3d.com/case-studies/r3d-case-study/>. Acesso em 08/08/2023
- [40] SANTANA, Leonardo. **Avaliação das Capacidades da Impressão 3D de Baixo Custo na Fabricação de Snap-fits: Uma Relação de Reconhecimento Usuário-Sistema de Impressão**. Porto: Faculdade de Engenharia Universidade do Porto. 2019. <http://dx.doi.org/10.26678/ABCM.COBEF2017.COF2017-0327>
- [41] SPROCH, Filip; SCHINDLEROVÁ, Vladimíra; SAJDLEROVÁ, Ivana. **Using 3D Printing Technology in Prototype Production to Control the Dimensions of Complexly Shaped Products**. Ostrava: Manufacturing Technology. 2020. 20 v. <http://dx.doi.org/10.21062/mft.2020.061>

APÊNDICE A: TESTES DE DENSIDADE

Nas tabelas 32 a 36 são expostos os valores obtidos durante os ensaios de densidade aplicados em todas as amostras das resinas Basic, ABS, Flex e Misturas (70-30 e 50-50).

Tabela 32 - Densidade das amostras Basic, com 10 medições por amostras, por tempo de pós-cura.

Média dos valores no final da tabela.

Densidade (g/cm³)			
0 min	5 min	15 min	60 min
1,205	1,213	1,215	1,233
1,207	1,210	1,213	1,212
1,252	1,210	1,214	1,213
1,205	1,209	1,215	1,213
1,204	1,210	1,226	1,214
1,202	1,211	1,213	1,211
1,196	1,209	1,230	1,214
1,205	1,210	1,215	1,214
1,203	1,210	1,216	1,212
1,208	1,212	1,190	1,213
1,208	1,210	1,214	1,215

Tabela 33 - Densidade das amostras ABS, com 10 medições por amostras, por tempo de pós-cura.

Média dos valores no final da tabela.

Densidade (g/cm³)			
0 min	5 min	15 min	60 min
1,180	1,175	1,180	1,179
1,174	1,179	1,179	1,178
1,176	1,176	1,179	1,180
1,191	1,182	1,181	1,181
1,171	1,173	1,179	1,179
1,172	1,172	1,177	1,174
1,171	1,177	1,179	1,176
1,181	1,179	1,180	1,179
1,178	1,177	1,1779	1,180
1,178	1,177	1,178	1,188
1,177	1,177	1,179	1,180

Tabela 34 - Densidade das amostras Flex, com 10 medições por amostras, por tempo de pós-cura.

Média dos valores no final da tabela.

Densidade (g/cm³)
0 min
1,199
1,202
1,197
1,200
1,202
1,201
1,197
1,200
1,196
1,196
1,199

Tabela 35 - Densidade das amostras da Mistura 70-30, com 10 medições por amostras, por tempo de pós-cura. Média dos valores no final da tabela.

Densidade (g/cm³)			
0 min	5 min	15 min	60 min
1,199	1,212	1,213	1,220
1,207	1,213	1,218	1,219
1,207	1,213	1,220	1,215
1,206	1,213	1,212	1,216
1,207	1,211	1,221	1,216
1,204	1,211	1,214	1,215
1,205	1,209	1,214	1,217
1,207	1,211	1,215	1,215
1,206	1,209	1,219	1,218
1,206	1,220	1,216	1,216
1,206	1,212	1,216	1,216

Tabela 36 - Densidade das amostras da Mistura 50-50, com 10 medições por amostras, por tempo de pós-cura. Média dos valores no final da tabela.

Densidade (g/cm³)			
0 min	5 min	15 min	60 min
1,198	1,203	1,213	1,211
1,196	1,208	1,212	1,215
1,192	1,207	1,205	1,212
1,190	1,208	1,215	1,212
1,190	1,206	1,209	1,211
1,187	1,208	1,213	1,211
1,196	1,209	1,211	1,213
1,195	1,207	1,211	1,213
1,193	1,207	1,210	1,210
1,198	1,208	1,208	1,212
1,193	1,207	1,210	1,212