

## ANÁLISE DE RESINAS PARA MANUFATURA ADITIVA POR DLP

### João Fiore Parreira Lovo

Escola de Engenharia de São Carlos – USP, Av. Trabalhador Sancarlene, 400, São Carlos-SP.  
joao.lovo@usp.br

### Ellen Cristina Masalskas

Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto - USP, Av. Bandeirantes, 3900, Ribeirão Preto-SP.  
ellenmasalskas@gmail.com

### Ricardo Nisioka Kimura

dOne 3D, Av. Nove de Julho, 1278, Ribeirão Preto-SP  
ricardo@done3d.com.br

### Valeria Meirelles Carril Elui

Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto - USP, Av. Bandeirantes, 3900, Ribeirão Preto-SP.  
velui@fmrp.usp.br

### Carlos Alberto Fortulan

Escola de Engenharia de São Carlos – USP, Av. Trabalhador Sancarlene, 400, São Carlos-SP.  
fortulan@usp.br

**Resumo.** O desenvolvimento da Manufatura Aditiva (MA) nas quatro últimas décadas, possibilita hoje, enorme liberdade geométrica e de materiais na confecção de produtos. Os processos baseados em fotopolimerização como DLP (Digital Light Processing) se destacam dentro da MA por utilizarem máquinas consideravelmente acessíveis, produtivas e de alta resolução. O objetivo desse trabalho foi o de selecionar e caracterizar algumas resinas comerciais, utilizadas para MA por fotopolimerização em cuba e assim detectar a tendência daquelas consideradas de alto desempenho. Corpos de prova foram impressos por DLP e submetidos aos ensaios de tração, compressão e flexão. Também foram verificadas as composições químicas de cargas inorgânicas presentes nestas resinas e sua correlação com as propriedades mecânicas. Dentre as quatro resinas analisadas, a mais resistente (contendo Ba, Al e Si), atingiu 50 MPa em tração, 97 MPa em compressão e 67 MPa em flexão, valores notavelmente interessantes para aplicações sob carregamento. Os resultados e qualidade das peças obtidas, com as resinas testadas, estimulam a ampliação do uso dos processos de MA por fotopolimerização em cuba bem como a proposição de resinas compósitas, tanto na pesquisa, quanto em na fabricação de produtos em geral.

**Palavras chave:** Impressão 3D. Fotopolimerização. DLP.

## 1. INTRODUÇÃO

Pesquisas impulsionaram enormes avanços da manufatura aditiva nas últimas décadas, possibilitando hoje a fabricação de produtos em variados materiais (polímeros, metais, cerâmicas e compósitos), e permitindo geometrias que seriam inviáveis, ou mesmo impossíveis, por outros processos de fabricação (Gibson, *et al.*, 2014; Chiu, *et al.*, 2017; Kim, *et al.*, 2018). Ao longo de desenvolvimento da MA, processos de construção por fotopolimerização em cuba foram destaque. Os trabalhos de Kodama (1981) e Andre, *et al.* (1984) são exemplos importantes e precursores na MA, sendo baseados em fabricação empregando resinas fotopolimerizáveis.

A manufatura aditiva por fotopolimerização em cuba, em geral, se faz com aplicação planejada de luz (ultravioleta ou visível), sobre uma resina polimérica em estado líquido. A partir de um desenho computacional tridimensional da peça, é definida uma estratégia de aplicação da luz sobre a resina, de modo que a resina vai se solidificando nos locais de aplicação da luz, formando assim o objeto conforme o desenho computacional original (Ahrens, 2017; Olmos, *et al.*, 2017). Tal classe de MA é comumente subdividida na literatura em três tipos: fotopolimerização por escaneamento vetorial (camadas formadas pela varredura de um ponto de polimerização); fotopolimerização por projeção de máscaras (camada projetada/polimerizada de uma vez); e a microstereolitografia (peças micrométricas formadas pela varredura 3D de um ponto de polimerização, gerado pela combinação de duas fontes luminosas). Devido ao fato de utilizar matéria-prima líquida, a MA por fotopolimerização em cuba permite fabricação com espessuras de camadas micrométricas, ou até mesmo a manufatura sem camadas, de modo contínuo (Gibson, *et al.*, 2014; Tumbleston, *et al.*, 2015; Ahrens, 2017).

A melhoria da resistência mecânica é um dos principais objetivos em pesquisas na área da manufatura aditiva (Matsuzaki, *et al.*, 2016; Lovo, *et al.*, 2018), especialmente com foco na fabricação de produtos finais. Masalskas (2018) empregou MA por fotopolimerização em cuba para confeccionar órteses do tipo Anel em Oito Articulado e discutiu a importância de resistência mecânica para tais produtos. A classe das resinas fotopolimerizáveis e composição de aditivos inorgânicos, (empregados para melhoria de certas propriedades das resinas), tem forte influência na resistência mecânica das peças, desse modo, tem sido realizados avanços em materiais para impressão 3D fotopolimérica com cargas inorgânicas, e a melhoria das propriedades mecânicas dos materiais elevam a qualidade e aplicabilidade dos produtos fabricados por MA, em vários mercados (Johansson, *et al.*, 2017; Li, *et al.*, 2017; Park, *et al.*, 2018).

O objetivo do presente trabalho foi o de selecionar e caracterizar quatro resinas, utilizadas para MA por fotopolimerização em cuba, dentre as matérias-primas disponíveis no mercado, por meio de ensaios mecânicos e análise de cargas inorgânicas presentes nos materiais, e assim detectar a tendência das resinas fotopolimerizáveis consideradas de alto desempenho na manufatura aditiva.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse trabalho foram selecionadas e utilizadas resinas fotopolimerizáveis comerciais, amplamente empregadas para manufatura aditiva fotopolimérica em cuba. Um uso particularmente recorrente de tais matérias-primas é para MA de modelos de arcada dentária, a partir de um escaneamento 3D, com objetivo de planejamento de procedimentos e órteses no ramo da odontologia. Foram testadas 4 tipos de resinas fotopolimerizáveis, referenciadas por “A”, “B”, “C” e “D”, conforme Tab. 1. Os materiais empregados foram de três fabricantes diferentes, sendo cada resina de uma coloração específica.

Tabela 1. Resinas fotopolimerizáveis empregadas

| Resina | Nome       | Fabricante  | Coloração da resina |
|--------|------------|-------------|---------------------|
| A      | Bio Hybrid | Smart Print | Gelo                |
| B      | Modelo     | Smart Dent  | Ocre                |
| C      | Standard   | FlashForge  | Cinza               |
| D      | DM400      | Makertech   | Bege                |

Para confecção dos corpos de prova foi utilizada uma impressora 3D modelo Hunter (FlashForge®), com espessura de camada de 25 µm. O posicionamento das peças a serem impressas sobre a plataforma de impressão seguiu o esquema como mostrado na Fig. 1, sendo os corpos “I”, “II” e “III”, respectivamente corpos para ensaios de tração, compressão e flexão. Desse modo, as tensões máximas durante os ensaios ocorrem perpendicular às camadas de impressão, sendo essa uma condição de teste crítica para o material.

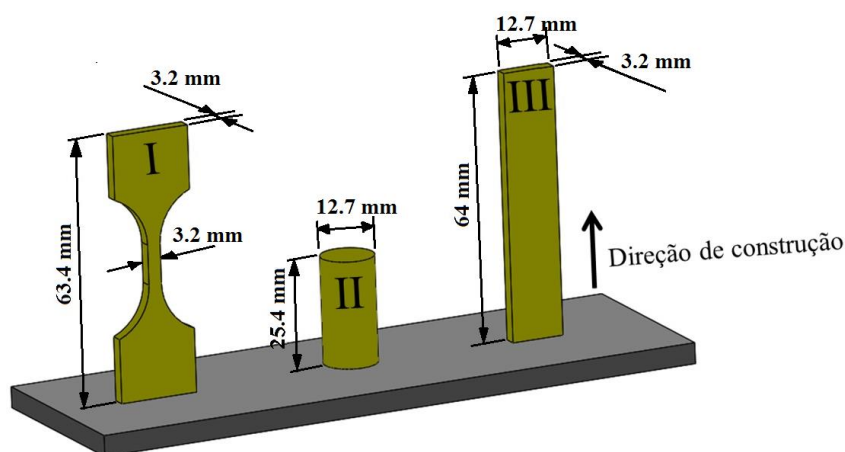


Figura 1. Posicionamento para fabricação

Para realização dos ensaios mecânicos foi empregada uma máquina universal modelo Bionix Servo-hidráulica 370.2 marca MTS®, com célula de carga de 15 kN e *software* também MTS®, aparato de testes adequado aos esforços e precisão necessária para o tipo de material em teste. Para as análises de cargas inorgânicas presente nas resinas foi usado um espectrômetro de fluorescência de raios X, modelo EDX 720HS (Shimadzu®).

Foram realizados ensaios mecânicos para aferição das resistências a esforços trativos, compressivos e de flexão dos materiais selecionados, processados por MA fotopolimérica em cuba. As geometrias e dimensionais dos corpos de prova, bem como parâmetros dos testes mecânicos, seguiram as normas ASTM D638, ASTM D695 e ASTM D790, respectivamente para tração, compressão e flexão, tendo sido testados 10 corpos de cada tipo de resina em cada ensaio.

Para verificação de aditivos inorgânicos, os corpos de prova foram deixados em forno elétrico a 500 °C por 120 minutos. Após a queima, o material remanescente foi analisado no equipamento de EDX, as análises foram realizadas sob vácuo, avaliando a presença de elementos químicos com massa atômica superior a 20u.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Um resumo das tensões máximas atingidas nos ensaios mecânicos é apresentado na Tab. 2, na qual é possível observar a pronunciada diferença entre as resistências mecânicas das quatro resinas testadas.

Tabela 2. Resultados dos ensaios mecânicos

| Resina | Tração (MPa) | Compressão (MPa) | Flexão (MPa) |
|--------|--------------|------------------|--------------|
| A      | 50 ± 4       | 97 ± 4           | 67 ± 5       |
| B      | 44 ± 4       | 93 ± 3           | 57 ± 4       |
| C      | 27 ± 3       | 86 ± 4           | 48 ± 4       |
| D      | 16 ± 4       | 58 ± 5           | 34 ± 3       |

Os gráficos da Fig. 2 trazem as curvas médias de cada material, testados sob tração, compressão e flexão.

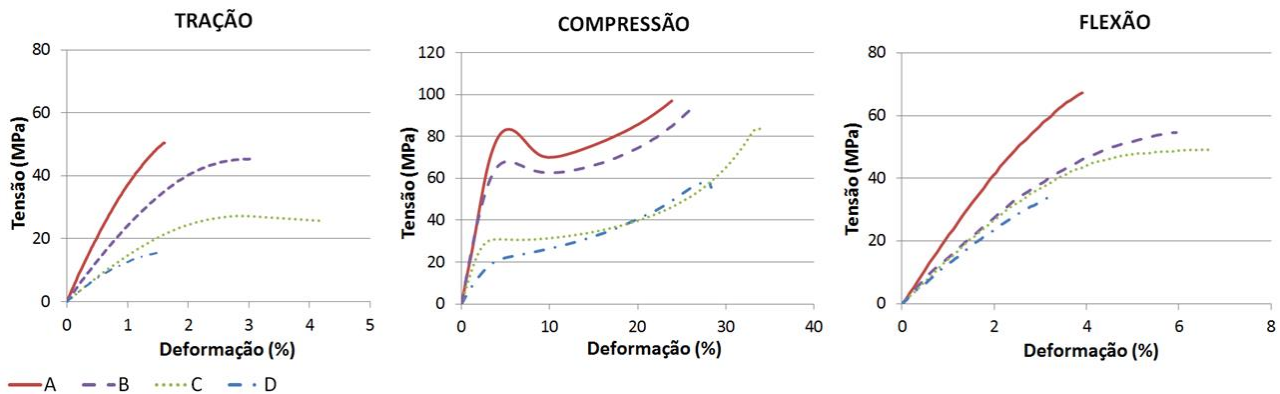


Figura 2. Resultados dos ensaios mecânicos

A resina “A”, como se pode inferir pelos resultados apresentados na Tab. 2 e Fig. 2, se mostrou a mais resistente à tração, compressão e flexão, bem como apresentou maior rigidez, (módulo elástico de 2,4 GPa), dentre os quatro materiais testados. As propriedades mecânicas verificadas para as resinas “A” e “B” são equivalentes às de polímeros de engenharia processados por técnicas tradicionais de fabricação (Ashby, 2005; Lovo, 2017). O material “D” apresentou os menores valores para as propriedades mecânicas medidas.

Nos ensaios de tração, os materiais “A” e “D” evidenciaram comportamento mais frágil que os demais, atingindo alongamento máximo de apenas cerca de 1,5%. Já nos ensaios de compressão, as quatro resinas apresentaram considerável deformação (superior a 20%), tendo ocorrido o efeito barril nos corpos de prova.

Da verificação dos aditivos inorgânicos, a Tab. 3 apresenta um resumo dos resultados obtidos.

Tabela 3. Resultados da verificação dos aditivos inorgânicos

| Resina | Aditivos inorgânicos na composição da resina | Composição da fração inorgânica   |
|--------|--|---|
| A      | 4,1% Vol.                                    | Si 46% Vol.; Ba 41% Vol.; Al 12% Vol.; outros 1% Vol.                       |
| B      | 0,8% Vol.                                    | Fe 51% Vol.; P 25% Vol.; Ti 22% Vol.; outros 2% Vol.                        |
| C      | 0,1% Vol.                                    | Ti 86% Vol.; P 6% Vol.; Al 4% Vol.; Si 3% Vol.; outros 1% Vol.              |
| D      | 0,2% Vol.                                    | Ti 68% Vol.; Ca 10% Vol.; P 8% Vol.; Al 6% Vol.; Si 4% Vol.; outros 4% Vol. |

Foi verificado, pela quantidade de material remanescente após a queima, que as resinas “C” e “D” tem baixo volume de aditivos inorgânicos, comparadas às resinas “A” e “B”. Observando as composições químicas das frações inorgânicas, também se verificou que os aditivos são diferentes em cada um dos quatro materiais estudados.

Devido à diferença entre os aditivos em cada resina e resultados não adequadamente conclusivos da etapa de verificação dos aditivos inorgânicos, não é possível estabelecer uma relação direta entre ganhos de resistência mecânica e composição química de cargas nas resinas. Porém, o comparativo dos resultados dos ensaios mecânicos e químicos sugere a tendência de necessidade de volumes maiores de aditivos inorgânicos, para ganhos significativos nas propriedades mecânicas de resinas fotopolimerizáveis.

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados dos ensaios mecânicos, realizados no presente estudo, revelam que produtos fabricados por MA com resinas fotopolimerizáveis comerciais podem ter grandes variações em suas resistências, a depender da matéria-prima empregada. Corpos impressos em 3D por fotopolimerização em cuba atingiram valores de resistência à tração, compressão e flexão, bem como módulo elástico, correspondente a números verificados em polímeros de engenharia processados por métodos tradicionais de fabricação.

A análise dos aditivos inorgânicos presentes nas resinas estudadas, juntamente com os resultados dos ensaios mecânicos, sugerem correlação entre porcentagem volumétrica de aditivo e resistência mecânica, quando pretendido reforço da resina por meio de carga inorgânica.

Os resultados do presente trabalho incentivam análises microscópicas das cargas inorgânicas para se entender melhor o mecanismo de reforço e testes com porcentagens maiores de aditivos na tentativa de ainda mais ganho na resistência mecânica de peças fabricadas por MA fotopolimérica em cuba.

#### 5. AGRADECIMENTOS

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

Os autores agradecem à dOne 3D Store pela doação das matérias-primas utilizadas no presente estudo.

#### 6. REFERÊNCIAS

- Ashby, M.F., 2005. *Materials Selection in Mechanical Design*. Butterworth-Heinemann, Oxford, 3ª edição.
- Andre, J.C.; Mehaute, A.; Witte, O., 1984. *Dispositif pour realiser un module de piece industrielle*. Disponível em: <<http://bases-brevets.inpi.fr/fr/document/FR2567668/publications.html>> Acesso em: 26 Dez. 2018.
- Chiu, S.H., Gan S.Y., Tseng, Y.C., Chen, K.T., Chen, C.C., Su, C.H. e Pong, S.H., 2017. “Multi-objective optimization of process parameters in an area-forming rapid prototyping system using the Taguchi method and a grey relational analysis”. *Proc IMechE, Part B: J Engineering Manufacture*, Vol 231, p. 2211–2222.
- Gibson, I., Rosen, D. e Stucker, B., 2014. *Additive Manufacturing Technologies*. Springer Science, New York, 2ª edição.
- Johansson, E., Lidstrom, O., Johansson, J., Lyckfeldt, O. e Adolffson, E., 2017. “Influence of Resin Composition on the Defect Formation in Alumina Manufactured by Stereolithography”. *Materials*, Vol 10, p. 138–149.
- Kim, H., Lin, Y. e Tseng, T.L.B., 2018. “A review on quality control in additive manufacturing”. *Rapid Prototyping Journal*, Vol 24, p. 645–669.
- Kodama, H., 1981. “Automatic method for fabricating a three-dimensional plastic model with photo-hardening polymer”. *Review of Scientific Instruments*, Vol 52, p. 1770–1773.
- Li, J., Wang, L., Dai, L., Zhong, L., Liu, B., Ren, J. e Xu, Y., 2017. “Synthesis and characterization of reinforced acrylate photosensitive resin by 2-hydroxyethyl methacrylate- functionalized graphene nanosheets for 3D printing”. *Journal of Materials Science*, Vol 53, p. 1874–1886.
- Lovo, J.F.P., 2017. *Projeto e fabricação de componentes mecânicos por manufatura aditiva e estruturação interna*. Dissertação de mestrado, EESC-USP, São Carlos.
- Lovo, J.F.P., Fortulan, C.A. e Maira, M.S., 2018. “Optimal deposition orientation in fused deposition modeling for maximizing the strength of three-dimensional printed truss-like structures”. *Proc IMechE, Part B: J Engineering Manufacture*, Vol 231, p. 2211–2222.
- Masalskas, H.C., 2018. *Evolução da órtese Anel em Oito Articulado (AOA)*. Tese de doutorado, Bioengenharia-USP, São Carlos.
- Matsuzaki, R., Ueda, M., Namiki, M., Jeong, T.K., Asahara, H., Horiguch, K., Nakamura, T., Tadoroki, A. e Hirano, Y., 2016. “Three-dimensional printing of continuous-fiber composites by in-nozzle impregnation”. *Scientific Reports*, Vol 6, p. 23058–23065.

- Olmos, L.G., Lovo, J.F.P., Camargo, I.L., Consonni, C.R. e Fortulan, C.A., 2017. “3D DLP additive manufacturing: printer and validation”. In *Proceedings of the 24st International Congress of Mechanical Engineering - COBEM2017*. Curitiba, Brazil.
- Park, H.K., Shin, M., Kim, B., Park, J.W. e Lee, H., 2018. “A visible light-curable yet visible wavelength-transparent resin for stereolithography 3D printing”. *NPG Asia Materials*, Vol 10, p. 82–89.
- Tumbleston, J.R., Shirvanyants, D., Ermoshkin, N., Januszewicz, R., Johnson, A.R., Kelly, D., Chen, K., Pinschmidt, R., Rolland, J.P., Ermoshkin, A., Samulski, E.T. e DeSimone, J.M., 2015. “Continuous liquid interface production of 3D objects”. *Science*, Vol 347, p. 1349–1352.
- Ahrens, C.H., 2017. Processos de AM por fotopolimerização em cuba. In: Volpato, N. (Org.), 2017. *Manufatura aditiva: tecnologias e aplicações da impressão 3D*. Edgard Blücher, São Paulo, 1ª edição.

## 5. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.

## RESINS ANALYSIS FOR ADDITIVE MANUFACTURING BY DLP

### João Fiore Parreira Lovo

São Carlos School of Engineering – USP, Av. Trabalhador Sancarlense, 400, São Carlos-SP.  
joao.lovo@usp.br

### Ellen Cristina Masalskas

Ribeirão Preto Medical School - USP, Av. Bandeirantes, 3900, Ribeirão Preto-SP.  
ellenmasalskas@gmail.com

### Ricardo Nisioka Kimura

dOne 3D, Av. Nove de Julho, 1278, Ribeirão Preto-SP  
ricardo@done3d.com.br

### Valeria Meirelles Carril Elui

Ribeirão Preto Medical School - USP, Av. Bandeirantes, 3900, Ribeirão Preto-SP.  
velui@fmrp.usp.br

### Carlos Alberto Fortulan

São Carlos School of Engineering – USP, Av. Trabalhador Sancarlense, 400, São Carlos-SP.  
fortulan@usp.br

**Abstract.** *The development of additive manufacturing (AM) in the last four decades, allows today enormous geometric and material freedom in products manufacturing. The processes based on photopolymerization as DLP (Digital Light Processing) stand out within the MA by using considerably accessible, productive and high resolution machines. The objective of this work was to select and characterizing some commercial resins, used for MA by vat photopolymerization and thus detecting the tendency of those considered of high performance. Test specimens were printed by DLP and subjected to tensile, compression and flexural tests. The chemical compositions of inorganic fillers present in these resins and their correlation with the mechanical properties. Among the four analyzed resins, the most resistant (containing Ba, Al and Si) reached 50 MPa in traction, 97 MPa in compression and 67 MPa in flexion, values that are remarkably interesting for applications under loading. The results and quality of obtained pieces, with the tested resins, stimulating the use amplification of processes whit MA by vat photopolymerization as well as composite resins proposal, both in the research, as in general products manufacturing.*

**Keywords:** *3D printing, photopolymerization , DLP.*

## RESPONSIBILITY NOTICE

The authors are the only responsible for the printed material included in this paper.