



**Manufatura aditiva no fabrico de células de vapor de metal alcalino para magnetoencefalografia**

João Miguel Rodrigues Fontoura Borlido

janeiro 2022



João Miguel Rodrigues Fontoura  
Borlido

**Manufatura aditiva no fabrico de células de vapor de metal alcalino para magnetoencefalografia**

janeiro 2022





**Universidade do Minho**

Escola de Engenharia

João Miguel Rodrigues Fontoura  
Borlido

**Manufatura aditiva no fabrico de células de  
vapor de metal alcalino para  
magnetoencefalografia**

Dissertação de Mestrado  
Mestrado em Engenharia Biomédica

Trabalho efetuado sob a orientação do  
**Doutor José Artur Oliveira Rodrigues**

Dezembro 2022

## DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos. Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada. Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.



**Atribuição-NãoComercial-SemDerivações**

**CC BY-NC-ND**

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

## AGRADECIMENTOS

Dedico as primeiras palavras de agradecimento ao meu orientador, Doutor José Rodrigues pela incansável paciência, perseverança e disponibilidade demonstrada no acompanhamento contínuo desta dissertação. Neste sentido deixo também um especial obrigado aos meus colegas Bruno Esteves e Hugo Pereira que acompanharam de perto este projeto e cuja palavra e conselho sempre me guiaram a bom porto. Agradeço ao professor José Higinio Correia pela oportunidade de trabalhar neste projeto e me ter proporcionado a interação com os colegas de S. Cosme. Rúben Freitas, Eliana Vieira, Sara Pimenta, Marino Maciel, Manuel Silva, Rui Freitas, e Nuno Gomes, um enorme obrigado pelo permanente bem-estar, simpatia e motivação contagiante. Estou extremamente grato por ter tido o privilégio de passar esta etapa ao lado de pares que durante todo o percurso se mostraram cheios de empatia e capazes de dar sempre o conselho certo. Um grande obrigado ao Diogo Juvandes, ao Florival Cunha, ao José Vieira e ao Vítor Rodrigues por tudo isto e que venham mais debates cinematográficos profundos e presença religiosa em cada filme. Quero agradecer à minha terra, Viana do Castelo, cujos ares da montanha, do rio e do mar me deram a inspiração necessária para realizar este projeto. Nesta Terra lindíssima, ponto de encontro dos amigos mais próximos do meu coração, quero agradecer ao “Gangue do livrinho” pelos nossos encontros de onde levo memórias profundas e ao “*Friendsforever*” por todos os pores-do-sol cafés até à madrugada. Também agradeço ao agrupamento de escuteiros 538-Darque por todo o acompanhamento espiritual, companheirismo e todas as atividades que me aproximaram do homem novo. O maior dos obrigados à minha melhor amiga Juliana Canastra que desde da minha infância me acompanha e me deu todo o seu apoio incondicional. Quero agradecer à terra que me acolheu, Braga, e a todas as amigadas que durante estes 5 anos tive o privilégio de nutrir. Um gigante obrigado à Salomé Luís, à Inês Teixeira, à Eduarda Ribeiro, à Maria Amorim e à Joana Palmeiro por terem sido as colunas sólidas que garantiram a minha salubridade mental e que apesar dos nossos caminhos divergirem espero que possa levar estas amigadas profundas para o resto da minha vida. Ao “*Infamilia*” dedico um particular obrigado por me terem acolhido e por darem o privilégio de privar com cada um de vós em cada instante. Agradeço também à Tuna de Medicina da Universidade do Minho pela riquíssima experiência académica que me proporcionou e um especial agradecimento à minha madrinha Ana Simão “Chun-Li” por todas as conversas até tardes horas dentro dos mais variados veículos. Termino por agradecer a toda a minha família e em especial aos meus pais, João Borlido e Zulmira Borlido, e à minha irmã, Mariana Borlido, por serem a minha rede de apoio e o meu porto seguro.

## DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração. Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

## Abstract

The magnetoencephalography (MEG) exam is one of the technologies that allows the mapping of brain electrophysiology by recording magnetic fields emanating from the brain. In this technology, the main sensing technology is based on superconducting quantum interference devices (SQUIDs). These bulky devices are expensive to manufacture and maintain, and therefore, optical pumping magnetometers (OPMs) have emerged more recently as magnetic sensing alternatives that are comparable in sensitivity to SQUIDs. The ability to adjust to the patient's head allows us to conceptualize the development of a structure based on this technology, formed by several rubidium (Rb) cells, which is the main component of OPMs.

This master's dissertation had as its main objective the development of a Rb vapor cell, through additive manufacturing (AM) techniques, in order to obtain an alternative to the techniques of microelectromechanical systems (MEMS). In the modeling technology by deposition of molten material (FDM), nylon was selected to make up the vapor cell and thermoplastic polyurethane (TPU) to serve as a support structure, while in the AM technology by photopolymerization, a transparent resin. Several iterations of cell design and printing parameters were performed for each material, resulting in a cubic cell measuring 10mm on each edge and with a wall thickness of 0.40mm.

The present dissertation also evaluated the effect of the application of various coatings (alumina, sodium silicate and acrylic) on the transmittance and polarization of light, as well as its effect on the tightness of the cell. These tests resulted in a final cell coated externally with acrylic and internally with alumina. Regarding the production of Rb vapour, it was necessary to obtain rubidium azide ( $\text{RbN}_3$ ) from the reaction between silver azide ( $\text{AgN}_3$ ) and rubidium chloride (RbCl). The introduction of the  $\text{RbN}_3$  solution into the cell was carried out through a pipetting procedure followed by evaporation of the water. The cell was finally introduced into a vacuum chamber and sealed. The production of Rb vapor was performed by exposing the cell with  $\text{RbN}_3$  to 254 nm ultraviolet (UV) radiation.

The work developed in this dissertation establishes relevant foundations in the development of OPMs by MA.

**Keywords:** *additive manufacturing, alkali metal vapor cells, optical pump magnetometers, rubidium.*

## RESUMO

O exame de magnetoencefalografia (MEG) é umas das tecnologias que permite realizar o mapeamento da eletrofisiologia cerebral através do registo de campos magnéticos emanados pelo cérebro. Neste método de diagnóstico a principal tecnologia de sensorização baseia-se nos dispositivos supercondutores de interferência quântica (SQUIDs). Estes dispositivos são volumosos, apresentam um custo de fabrico e manutenção elevados e portanto, os magnetómetros de bombeamento ótico (OPMs) surgem mais recentemente como alternativas de sensorização magnética equiparáveis em sensibilidade aos SQUIDs. A capacidade de ajuste à cabeça do paciente permite conceptualizar o desenvolvimento de uma estrutura baseada nesta tecnologia, formada por várias células de rubídio (Rb), que constitui a principal componente dos OPMs.

A presente dissertação de mestrado teve como objetivo principal o desenvolvimento de uma célula de vapor de Rb, através de manufatura aditiva (MA), de forma a obter uma alternativa às técnicas de sistemas microeletromecânicos (MEMS). Na MA de modelação por deposição de material fundido (FDM) seleccionou-se o *nylon*, para perfazer a célula de vapor e o termoplástico poliuretano (TPU), para servir de estrutura de suporte, já na tecnologia de MA por fotopolimerização seleccionou-se uma resina transparente. Realizaram-se varias iterações de *design* da célula e dos parâmetros de impressão de cada material, resultando numa célula cubica de com 10 mm em cada aresta e com 0.40 mm de espessura de parede.

A presente dissertação também avaliou o efeito da aplicação de vários revestimentos (alumina, silicato de sódio e acrílico) na transmitância e na polarização da luz, bem o seu efeito na estanquicidade da célula. Este testes resultaram numa célula final revestida externamente com acrílico e internamente com alumina. No que toca à produção de vapor de Rb, foi necessário obter azida de rubídio ( $RbN_3$ ) da reacção entre azida de prata ( $AgN_3$ ) com cloreto de rubídio (RbCl). A introdução da solução de  $RbN_3$  na célula foi realizada através de um procedimento de pipetagem seguida da evaporação da água. A célula foi finalmente introduzida numa câmara de vácuo e selada. A produção de vapor de Rb foi realizada através da exposição da célula com  $RbN_3$  a radiação ultravioleta (UV) de 254 nm.

O trabalho desenvolvido nesta dissertação estabelece alicerces pertinentes no desenvolvimento de OPMs por MA.

**Palavras-Chave:** *manufatura aditiva, células de vapor, magnetómetros de bombeamento ótico, rubídio.*



# Conteúdo

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introdução</b>   | <b>1</b>  |
| 1.1      | <b>Biomagnetismo cerebral</b>                                   | <b>2</b>  |
| 1.1.1    | Fonte do Sinal  | 2         |
| 1.1.2    | Relevância na área médica                                       | 4         |
| 1.2      | <b>Os sistemas de magnetoencefalografia</b>                     | <b>4</b>  |
| 1.3      | <b>Magnetômetros de bombeamento ótico</b>                       | <b>7</b>  |
| 1.4      | <b>Motivação e objetivos</b>                                    | <b>9</b>  |
| 1.5      | <b>Estrutura da dissertação</b>                                 | <b>10</b> |
| <b>2</b> | <b>Métodos de fabrico: Estado da arte</b>                       | <b>12</b> |
| 2.1      | <b>Métodos Convencionais de Fabrico de Células de Vapor</b>     | <b>13</b> |
| 2.2      | <b>Manufatura aditiva</b>                                       | <b>16</b> |
| 2.2.1    | Introdução  | 16        |
| 2.2.2    | Modelação por deposição de material fundido                     | 21        |
| 2.2.3    | Manufatura aditiva por fotopolimerização                        | 25        |
| 2.2.4    | Manufatura aditiva em contexto médico                           | 28        |
| 2.3      | <b>Suportes das estruturas e considerações de <i>design</i></b> | <b>30</b> |
| <b>3</b> | <b>Metodologia/Plano de Trabalho</b>                            | <b>35</b> |
| 3.1      | <b><i>Design</i> e métodos de fabrico da célula de vapor</b>    | <b>36</b> |
| 3.1.1    | Escolha dos materiais e método de fabrico                       | 36        |
| 3.1.2    | <i>Design</i> e distribuição matricial                          | 38        |
| 3.2      | <b>Produção de vapor de rubídio</b>                             | <b>40</b> |
| 3.3      | <b>Processo de selagem</b>                                      | <b>43</b> |
| 3.4      | <b>Método de revestimento</b>                                   | <b>45</b> |
| 3.4.1    | Estudo da transmitância   | 48        |
| 3.4.2    | Estudo da polarização   | 50        |
| 3.5      | <b>Estudo da Estanquicidade da célula</b>                       | <b>52</b> |
| <b>4</b> | <b>Resultados e discussão</b>                                   | <b>53</b> |
| 4.1      | <b>Otimização dos processos de impressão</b>                    | <b>54</b> |
| 4.1.1    | <i>Nylon</i>  | 54        |
| 4.1.2    | TPU   | 57        |
| 4.1.3    | Resina  | 60        |

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| <b>4.2</b> | <b>Estudo da transmitância .....</b>            | <b>62</b> |
| 4.2.1      | <i>Nylon</i> vs. resina .....                   | 63        |
| 4.2.2      | Efeito dos revestimentos na transmitância ..... | 64        |
| <b>4.3</b> | <b>Estudo da polarização.....</b>               | <b>70</b> |
| <b>4.4</b> | <b>Análise da estanquicidade da célula.....</b> | <b>73</b> |
| <b>4.5</b> | <b>Célula Final .....</b>                       | <b>74</b> |
| <b>5</b>   | <b>Conclusão .....</b>                          | <b>76</b> |
| 5.1        | Conclusões.....                                 | 77        |
| 5.2        | Trabalho futuro.....                            | 78        |
|            | <b>Referências .....</b>                        | <b>79</b> |

## Lista de figuras

|  |    |
|--|----|
| Figura 1.1. Mapa das funções cerebrais. Adaptado de [2].   | 2  |
| Figura 1.2. Esquema representativo de um neurónio. Adaptado de [6].  | 3  |
| Figura 1.3. Esquemático do funcionamento de um SQUID. Adaptado de [14].  | 5  |
| Figura 1.4. Equipamento de MEG baseado em SQUIDs. Adaptado de [15].  | 6  |
| Figura 1.5. Equipamento de MEG baseado em OPMs. Adaptado de [15].  | 6  |
| Figura 1.6. <i>Design</i> e principais componentes de uma célula de vapor de metal alcalino: corpo da célula (1), fonte de luz (2), fotodetector (3) e resistência térmica (4).  | 8  |
| Figura 1.7. Princípio de funcionamento de uma célula de vapor de metal alcalino (1 – feixe de luz, 2 – célula de vapor, 3 – fotodetector, 4 – campo magnético).  | 9  |
| Figura 2.1. Célula resultante do método de pipetação. Adaptado de [26].  | 14 |
| Figura 2.2. Célula resultante do método de sopro de vidro. Adaptado de [26].   | 14 |
| Figura 2.3. Fases do fabrico de uma célula de vapor esférica. Adaptado de [27].  | 15 |
| Figura 2.4. Manufatura subtrativa. Adaptado de [33].   | 16 |
| Figura 2.5. Moldação por injeção. Adaptado de [35].  | 16 |
| Figura 2.6. Fases do processo de MA [39].  | 17 |
| Figura 2.7. Aproximação da superfície do ficheiro CAD realizada pela MA [31].  | 18 |
| Figura 2.8. Esquema de um equipamento de FDM. Adaptado de [54].  | 22 |
| Figura 2.9. Esquema de um equipamento FDM (Delta). Adaptado de [55].   | 23 |
| Figura 2.10. Linhas de impressão do processo de FDM. Adaptado de [57].   | 24 |
| Figura 2.11. Ligação entre os filamentos. Adaptado de [59].  | 24 |
| Figura 2.12. Processos de MA por fotopolimerização: (a) SLA; b) DLP). Adaptado de [70].  | 26 |
| Figura 2.13. Diferenças da qualidade de impressão entre SLA e DLP. Adaptado de [72].   | 27 |
| Figura 2.14. Classe de equipamentos médicos fabricados por MA: (a) modelos médicos; (b) implantes; (c) ferramentas ou parte de equipamentos médicos; (d) equipamentos médicos de apoio, próteses ou guias de suporte; (e) biomanufatura. Adaptado de [82]. | 29 |
| Figura 2.15. Fases de fabrico de modelos médicos. Adaptado de [82].  | 29 |
| Figura 2.16. Suportes tipicamente utilizados no processo de fabrico por FDM. Adaptado de [96].   | 31 |
| Figura 2.17. Suportes tipicamente utilizados no processo de MA por fotopolimerização. Adaptado de [97].  | 31 |
| Figura 2.18. Variação da necessidade de utilização de suportes com a orientação da peça. Adaptado de [96].   | 32 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 2.19. Recomendações gerais de <i>design</i> da peça final para levar ao sucesso da impressão. Adaptado de [99].   | 32 |
| Figura 3.1. Equipamentos de MA utilizados no fabrico das células de vapor: a) <i>Ultimaker S3</i> ; b) <i>Anycubic photon mono 4k</i> . Adaptado de [103][104].  | 38 |
| Figura 3.2. <i>Design</i> inicial da célula de vapor.  | 39 |
| Figura 3.3. Estrutura matricial da disposição das células de vapor.  | 39 |
| Figura 3.4. Protótipo da estrutura de adaptação da matriz de células de vapor à cabeça humana.   | 40 |
| Figura 3.5. Célula de vapor composta por duas peças (modular).   | 42 |
| Figura 3.6. Processo de introdução do Rb na célula.  | 43 |
| Figura 3.7. Processo de exposição da célula para a produção de vapor de Rb.  | 43 |
| Figura 3.8. Processo de selagem da célula.   | 44 |
| Figura 3.9. Esquema da câmara de vácuo coberta com papel de alumínio.  | 44 |
| Figura 3.10. Processo de aplicação do silicato de sódio às amostras.   | 45 |
| Figura 3.11. Esquema da deposição de alumina por PVD de feixe de eletrões.   | 46 |
| Figura 3.12. Polimerização de MMA. Adaptado de [108].  | 47 |
| Figura 3.13. Método de preparação da solução de PMMA.  | 47 |
| Figura 3.14. Método de aplicação do PMMA às amostras.  | 48 |
| Figura 3.15. Montagem experimental de espectrometria.  | 48 |
| Figura 3.16. Estrutura de suporte para o estudo de transmitância: a) teste com uma parede; b) teste com duas paredes.  | 49 |
| Figura 3.17. Diferentes variantes das amostras revestidas com os vários revestimentos: a) resina/ <i>nylon</i> ; b) resina/ <i>nylon</i> – silicato de sódio; c) resina – acrílico; d) acrílico – resina – acrílico; e) acrílico – resina – alumina; f) acrílico – resina – acrílico – alumina; g) resina – alumina. | 49 |
| Figura 3.18. Onda eletromagnética. Adaptado de [110].  | 50 |
| Figura 3.19. Tipos de polarização da luz. Adaptado de [112].   | 50 |
| Figura 3.20. Efeito de dois polarizadores lineares na intensidade da luz. Adaptado[113].   | 51 |
| Figura 3.21. Adaptação da montagem da Figura 3-16 a) para avaliação da despolarização.   | 51 |
| Figura 3.22. Método utilizado nos testes de estanquicidade.  | 52 |
| Figura 4.1. Resultado da otimização dos parâmetros de impressão do <i>nylon</i> : a) célula não otimizada; b) célula otimizada.  | 54 |
| Figura 4.2. Falhas na face superior da célula.   | 55 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 4.3. Utilização de suportes e colocação da célula numa pequena inclinação durante a impressão para melhorar os defeitos da face superior da célula: a) vista geral; b) vista em corte dos suportes interiores..... | 55 |
| Figura 4.4. Qualidade superficial da face inferior da célula quando impressa diretamente sobre a cama de impressão. ....  | 56 |
| Figura 4.5. Célula com a face superior em formato piramidal: a) modelo 3D; b) célula impressa. ....   | 56 |
| Figura 4.6. Célula impressa sob a forma de uma pirâmide: a) modelo 3D; b) célula impressa. ....   | 56 |
| Figura 4.7. Exemplo de uma impressão falhada com TPU. ....  | 57 |
| Figura 4.8: Impressão da estrutura de suporte das células de vapor. ....  | 58 |
| Figura 4.9. Disposição das células de resina na estrutura de suporte em TPU. ....   | 58 |
| Figura 4.10. Representação do complexo TPU/ <i>nylon</i> (branco/verde) num <i>slicer 3D</i> .....  | 59 |
| Figura 4.11. Diferentes modelos do complexo TPU/ <i>nylon</i> : a) primeira iteração; b) iteração final. ....   | 59 |
| Figura 4.12. Célula de resina com líquido residual no interior. ....  | 60 |
| Figura 4.13. Célula de resina modular: recipiente (esquerda) e tampa (direita). ....  | 60 |
| Figura 4.14. Influência da utilização de suportes na qualidade superficial da face inferior da célula: sem suportes (esquerda); com suportes (direita). ....  | 61 |
| Figura 4.15. Influência da utilização de IPA na limpeza das células: limpeza sem IPA (esquerda) e com IPA (direita). ....   | 61 |
| Figura 4.16. Efeito do processo de pós-processamento de cura na coloração das células: a) células não curadas; b) células curadas. ....   | 62 |
| Figura 4.17. Transmitância em função do comprimento de onda de luz para uma ou duas paredes de <i>nylon</i> ou resina. ....   | 63 |
| Figura 4.18. Transmitância da resina aquando da passagem do feixe de luz por uma ou duas paredes das variantes a) e b). ....  | 65 |
| Figura 4.19. Resultado da aplicação prolongada do revestimento de silicato de sódio. ....   | 65 |
| Figura 4.20. Transmitância da resina aquando da passagem do feixe por uma parede das variantes a), c) e d). ....  | 66 |
| Figura 4.21. Transmitância da resina aquando da passagem do feixe de luz por duas paredes das variantes a), c), c)' e d). ....  | 67 |
| Figura 4.22: Transmitância da resina aquando da passagem do feixe de luz por uma ou duas paredes nas variantes a) e g).....   | 68 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 4.23. Transmitância da resina aquando da passagem do feixe de luz por duas paredes nas variantes a), e) e f).....  | 69 |
| Figura 4.24: Transmitância da resina aquando da passagem do feixe de luz por duas paredes nas variantes observadas nas Figuras 21, 22 e 23.....   | 70 |
| Figura 4.25. Esquema das contribuições para a intensidade do feixe de luz: a) luz residual que resulta da passagem por dois polarizadores; b) luz resultante da passagem pela amostra; c) luz que resulta da despolarização e da transmitância da amostra. .... | 72 |
| Figura 4.26. Despolarização das amostras a), c), d), e), f) e g) sob a forma de transmitância medida.   | 72 |
| Figura 4.27. Execução de um teste de estanquicidade. ....   | 73 |
| Figura 4.28. Precipitado de $\text{RbN}_3$ na parte interna da face inferior da célula. ....  | 74 |
| Figura 4.29. Célula selada. ....  | 74 |

## Lista de tabelas:

|  |    |
|--|----|
| Tabela 2.1. Processos de MA. Adaptada de [42] .....                | 19 |
| Tabela 2.2. Vantagens e desafios da MA. Adaptada de [48] .....     | 21 |
| Tabela 2.3. Tipos de materiais para FDM. Adaptado de [51] .....    | 21 |
| Tabela 3.1. Propriedades do TPU. Adaptado de [100] .....           | 36 |
| Tabela 3.2. Propriedades do <i>nylon</i> . Adaptado de [101] ..... | 37 |
| Tabela 3.3. Propriedades da resina. Adaptado de [102] .....        | 37 |
| Tabela 3.4. Massa molar dos compostos da reação 3.1 .....          | 40 |
| Tabela 3.5. Massa molar dos compostos da reação 3.2 .....          | 41 |

## Lista de siglas e acrónimos

### A

|      |                                  |
|------|----------------------------------|
| ABS  | Acrilonitrila butadieno estireno |
| AIBN | Isobutironitrilo                 |
| AVCs | Acidentes vasculares cerebrais   |

### C

|        |   |
|--------|---|
| CARTIS | Centre for Applied Reconstructive Technologies in Surgery |
| CMOS   | Semicondutores metal-óxido complementar                   |

### D

|      |                              |
|------|------------------------------|
| DMDs | Microespelhos digitais       |
| DLP  | Processamento digital de luz |

### F

|     |   |
|-----|---|
| FDM | Modelação por deposição de material fundido |
|-----|---|

### I

|     |                     |
|-----|---------------------|
| IPA | Álcool isopropílico |
|-----|---------------------|

### L

|     |                          |
|-----|--------------------------|
| LCD | Visor de cristal líquido |
|-----|--------------------------|

### M

|      |                               |
|------|-------------------------------|
| MA   | Manufatura aditiva            |
| MEMS | Sistemas microeletromecânicos |
| MEG  | Magnetoencefalografia         |
| MMA  | Metilmetacrilato              |
| MRI  | Ressonância magnética         |

### O

|      |                                    |
|------|------------------------------------|
| OPMs | Magnetómetros de bombeamento ótico |
|------|------------------------------------|



## P

|      |                           |
|------|---------------------------|
| PA   | Poliamida                 |
| PC   | Policarbonato             |
| PEI  | Polieterimida             |
| PET  | Polietileno teraflato     |
| PLA  | Ácido polilático          |
| PMMA | Polimetilmetacrilato      |
| PR   | Prototipagem Rápida       |
| PS   | Poliestireno              |
| PVA  | Acetato de Polivinilo     |
| PVD  | Deposição física de vapor |

## S

|        |  |
|--------|--|
| SERF   | <i>Spin-Exchange Relaxation Free</i>                   |
| SLA    | Estereolitografia                                      |
| SQUIDs | Dispositivos supercondutores de interferência quântica |

## T

|     |                            |
|-----|----------------------------|
| TC  | Tomografia computadorizada |
| TPU | Termoplástico poliuretano  |

## U

|    |              |
|----|--------------|
| UV | Ultravioleta |
|----|--------------|

## Lista de símbolos químicos

| <b>Símbolo</b>   | <b>Descrição</b>   |
|--|--------------------|
| K <sup>+</sup>   | lão de potássio    |
| Na <sup>+</sup>  | lão de sódio       |
| Cl <sup>-</sup>  | lão de cloro       |
| Nb   | Nióbio             |
| He   | Hélio              |
| Rb   | Rubídio            |
| <sup>87</sup> Rb   | Rubídio-87         |
| <sup>85</sup> Rb   | Rubídio-85         |
| RbN <sub>3</sub>   | Azida de rubídio   |
| Ba(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                             | Azida de bário     |
| RbCl   | Cloreto de rubídio |
| AgNO <sub>3</sub>  | Nitrato de prata   |
| NaN <sub>3</sub>   | Azida de sódio     |
| AgN <sub>3</sub>   | Azida de prata     |
| NaNO <sub>3</sub>  | Nitrato de sódio   |
| AgCl   | Cloreto de Prata   |
| N <sub>2</sub>   | Azoto              |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                               | Alumina            |
| (C <sub>5</sub> O <sub>2</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>n</sub> | Acrílico           |
| Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>                             | Silicato de sódio  |

## Lista de grandezas

| <b>Símbolo</b>              | <b>Descrição</b>    | <b>Unidade (SI)</b> |
|-----------------------------|---------------------|---------------------|
| <b>B</b>                    | Campo magnético     | T                   |
| <b>T</b>                    | Temperatura         | K                   |
| <b><math>\Phi</math></b>    | Fluxo magnético     | Wb                  |
| <b><math>\lambda</math></b> | Comprimento de onda | m                   |
| <b>P</b>                    | Pressão             | Pa                  |
| <b>E</b>                    | Campo elétrico      | V                   |

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 BIOMAGNETISMO CEREBRAL

O cérebro é um dos órgãos mais complexos do ser humano e dos que mais interesse suscita na comunidade científica, devido ao seu potencial de estudo e por lhe estarem inerentes as mais diversas manifestações da existência humana, desde a consciência e a psique, ao controlo e articulação de diversas funções biológicas. Esta complexidade deve-se principalmente ao facto do funcionamento deste órgão estar assente na interação de milhões de células especializadas, os neurónios, que comunicam entre si e se agrupam de acordo com a função cerebral a desempenhar, como pode ser observado na Figura 1.1 [1].

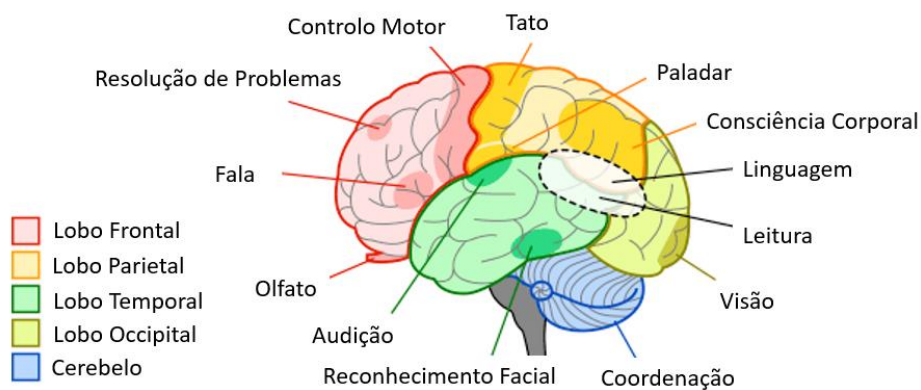


Figura 1.1. Mapa das funções cerebrais. Adaptado de [2].

Todo o processamento e propagação de informação é realizado por estas células através do fluxo de pequenas correntes elétricas, que se propagam através de fenómenos bioquímicos e biofísicos. Este fluxo de corrente elétrica, ao longo dos vários neurónios em atividade, produz campos magnéticos, que são amplificados pela escala de interações que existem simultaneamente num dado momento [1,3].

A interação construtiva que ocorre entre os vários campos magnéticos gerados permite a obtenção de leituras da magnitude do sinal biomagnético criado. Apesar da amplificação biológica do sinal, a ordem de grandeza do sinal medido ronda os femtotesla (fT,  $10^{-15}$  T), sendo necessário empregar métodos não invasivos como é o caso da magnetoencefalografia (MEG) para assim mapear a atividade cerebral em tempo real [3,4].

### 1.1.1 FONTE DO SINAL

O sinal biomagnético cerebral tem a sua génese nos processos eletroquímicos que ocorrem dentro das partes constituintes do neurónio: o corpo celular, que consiste no local onde a célula realiza as suas

atividades metabólicas; a dendrite, que se refere às ramificações adjacentes ao corpo celular e que é responsável pela recepção da informação proveniente de outros neurónios; o axónio, cuja estrutura permite a propagação do impulso elétrico e finalmente o cone axonal, que corresponde ao local onde se inicia o potencial de ação. É possível verificar a estrutura de um neurónio esquematizada na Figura 1.2 [5].

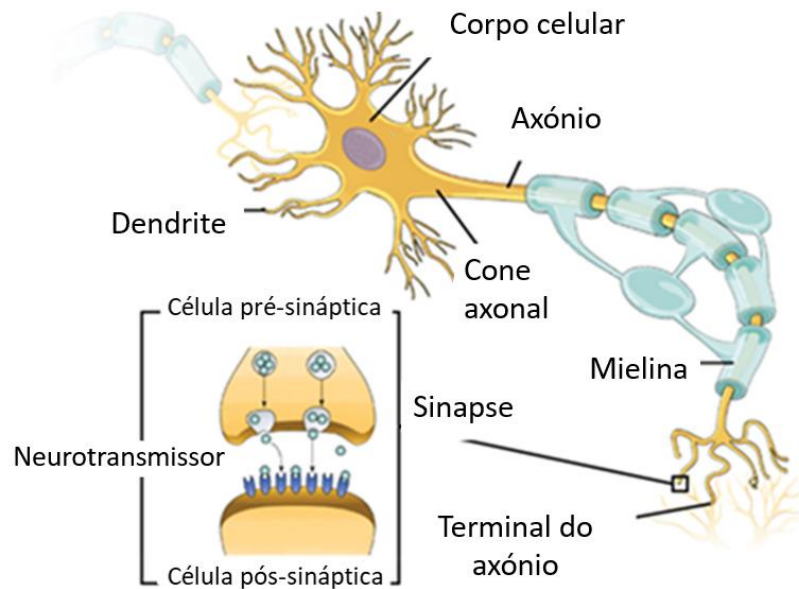


Figura 1.2. Esquema representativo de um neurónio. Adaptado de [6].

O processo eletroquímico da transmissão neuronal está associado à diferença de concentrações de íons de potássio ( $K^+$ ), sódio ( $Na^+$ ) e cloro ( $Cl^-$ ) no ambiente intracelular e extracelular. Quando a célula se encontra em estado de repouso esta diferença cria um potencial elétrico na ordem dos  $-70$  mV [7]. Este potencial de repouso mantém-se estável quando não existe atividade neurológica, sofrendo alterações aquando de uma perturbação, causada pela ocorrência de uma sinapse. Este fenómeno consiste na comunicação entre dois neurónios, através da libertação e receção de neurotransmissores, entre o final do axónio de um neurónio (neurónio pré-sináptico) e início da dendrite de outro neurónio (neurónio pós-sináptico). A troca química desencadeia a abertura dos canais iónicos no neurónio pós-sináptico, criando um fluxo de potencial elétrico na dendrite (potencial pós-sináptico). Se este for elevado o suficiente na chegada ao cone axonal, provoca a criação de um impulso elétrico que se propaga pelo axónio (potencial de ação). A ocorrência destes dois processos formam a base da comunicação neuronal e permitem a captação do sinal biomagnético [7].

### 1.1.2 RELEVÂNCIA NA ÁREA MÉDICA

A saúde mental é atualmente um dos fatores que mais aflige a população mundial devido ao caráter debilitante e repentino das doenças existentes, bem como pelas insuficientes opções de cura e tratamento. Desta forma torna-se pertinente a existência de mecanismos e técnicas capazes de estudar com profundidade o comportamento neuronal. Só desta forma se torna possível avançar o conhecimento na área bem como realizar diagnósticos precisos e significativos. Dos distúrbios neurológicos principais destacam-se os acidentes vasculares cerebrais (AVCs), a doença de Alzheimer, a epilepsia e a doença de Parkinson [8].

Os exames de MEG realizam a aquisição e mapeamento dos sinais biomagnéticos cerebrais, ao sincronizar principalmente os campos magnéticos criados por correntes originárias de potenciais pós-sinápticos. Isto permite o diagnóstico dos diferentes distúrbios acima descritos, e ainda analisar em tempo real a evolução dos mesmos ao longo do tempo [9].

## 1.2 OS SISTEMAS DE MAGNETOENCEFALOGRAFIA

A medição do sinal biomagnético cerebral tem a sua origem no século XX através da interação multidisciplinar de vários conceitos físicos desenvolvido nesse século. Inicialmente as primeiras tentativas baseavam-se na direta aplicação de um sistema de espiras para induzir corrente elétrica a partir dos campos magnéticos gerado pelo cérebro humano, mas desde cedo se entendeu que o sinal continha muitos distúrbios e interferências para ser interpretável. A mitigação da interferência magnética mantém-se um dos principais desafios desta tecnologia até aos dias de hoje [10].

Na década de 60 e até aos anos 90 do século XX foram desenvolvidos os supercondutores de interferência quântica (SQUIDS) e incorporados nos dispositivos MEG, tendo em atenção um isolamento magnético eficaz de fontes exteriores indesejadas através de salas magneticamente isoladas ou gradiómetros, tornando-se assim o tipo de dispositivo utilizados atualmente [10,11].

A tecnologia dos SQUIDS baseia-se no fenómeno da supercondutividade, onde com arrefecimento de alguns materiais a temperaturas perto de 0 K, diminui-se drasticamente a sua resistência elétrica e permite o fluxo de carga sem perdas de energia. Estes sensores utilizam uma estrutura anelar metálica, e.g. Nióbio (Nb), que é arrefecida a 4 K com Hélio (He) líquido para se atingir a supercondutividade do material. Aquando da existência de um sinal biomagnético, este provoca um fluxo de corrente elétrica numa bobina, gerando um campo magnético amplificado que é captado pela estrutura supercondutora, e cuja corrente soma às super-correntes que já fluem no material (Figura 1.3). Caso a corrente total

gerada pelo fluxo magnético ultrapasse o valor crítico regista-se uma diferença de potencial. Tendo em consideração a natureza alternada da relação entre o fluxo magnético e a tensão gerada, para operar na região de maior declive  $dV/d\Phi$ , a eletrónica associada induz uma corrente de feedback para equilibrar o fluxo do campo magnético, através do supercondutor. Por fim esta intensidade da corrente de *feedback* é utilizada como métrica para inferir a magnitude do sinal biomagnético cerebral [12,13].

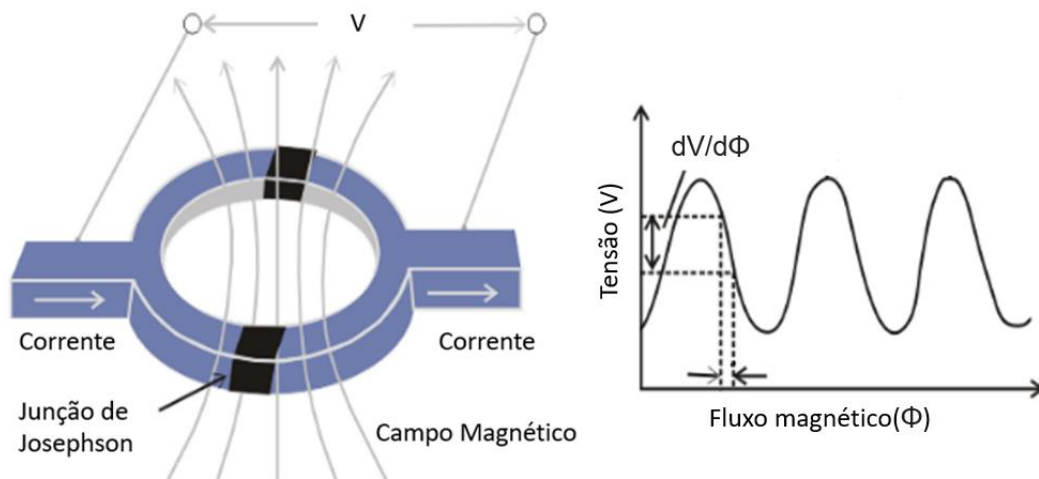


Figura 1.3. Esquemático do funcionamento de um SQUID. Adaptado de [14].

Atualmente os sensores SQUID apresentam sensibilidade abaixo da magnitude dos sinais biomagnéticos emanados pelo cérebro humano, com uma largura de banda elevada e gama dinâmica até aos nT, o que justifica a sua implementação nos sistemas de MEG. Contudo é necessário observar o sistema de forma crítica, à luz da vertente económica e também do espectro de aplicações que a conjectura criada por estes sistemas permite. No que toca à sua rentabilidade, a utilização de He líquido torna o equipamento muito dispendioso, quer o fabrico quer a respetiva manutenção. O equipamento também apresenta um grande volume por forma a alojar toda a maquinaria e material isolador, como pode ser visto na Figura 1.4. Relativamente ao espectro de aplicabilidade, por ser um equipamento com enormes custos associados, este é desenhado e desenvolvido de forma padronizada, universal e estática, o que limita a sua ação, ao não ser personalizável de acordo com as necessidades de cada paciente [15,16].





Figura 1.4. Equipamento de MEG baseado em SQUIDs. Adaptado de [15].

As limitações e desvantagens da MEG baseada em SQUIDs criou a necessidade de desenvolver alternativas de sensibilidades semelhantes. Destes destacam-se os SQUIDs de alta temperatura de transição crítica, SQUIDs híbridos, centros de vacância de azoto e OPMs. Este último revela-se como a alternativa com mais potencial, visto que não necessita de recorrer ao fenómeno da supercondutividade e portanto todos os gastos associados ao arrefecimento por He deixam de ser incorridos. Outras vantagens deste sistema estão relacionadas com o seu tamanho reduzido e a sua versatilidade de se adaptar à cabeça do paciente, através de toucas maleáveis. Este sistema melhora drasticamente a resolução espacial do mapeamento do sinal biomagnético cerebral, bem como permite a execução de testes com mobilidade, como pode ser observado na Figura 1.5 [17].



Figura 1.5. Equipamento de MEG baseado em OPMs. Adaptado de [15].

### 1.3 MAGNETÓMETROS DE BOMBEAMENTO ÓTICO

Os OPMs têm origem nos anos 50 do século XX com a construção dos primeiros relógios atômicos, onde se utilizaram células de vapor de metal alcalino, para permitir uma definição objetiva e precisa das grandezas temporais. O desenvolvimento da tecnologia e os estudos consequentes permitiram saber com precisão os comportamentos quânticos destes elementos químicos, que se tornaram padrão, devido à sua estrutura atômica simples e baixo ponto de fusão [17].

Embora os OPMs e a ressonância magnética (MRI) sejam fundamentalmente baseados na manipulação de *spins*, estas duas técnicas diferem no modo de como os mesmos são afetados. Na MRI é utilizado um forte campo magnético para afetar o *spin* nuclear, enquanto nos OPMs o bombardeamento ótico é usado para manipular o *spin* atômico (núcleo e elétrões) [18].

No bombardeamento ótico utiliza-se uma fonte de luz como a de um laser, com um comprimento de onda bem definido, que promove a absorção e emissão de energia no metal alcalino, em estado gasoso. Quando submetido a condições de temperatura e pressão, específicas do metal escolhido, ocorre uma alteração do regime da sua nuvem eletrônica e dos *spins* dos elétrões de valência. Este fenómeno permite a criação de uma estrutura bastante sensível a variações de campo magnético que se refletem na mudança de transmitância do feixe de luz após a passagem pela célula [19,20].

Até à atualidade o foco manteve-se na criação de estruturas cada vez mais diminutas e com melhores capacidades funcionais e portanto torna-se pertinente, no foco desta dissertação, estudar formas alternativas de atingir esse objetivo através de formas não convencionais de fabrico.

A unidade base dos OPMs é a célula de vapor de metal alcalino, que é constituída por 4 componentes principais: uma fonte de luz polarizada circularmente, uma cápsula de geometria funcional, de material que garante a transmitância da luz, a integridade do sistema à temperatura e pressão, bem com a sua estanquicidade; uma resistência térmica para garantir as condições de temperatura desejadas; e um fotodiodo para registar as mudanças de intensidade do feixe de luz que atravessa a célula. A Figura 1.6 mostra *design* e os principais componentes de uma célula de vapor de metal alcalino.

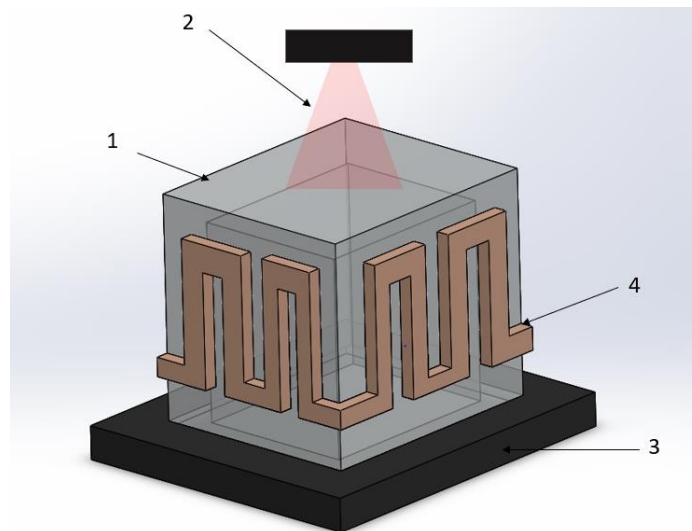


Figura 1.6. *Design* e principais componentes de uma célula de vapor de metal alcalino: corpo da célula (1), fonte de luz (2), fotodetetador (3) e resistência térmica (4).

A célula de vapor de rubídio-87 ( $^{87}\text{Rb}$ ) apresenta uma sensibilidade bastante alta para as variações de campo magnético e por isso torna-se pertinente a análise do seu funcionamento. Inicialmente emite-se um feixe de luz polarizada circularmente com 795 nm de comprimento de onda, o que corresponde à transição D1 deste metal alcalino, de forma a polarizar os átomos segundo a direção do feixe [21]. Este alinhamento de todos os *spins* e o aquecimento da célula dispõem a nuvem eletrônica num regime favorável a que os *spins* possam ser manipulados de acordo com a aplicação desejada. Este regime de *Spin-Exchange Relaxation Free* (SERF) é atingido na sua plenitude no  $^{87}\text{Rb}$  aos 150°C, temperatura na qual a densidade atômica é maximizada [17]. Finalmente, quando a célula se encontra na presença de um campo magnético externo perpendicular ao feixe de luz, os *spins* do metal alcalino reorientam-se, resultando numa variação da transmitância do feixe de luz que atravessa a célula e que é medida no fotodetetador. O esquemático do princípio de funcionamento de uma célula de vapor de metal alcalino pode ser observado na Figura 1.7.

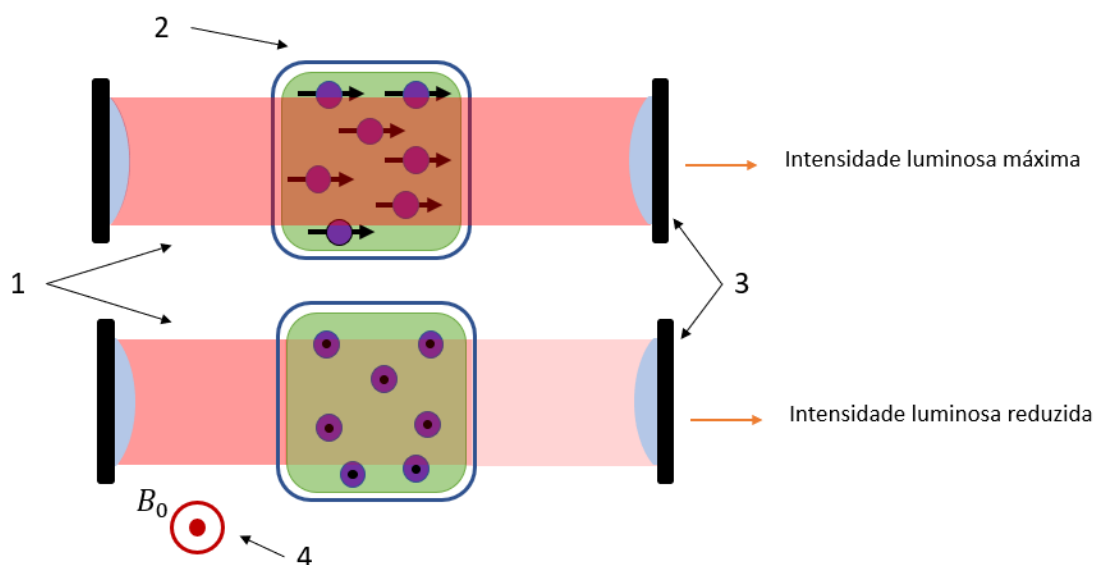


Figura 1.7. Princípio de funcionamento de uma célula de vapor de metal alcalino (1 – feixe de luz, 2 – célula de vapor, 3 – fotodetector, 4 – campo magnético).

## 1.4 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

O estudo do cérebro humano tem desencadeado ao longo dos anos o desenvolvimento de tecnologias, que têm como função visualizar o seu funcionamento. O exame de MEG é umas destas tecnologias de destaque, permitindo realizar o mapeamento da eletrofisiologia cerebral através do registo de campos magnéticos derivados do fluxo de correntes elétricas neuronais. Nesta tecnologia são utilizados SQUIDS como técnica de sensorização. Contudo estes dispositivos volumosos apresentam um custo de fabrico e manutenção elevados. Os OPMs surgem mais recentemente como alternativas de sensorização magnética equiparáveis em sensibilidade aos SQUIDS. A principal vantagem destes dispositivos é a potencialidade de serem miniaturizados, aumentando a resolução espacial dos sensores e permitindo que sejam colocados diretamente no couro cabeludo. Isto permite conceptualizar o desenvolvimento de uma estrutura baseada nesta tecnologia, formada por várias células de vapor de metal alcalino, que constitui a principal componente dos OPMs. O seu princípio de funcionamento tem como base o comportamento do metal alcalino em estado gasoso, quando submetido a uma temperatura específica, por forma a atenuar um feixe luminoso passante, na presença de um campo magnético. A presente dissertação visa desenvolver células de vapor de metal alcalino por processos de manufatura aditiva (MA) tendo como objetivos:

- 1 – Estudo do estado da arte sobre magnetómetros de bombeamento ótico;
- 2 – Estudo das técnicas de MA e dos materiais disponíveis;

- 3 – *Design* e fabrico das células de vapor de metal alcalino por processos de MA;
- 4 – Inclusão e selagem do vapor de metal alcalino no interior das células fabricadas;
- 5 – Caracterização ótica das células de vapor de metal alcalino;
- 6 – Integração das células de vapor de metal alcalino em forma matricial numa estrutura de suporte 3D.

Através destes objetivos é esperado que sejam fabricadas células de vapor de Rb funcional capazes de medirem variações do campo magnético cerebral, explorando uma nova forma de fabrico através de MA. Para além disso, pretende-se a integração de uma matriz destas células numa estrutura 3D flexível capaz de se adaptar à cabeça do paciente.

## 1.5 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A presente dissertação apresenta uma estrutura composta por cinco capítulos: “Introdução”, “Métodos de fabrico: estado da arte”, “Metodologia/plano de trabalhos”, “Resultados e discussão” e “Conclusões”.

O primeiro capítulo refere-se à contextualização científica e técnica associada a este projeto, isto é, explicita as considerações gerais relativamente ao funcionamento do sistema cerebral e a sua manifestação enquanto grandeza magnética. Neste capítulo é abordada a estrutura base do sistema nervoso e a sua capacidade de produzir manifestações magnéticas relevantes, para a deteção de patologias neurológicas. De seguida este capítulo descreve as técnicas de sensorização utilizadas comumente em exames de MEG (SQUID), bem como as tecnologias emergentes que apresentam potencialidades benéficas, como é o caso dos OPMs. A parte final do capítulo refere-se à explanação desta tecnologia, no que toca ao funcionamento e *design* da sua unidade estrutural básica, a célula de vapor de metal alcalino.

O segundo capítulo corresponde ao levantamento e análise bibliográfica, do estado da arte associado aos métodos de fabrico de células de vapor de metal alcalino. O capítulo inicia-se com uma contextualização geral dos métodos vigentes de manufatura de células de vapor de  $^{87}\text{Rb}$  feitos essencialmente por técnicas de sistemas microeletromecânicos (MEMS). Esta base inicial é utilizada como comparação para a técnica de manufatura inovadora que se pretende estudar, MA. O restante capítulo elabora sobre a sua contextualização histórica, as fases do processo de fabrico, as vantagens e desafios gerais e foca essencialmente em duas principais tecnologias: MA por fopolimerização e MA por deposição de material fundido (FDM). O capítulo também aborda o modo de como estas duas tecnologias podem ser utilizadas na área da saúde.

O terceiro capítulo corresponde à explanação dos métodos de trabalho levados a cabo para o desenvolvimento do projeto. Primeiramente, este projeto foca-se no levantamento de requisitos necessários para a escolha dos materiais utilizados na construção da célula de vapor e da estrutura matricial de suporte, bem como as considerações de *design* das mesmas. O capítulo prossegue com a descrição dos processos e *setups* utilizados para a obtenção de vapor de rúbido, selagem da célula, e revestimento da mesma. O capítulo termina com a realização de estudos das propriedades óticas de transmitância e polarização, bem como os estudos de estanquicidade da célula.

O quarto capítulo descreve os resultados obtidos nos pontos elaborados no capítulo anterior, bem como uma discussão sobre os mesmos.

Por fim, o quinto capítulo realiza um sumário das conclusões obtidas e das potenciais melhorias futuras.

## 2 MÉTODOS DE FABRICO: ESTADO DA ARTE

## 2.1 MÉTODOS CONVENCIONAIS DE FABRICO DE CÉLULAS DE VAPOR

Antes de equacionar a hipótese da aplicação da MA para a produção de células de vapor, é necessário realizar uma contextualização dos métodos atualmente empregues no seu fabrico, de onde se destaca a tecnologia de MEMS.

Os MEMS correspondem à integração de componentes elétricos e mecânicos à microescala, entre 1  $\mu\text{m}$  e 100  $\mu\text{m}$ , perfazendo sensores com uma gama de dimensão entre os 20  $\mu\text{m}$  e 1 mm. Os MEMS evoluíram maioritariamente da tecnologia de fabricação de semicondutores, ou seja, da tecnologia de semicondutores metal-óxido complementar (CMOS). Esta tecnologia baseia-se normalmente em técnicas de deposição de filmes finos, padronização por fotolitografia e corrosão para realizar o *layout* do dispositivo [22]. Esta tecnologia permite a criação de estruturas capazes de gerar um ambiente interno da célula munido das condicionantes de pressão e temperatura necessárias, bem como das quantidades adequadas de gases neutros e de metal alcalino no estado gasoso. Neste sentido é possível dividir as abordagens de acordo com o tipo de processo utilizado, a arquitetura da célula e a forma de como o metal alcalino é inserido e funcionalizado [23].

As técnicas que utilizam o metal alcalino em estado puro permitem a passagem do elemento químico para o estado gasoso, não recorrendo a reações químicas secundárias. Dentro destas formas de fabrico destacam-se principalmente as técnicas de pipetação e de sopro de vidro [24,25].

O método de pipetação corresponde à utilização de uma placa de silício disposta entre duas placas de vidro, formando o encapsulamento desejado, como se pode observar na Figura 2.1. Neste processo, primeiramente, realiza-se uma corrosão da placa de silício, por forma a criar um orifício correspondente ao caminho ótico da célula e de seguida esta é colocada sobre a placa de vidro com a finalidade de construir a parede inferior da célula. A união das placas de vidro e silício é realizada por um processo de ligação anódica que submete estas placas a uma temperatura de 400 °C e a uma tensão de aproximadamente 1 KV. Após a união das placas, o metal alcalino em solução aquosa é inserido por pipetação e em seguida a célula é fechada na face superior com outra placa de vidro, mais uma vez por um processo de ligação anódica [23].



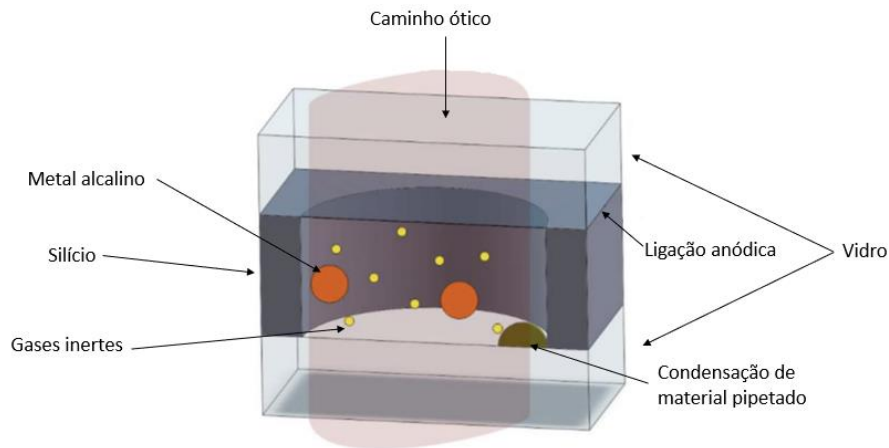


Figura 2.1. Célula resultante do método de pipetação. Adaptado de [26].

O processo de sopro de vidro é utilizado há muito tempo na produção de células de vapor macroscópicas. Esta técnica consiste na utilização de um tubo de vidro com duas câmaras, que permite a evaporação do metal alcalino e a condensação do mesmo em forma de gotas. Após o metal alcalino estar condensado na segunda câmara, a conexão entre as duas é celada utilizando um fonte de calor, resultando numa célula de vapor estanque (Figura 2.2) [26].

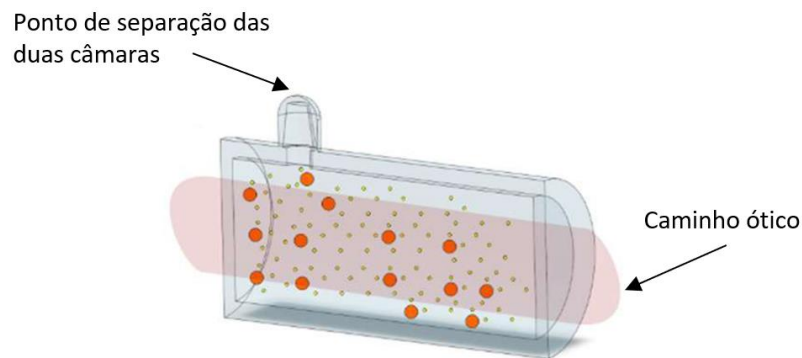


Figura 2.2. Célula resultante do método de sopro de vidro. Adaptado de [26].

Existe ainda uma técnica de produção de células de vapor esféricas, que alia conceitos de sopro de vidro e pipetação cujo processo pode ser observado na Figura 2.3. Neste processo a célula é aquecida para que a placa de vidro superior se deforme com a expansão dos gases inertes encapsulados. Esta expansão confere à célula um formato esférico e diminui a espessura da parede atravessada pelo feixe de luz, melhorando a transmitância da parede e, por consequência, a qualidade do caminho ótico [27].

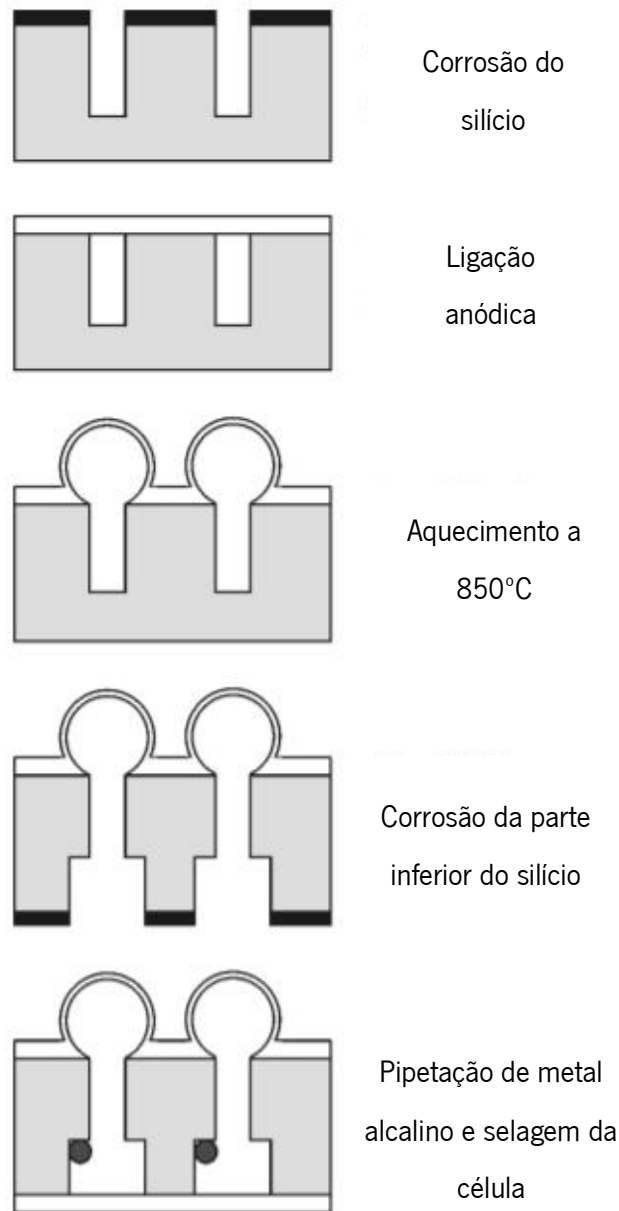


Figura 2.3. Fases do fabrico de uma célula de vapor esférica. Adaptado de [27].

Relativamente às técnicas que utilizam reações químicas para a produção de metal alcalino, as geometrias e materiais utilizados são semelhantes aos abordados previamente, apenas alterando os métodos de obtenção do metal alcalino dentro da célula. No caso do  $^{87}\text{Rb}$  as reações estão assentes na utilização de azida de bário  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$  e cloreto de rúbido ( $\text{RbCl}$ ) ou na utilização de  $\text{RbN}_3$  e posterior exposição à radiação ultravioleta (UV) [28,29].

Com este enquadramento, onde é notória a complexidade de fabrico torna-se pertinente a adaptação destas técnicas para viabilizar métodos de manufatura ainda inexistentes nesta área, como é o caso da MA.

## 2.2 MANUFATURA ADITIVA

### 2.2.1 INTRODUÇÃO

Com o advento da revolução industrial no final de século XVIII e início do século XIX, o ser humano conheceu uma mudança drástica no contexto do seu nível de vida e na sua capacidade de gerar riqueza. O acesso a bens manufaturados de qualidade a preços reduzidos e o escalar da tecnologia industrial devem-se assim ao desenvolvimento dos meios de produção em massa, e à padronização desse paradigma de produção nos séculos seguintes [30,31].

A manipulação da matéria-prima estabeleceu-se principalmente tendo em conta formatos subtrativos, isto é, a transformação do bloco de material inicial, geométrico ou amorfo, no produto final através da remoção consecutiva e metódica de material (Figura 2.4). No final do processo resulta a peça ou objeto acabado e os resíduos da remoção que podem ser refundidos sem alterar as suas propriedades, caso se trate de um material que tenha essa capacidade [32].



Figura 2.4. Manufatura subtrativa. Adaptado de [33].

Outro paradigma convencional, observado na Figura 2.5, consiste na utilização de moldes de vários materiais, desde cerâmicos a metálicos, para a criação de peças, normalmente concebidas para ser manufaturadas em grande escala e com grande capacidade de escoamento. A produção de moldes dá-se através de processos precisos de manufatura subtrativa, tornando-o altamente dispendioso [34].

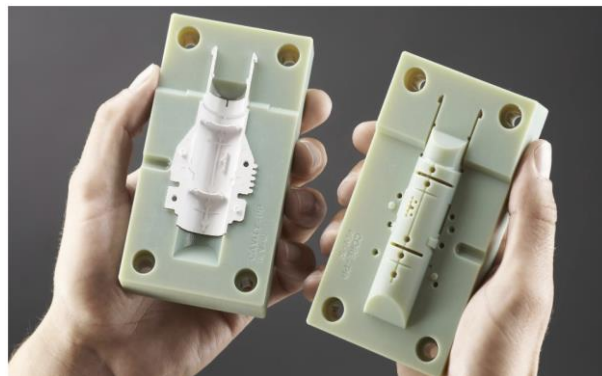


Figura 2.5. Moldação por injeção. Adaptado de [35].

Estes paradigmas vingam até aos dias de hoje, sendo que muita da comunidade industrial se sente confortável com estes processos, apresentando boa viabilidade económica e boa resposta às suas necessidades comerciais. Contudo é importante salientar que a crescente necessidade da criação de variabilidade e versatilidade nas linhas de produção leva a que vários setores da indústria se tornem recetivos a outras tecnologias [36].

A MA, ou comumente chamada de impressão 3D, surge neste contexto de procura industrial. Nesta tecnologia, um objeto é criado começando do nada, através da sucessiva adição de material, camada a camada segundo o formato desejado até se obter um objeto final. O crescimento do interesse por esta tecnologia não é nada mais que a evolução e convergência de técnicas, que já se encontravam ao alcance conceptual do ser humano. Contudo, a escassez de formas de automação deste processo e o preenchimento de requisitos que permitem que se torne atrativo para as empresas, continuam a ser os fatores que mais influenciam o estado primário em que a tecnologia ainda se encontra [37,38].

A MA também corresponde à formalização do nome prototipagem rápida (PR). Este termo é usado numa variedade de indústrias para descrever um processo que crie rapidamente uma representação do produto ou peça antes da comercialização. Isto permite à equipa de gestão de projeto receber *feedback* do protótipo e realizar as alterações necessárias. Contudo este termo revela-se desadequado pois não descreve as aplicações mais recentes da tecnologia, visto que já tem um foco na produção da peça final [39].

Em qualquer técnica de MA existem passos a seguir que correspondem à evolução da criação do produto, desde a sua conceptualização computacional até ao fabrico, como se pode observar na Figura 2.6.



Figura 2.6. Fases do processo de MA [39].

O primeiro passo consiste no desenho computacional da peça em formato CAD 3D, onde todas as suas partes devem ser definidas manualmente consoante a sua geometria externa ou utilizando tecnologias de engenharia reversa como *scanning*, para obter o formato digital da peça. O segundo passo corresponde à conversão do ficheiro num formato que consegue ser interpretado pelo equipamento de impressão, e.g. STL [40]. O terceiro e quarto passos estão associados à configuração do *software* do equipamento e manipulação do ficheiro STL inserido no mesmo. Isto consegue ser realizado através de *software* de fatiamento (*slicer*) ajustado ao tipo de máquina que é utilizada, permitindo a personalização quer da posição e tamanho da peça, bem como propriedades funcionais, como espessura de camada e velocidade de impressão. A quinta etapa corresponde ao fabrico da peça pretendida, processo maioritariamente automatizado que não necessita de ser supervisionado, excepcionando erros de falta de material, falhas elétricas ou problemas de adesão à superfície [39]. A sexta etapa indica que deve ser feita a remoção da peça por forma a não danificar a sua integridade estrutural. Uma vez fora da máquina, passa-se à sétima etapa, que consiste na realização de um pós-processamento, caso a peça necessite de limpeza adicional ou fortalecimento das ligações, intercalada com tratamento por calor ou radiação UV. A última etapa corresponde à peça finalizada e pronta para ser aplicada num sistema composto ou individualmente [39].

Na MA, cada camada corresponde a uma seção transversal fina da peça, derivada dos dados CAD originais. Obviamente, no mundo físico, cada camada deve ter uma espessura finita, tornando a peça fabricada numa aproximação dos dados fornecidos computacionalmente. Quanto mais fina for cada camada, mais próxima a peça fabricada estará do original como ilustrado na Figura 2-7.

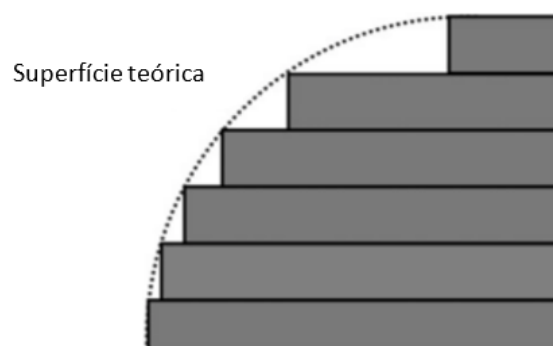


Figura 2.7. Aproximação da superfície do ficheiro CAD realizada pela MA [31].

Todos os equipamentos de MA comercializados até ao momento usam uma abordagem baseada na adição de camadas, sendo que a principal diferença está nos materiais que podem ser usados e o modo como as camadas são criadas [39].

Na MA existem muito mais metodologias para além da impressão 3D. Há inúmeros parâmetros do projeto que podem ser ajustados consoante a necessidade funcional ou estética do produto. De entre estes destaca-se a velocidade de fabrico, a qualidade da superfície, a eficiência, a resolução da camada, a precisão dimensional, o tamanho de construção, o custo, a resistência e o material que se pretende utilizar. Portanto, foram desenvolvidas várias técnicas de impressão 3D ao longo das últimas décadas como é possível observar na Tabela 2-1 [41]. No entanto, no âmbito desta dissertação será mais relevante abordar as técnicas de MA por FDM e MA por fopolimerização.

Tabela 2.1. Processos de MA. Adaptada de [42]

| <b>Categorias</b>                           | <b>Materiais Utilizados</b>             | <b>Fonte de energia/Cura</b>                | <b>Características</b>  |
|---|---|---|---|
| Modelação por deposição de material fundido | Termoplásticos                          | Energia Térmica                             | - Equipamento barato<br>- Resolução limitada<br>- Mau acabamento superficial        |
| Sinterização seletiva a laser               | Polímeros, poliamidas e metais          | Laser de alta potência ou feixe de eletrões | - Detalhe e precisão elevada<br>- Boas propriedades mecânicas                       |
| Fotopolimerização                           | Fotopolímeros                           | Laser ou luz UV                             | - Velocidade de impressão alta<br>- Excelente resolução<br>- Materiais dispendiosos |
| Jato de material                            | Cera fotopolimérica                     | Energia térmica/fotocura                    | - Fraca resistência mecânica<br>- Bom acabamento superficial                        |
| Jato de ligante                             | Pós cerâmicos, poliméricos e metálicos  | Energia térmica                             | - Versatilidade de materiais<br>- Alta porosidade                                   |
| Construção de objetos em lâminas            | Filmes metálicos, plásticos e cerâmicos | Laser                                       | - Bom acabamento superficial<br>- Baixo custo                                       |
| Deposição de energia direcionada            | Pós de metal fundido                    | Laser                                       | - Reparação de partes com danos   |

Outros processos de fabrico exigem uma análise cuidadosa e detalhada da geometria da peça para determinar coisas como a ordem em que as diferentes partes podem ser fabricadas, que ferramentas e processos devem ser usados, e quais dispositivos adicionais podem ser necessários. Em contraste, a MA

precisa apenas de alguns detalhes dimensionais básicos, uma pequena quantidade de compreensão sobre como a máquina funciona e os materiais que são usados para construir a peça [43].

A tecnologia tem-se desenvolvido desde da segunda metade do século XX, sendo que a creditação da invenção da impressão 3D é dada a Charles Hull em 1986 e cuja base se encontra na invenção das impressoras de tinteiro convencionais. Desde a sua invenção, a impressão 3D ramificou-se para várias indústrias, como a automóvel, aviação, medicina entre outras, sendo que nos anos 90, o *Wake Forest Institute of Regenerative Medicine* utilizou essa tecnologia para a criação de *scaffolds* para utilização em órgãos e já no início dos anos 2000 esta tecnologia desenvolveu-se para criar próteses de órgãos funcionais. Desde então são cada vez mais as áreas abrangidas por esta tecnologia, desde a indústria ao uso doméstico [30,44,45].

A principal vantagem da MA é permitir a obtenção de peças de complexidade geométrica que antes não podiam ser fabricadas com métodos tradicionais, sem para isso ter que existir uma configuração elaborada da máquina ou uma montagem diferencial da mesma. Para além disso, a MA permite criar paredes finas com facilidade, simplifica a consolidação das peças através da produção dos componentes já articulados, permite a automação quer do processo de fabrico quer do pré-processamento e por fim, quanto mais variabilidade e complexidade tiver a peça mais economicamente benéfica se torna esta tecnologia, quando comparado com métodos convencionais [46].

Os processos de MA muitas vezes são apontados como formas de responder ao desafio moderno da sustentabilidade visto que representam uma diminuição abrupta da quantidade de desperdício de resíduos, resultante de uma manufatura subtrativa, bem como apresenta uma grande capacidade de reutilização dos mesmos. Abordando a questão da sustentabilidade, os processos de MA não necessitam de recursos adicionais como ferramentas de corte, acessórios, líquidos refrigeradores entre outros, como se verifica em processos de manufatura convencional [47].

No que toca às principais barreiras associadas a esta tecnologia, consegue-se destacar a dicotomia entre a utilização de processos para fabricação personalizada e uso em fabricação em massa. A tecnologias de MA não são economicamente viáveis quando se pretende escalar a produção do produto em questão, pois o tempo de impressão torna-se um fator indesejável, comparando com outros processos de fabrico em massa, que apesar de apresentarem um custo inicial superior, tornam-se rentáveis a longo prazo. Outra dicotomia que caracteriza uma desvantagem do processo corresponde à proporcionalidade inversa existente entre a resolução da camada e o escalamento do tamanho da peça, visto que uma camada mais fina garante um melhor acabamento superficial, mas aumenta drasticamente o tempo de impressão [42].

Em suma, é necessário fazer um equilíbrio entres estes fatores e os apresentados na Tabela 2.2 para viavelmente adotar as tecnologias de MA em toda a sua plenitude.

Tabela 2.2. Vantagens e desafios da MA. Adaptada de [48]

| <b>Vantagens</b>   | <b>Desafios</b>   |
|--|---|
| Produtos manufaturados em pequenas quantidades são economicamente mais atrativos | Altos custos de produção para grandes remessas e baixa velocidade de fabrico        |
| Não existem custos associados a ferramentas adicionais ou moldes                 | Necessita de desenvolvimento e padronização de novos materiais                      |
| Eficiente no uso de material e alta potencialidade de reutilização               | Não permite facilmente a criação de peças multimaterial e multicor                  |
| Os ficheiros digitais podem ser facilmente melhorados e customizados             | Necessidade de pós-processamento  |
| Possibilita a criação de estruturas complexas                                    | Falta de engenheiros e <i>designers</i> com competências para utilizar a tecnologia |
| As peças têm reduzida porosidade   | Dificuldade na reutilização de suportes   |

## 2.2.2 MODELAÇÃO POR DEPOSIÇÃO DE MATERIAL FUNDIDO

A FDM é o que a maioria da população refere como impressão 3D, pois esta tecnologia é de longe a mais comum e, em muitos aspetos, a mais simples das alternativas. O FDM usa uma variedade de materiais plásticos que têm a capacidade de se fundirem e solidificarem várias vezes, para formar a peça pretendida, sendo os mais comuns acrilonitrila butadieno estireno (ABS), ácido polilático (PLA), policarbonato (PC), poliamida (PA), poliestireno (PS), lignina, borracha, entre outros como pode ser visto na Tabela 2.3 [49,50].

Tabela 2.3. Tipos de materiais para FDM. Adaptado de [51]

| <b>Material</b>       | <b>Abreviatura</b> | <b>Temperatura de fusão</b> | <b>Descrição</b>                         |
|-----------------------|--------------------|-----------------------------|--|
| Policarbonato         | PC                 | 155                         | - Resistente ao impacto<br>-Transparente |
| Poliamida             | <i>Nylon</i>       | 220                         | - Baixo atrito                           |
| Polietileno teraflato | PET                | 210                         | - Completamente reciclável               |



|                       |     |     |  |
|-----------------------|-----|-----|--|
| Acetato de polivinilo | PVA | 200 | - Bom material de suporte<br>- Dissolúvel em água quente |
| Ácido polilático      | PLA | 160 | - Derivado de plantas<br>(biodegradável)                 |

Desta forma a MA por FDM consiste num processo que envolve fundir um filamento de polímero num bico de impressão aquecido e depositar as camadas fundidas em camadas previamente depositadas ou na base de impressão. As camadas fundidas arrefecem e solidificam rapidamente, formando uma peça final com a forma desejada, criada pelo caminho percorrido pelo bico de impressão [52].

A configuração das impressoras de FMD são muito semelhantes às que se pode observar na Figura 2.8. Esta possui normalmente um suporte para o rolo de polímero, que não deve criar atrito à medida que o filamento vai sendo puxado para o bico de impressão. O filamento pode ser introduzido na câmara de aquecimento diretamente, ou através de tubos poliméricos que servem como guias para o mesmo. Na câmara de aquecimento encontram-se as resistências térmicas responsáveis por fundir o filamento e ventoinhas para promover a sua solidificação quando depositado pelo bico de impressão [39]. Esta câmara está normalmente suspensa por dois veios metálicos que permitem a sua movimentação no plano XY. Já a base de impressão tem a capacidade de se mover no eixo do Z cada vez que uma camada é finalizada [53].

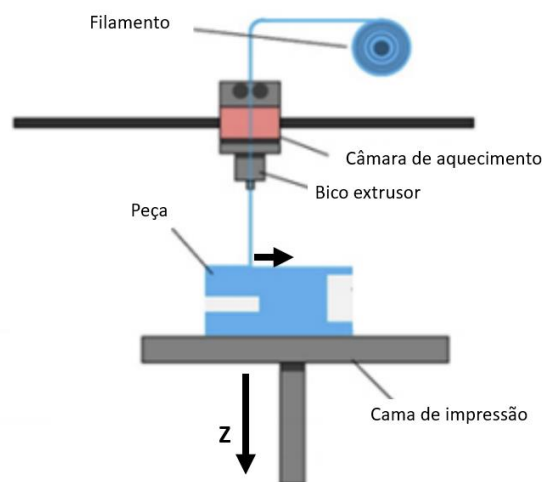


Figura 2.8. Esquema de um equipamento de FDM. Adaptado de [54].

Há pelo menos outra geometria significativamente diferente para uma impressora FDM, normalmente nomeada de impressora delta, que pode ser observado na Figura 2.9. Nesse caso, a

câmara de aquecimento é suspensa por três braços que são controlados ao longo de suportes verticais enquanto a mesa de impressão está completamente estacionária. Esse arranjo permite que a câmara de aquecimento se disponha acima da base de impressão e que se possa mover para qualquer ponto físico em três dimensões simplesmente alterando a relação de cada um dos três braços [49].

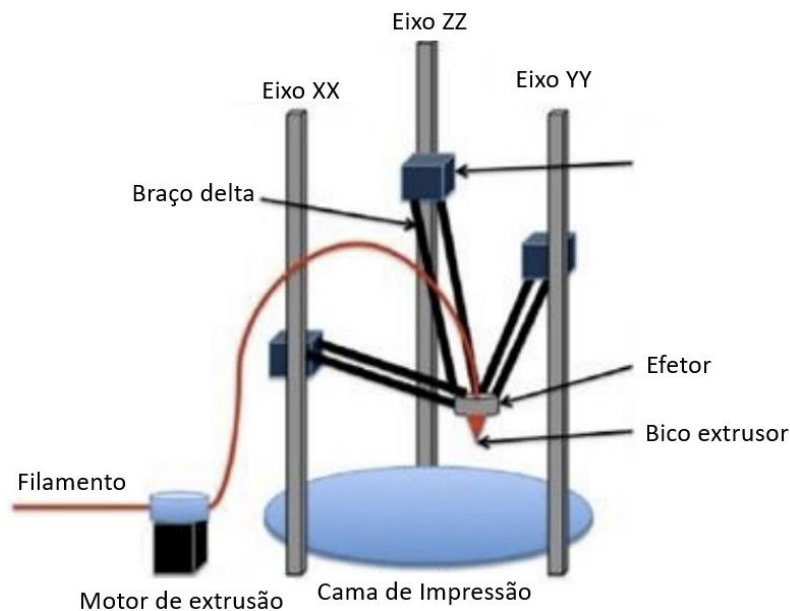


Figura 2.9. Esquema de um equipamento FDM (Delta). Adaptado de [55].

Esta tecnologia recai sobre o desempenho de processos mecânicos de fusão e movimentação das peças constituintes da máquina e, como tal, é expectável que existam manifestações desse carácter na peça a ser fabricada. Uma das principais provas da projeção deste processo mecânico na peça, encontra-se no acabamento das superfícies cujo plano se encontra paralelo ao plano XY. Neste plano, como indica a Figura 2.10, verifica-se a presença das linhas que descrevem o caminho executado pela ponta de impressão e que podem ser modificadas atendendo às propriedades do material [56].

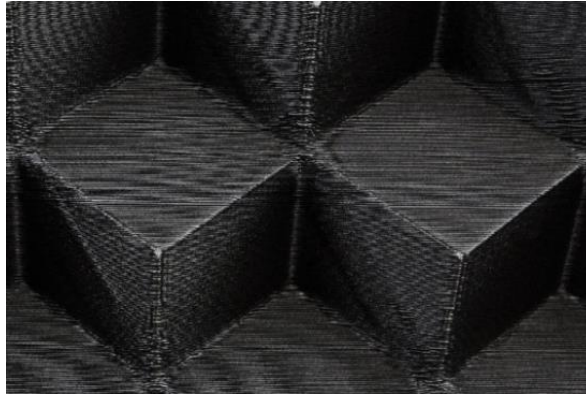


Figura 2.10. Linhas de impressão do processo de FDM. Adaptado de [57].

Outra manifestação desta tecnologia de impressão na peça corresponde às suas propriedades mecânicas. A qualidade da ligação entre os filamentos nas camadas é dependente da energia térmica do material extrudido e da largura do pescoço formado entre filamentos, tal como observado na Figura 2.11 [58].

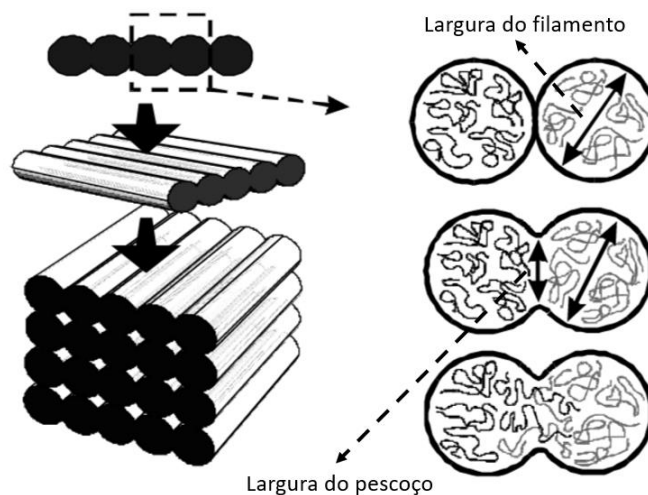


Figura 2.11. Ligação entre os filamentos. Adaptado de [59].

A orientação e o ângulo de impressão também têm enorme influência nas propriedades mecânicas, existindo uma tendência anisotrópica das peças fabricadas por esta tecnologia, obtendo-se maior resistência na direção longitudinal (paralela à direção de deposição), e a resistência mais fraca na direção do eixo ZZ [58].

Ao longo dos anos a tecnologia evoluiu na tentativa de mitigar as características indesejáveis do processo e automatizar os mecanismos relevantes para a sua correção. Problemas como o desalinhamento da cama ou bico de impressão, interrupção da fluidez do material, instabilidade de impressão provocada por vibrações indesejadas ou até dificuldade de adesão à cama de impressão têm

sido solucionadas através da construção de equipamentos cada vez mais robustos e com mais interoperabilidade [60]. Mesmo assim a tecnologia é conhecida por produzir peças que atendem a propósitos mais funcionais do que aquelas fabricadas por outras técnicas. Existem fabricantes que utilizam técnicas de FDM para imprimir em 3D com termoplásticos, como a polieterimida (PEI), e por esse motivo, as peças FDM podem ser encontradas em aplicações de desempenho crítico, como aeroespacial e aviação [61].

Um dos principais desafios desta tecnologia ainda está relacionado com o facto de equipamentos atuais não permitirem uma abordagem “*plug and play*”, muito desejada pelos iniciantes nesta tecnologia e pequenos empreendedores. As configurações da impressora, como já foi abordado permitem imensas alterações às características inerentes ao processo de impressão, como espessura da camada, ângulo de suporte, temperatura de extrusão, temperatura da cama de impressão, velocidade de impressão, taxa de fluxo da extrusora, distância do bico de impressão à mesa, tipo de preenchimento, densidade de preenchimento, camadas de superfície, suportes, velocidade do ventilador, entre outras. Isto cria muita liberdade ao utilizador, mas tem o revés de não existir configurações automáticas perfeitamente adaptadas ao complexo material-peça. Isto leva a inúmeros problemas logísticos, associados ao tempo despendido em impressões falhadas e otimização das mesmas, bem como defeitos associados à qualidade da impressão [62].

### 2.2.3 MANUFATURA ADITIVA POR FOTOPOLIMERIZAÇÃO

Os processos de MA por fotopolimerização utilizam resinas líquidas curáveis por radiação ou fotopolímeros como materiais primários. Estes materiais após serem irradiados por luz UV sofrem uma reação química para se tornarem sólidos. Essa reação é chamada de fotopolimerização e é tipicamente complexa, envolvendo muitos participantes químicos [63]. Os fotopolímeros foram desenvolvidos no final da década de 1960 e logo se tornaram amplamente aplicados em diversas áreas comerciais, com destaque para revestimentos e impressão. A tecnologia de impressão foi sendo primeiramente proposta e desenvolvido pela primeira vez por Hull em 1986 e posteriormente comercializado pela 3D Systems Inc. [39].

Todas as resinas fotocuráveis têm os mesmos componentes essenciais: os precursores líquidos, que formam uma malha quando polimerizados, e os fotoiniciadores, que iniciam a reação. Além disso, a maioria das formulações de resina tem corantes inertes, que absorvem a luz incidente e aumentam o controlo sobre a polimerização. Quando se utiliza resinas compostas, isto é, resinas à qual um material

inerte foi adicionado para alterar a viscosidade, densidade, encolhimento ou outras propriedades físicas, costuma-se adicionar diluentes, surfactantes ou outros estabilizadores [64].

Os precursores são formados de compostos no estado líquido, que após a exposição à radiação UV formam uma malha 3D sólida. As resinas à base de acrilato são comuns neste processo, pois apresentam alta reatividade, o que é vantajoso para obter altas velocidades de impressão. Uma desvantagem destas resinas é o seu alto grau de encolhimento durante a impressão, potenciando a distorção da peça. Como solução, a combinação com metacrilatos é frequentemente implementada. Outra desvantagem consiste na sensibilidade da resina ao oxigênio, que inibe a reação de polimerização [65,66].

As resinas à base de *epoxy* têm um mecanismo de cura distinto das supracitadas, visto que assenta em fotopolimerização catiónica e não por radicais. Este mecanismo necessita de tempos de reação mais longos, são inibidos por humidade, mas têm a vantagem de serem estáveis na presença de oxigênio. Além disso, as resinas à base de *epoxy* exibem encolhimento significativamente menor do que suas semelhantes de acrilato. Para explorar as vantagens de ambas as alternativas, foram criadas resinas híbridas, onde a combinação garante uma cura rápida e baixa retração, tornando-se hoje padrão na maioria das resinas comerciais [67,68,69].

As diferenças entre as fontes de cura, ou seja, o modo de como a resina é exposta à radiação UV, permite categorizar os processos existentes como estereolitografia (SLA) e processamento digital de luz (DLP), como pode ser observado na Figura 2.12 [70].

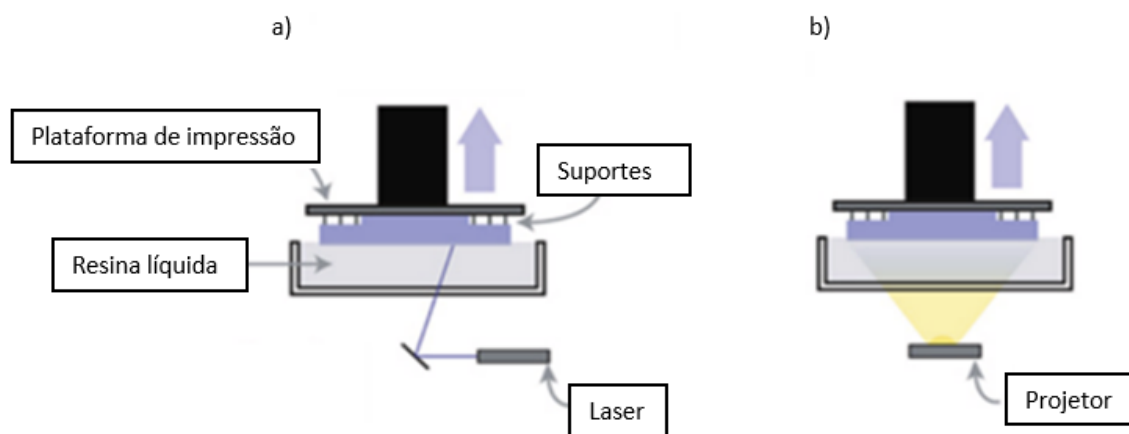


Figura 2.12. Processos de MA por fotopolimerização: (a) SLA; b) DLP). Adaptado de [70].

Nos processos de MA por fotopolimerização baseados em laser, como SLA, a impressão começa com a deposição de uma única camada de fotopolímero na plataforma de impressão. O laser UV percorre a superfície da resina em cada ponto do padrão desejado para aquela camada, provocando a reticulação

do fotopolímero líquido e a sua subsequente solidificação [71]. Depois de uma camada estar completa, a plataforma baixa ou sobe no eixo dos ZZ, dependendo do processo empregue (a distância percorrida por este movimento irá corresponder à espessura da camada neste eixo e por sua vez à resolução pretendida). O processo de cura é repetido camada por camada até que o modelo 3D seja concluído. A espessura de uma camada pode variar de 12 a 150  $\mu\text{m}$ . Na prática, 100  $\mu\text{m}$  é a espessura de camada mais utilizada [72]. São vários os fatores que influenciam o desempenho da tecnologia, como a potência do laser, o tempo de exposição e a composição da resina. Como o laser percorre cada ponto da camada individualmente, o escalar do tamanho do objeto final influencia muito o tempo de impressão [73].

A tecnologia DLP ganhou popularidade devido à capacidade de realizar impressões com resoluções de 30  $\mu\text{m}$  [71]. Nesta implementação, a energia da radiação UV é projetada através de uma tela 2D que serve como máscara seletiva à radiação UV, permitindo a projeção do formato de toda a camada simultaneamente, contrariamente ao observado em SLA. A resolução no eixo dos ZZ continua dependente do movimento da plataforma de impressão, mas a resolução em XY está dependente da dimensão do pixel que compõe a tela [74]. O conceito original foi proposto pela primeira vez por Nakamoto e Yamaguchi em 1996 usando máscaras físicas. Foi mais desenvolvido e aperfeiçoado por Bertsch em 1997 com o uso de um visor de cristal líquido (LCD). Desde 2001, foram feitos progressos ao substituir LCDs por dispositivos de microespelhos digitais (DMDs), devido ao seu fator de preenchimento competitivo e refletividade (resultando numa maior resolução e contraste da luz) [75,76,77].

As diferenças existentes na impressão podem ser verificadas na Figura 2.13. Pode-se verificar que a tecnologia de SLA, apesar de ter dificuldade de escalamento dimensional garante um acabamento de superfície e melhor qualidade de impressão.



Figura 2.13. Diferenças da qualidade de impressão entre SLA e DLP. Adaptado de [72].

Este paradigma de MA, apesar de conseguir garantir a criação de peças com alta resolução e qualidade superficial de forma célere, apresenta ainda desafios significativos para solucionar. A falta de resinas com performance elevada e baixa viscosidade, a dificuldade de imprimir com resinas de alta viscosidade, a necessidade de utilização massiva de suportes, a baixa eficiência da SLA e o tamanho reduzido das impressões por DLP correspondem ainda às áreas onde esta tecnologia ainda se encontra limitada [78].

#### 2.2.4 MANUFATURA ADITIVA EM CONTEXTO MÉDICO

Ao longo das últimas décadas as tecnologias de MA penetraram os setores industriais e doméstico, tendo como facilitador a grande exposição mediática que recentemente este tipo de tecnologia tem sido alvo, quer por razões alarmistas quer por demonstrações de futurologia derivada da ficção científica. A penetração no mercado das aplicações médicas é um acontecimento recente e tem ganhado ímpeto nos últimos anos, pois tem sido possível cada vez mais entender como aliar a necessidade de produzir peças, equipamentos e aparelhos funcionais personalizados de terapêutica, nos setores de engenharia de tecidos e a engenharia biomédica [79].

A utilização de técnicas de MA na engenharia de tecidos iniciou-se em 2004 com testes realizados por investigadores da Boston Children's Hospital, Harvard Medical School, com o propósito de criar *scaffolds* para o crescimento de bexigas artificiais. Nesse mesmo ano, o Wake Forest Baptist Medical Center iniciou a realização de experiências para desenvolver *scaffolds* personalizados para a criação de órgãos, sendo que a investigação continua até aos dias de hoje. Nos últimos 10 anos a MA na área médica evoluiu para lá da construção de *scaffolds*. A principal instituição a liderar o avanço nesta área foi a Centre for Applied Reconstructive Technologies in Surgery (CARTIS) que depois da sua formação em 2006, progrediu rapidamente no desenvolvimento de vários produtos como, guias cirúrgicos, serras, brocas, implantes e próteses. Neste âmbito, esta instituição em 2018 tem conseguido proezas relacionadas com a impressão de crânios, maxilares e ancas prostéticas [32,80].

Como pode ser observado pela sucinta contextualização histórica, na área médica existe uma multiplicidade das abordagens que a impressão 3D pode obter, e como tal podem ser classificadas de acordo com a classe a que pertencem. Estas podem ser modelos médicos, implantes, ferramentas ou parte de equipamentos médicos, equipamentos médicos de apoio, próteses ou guias de suporte e biomanufatura (Figura 2.14), sendo fabricados pela realização sequencial dos passos verificados na Figura 2.15 [81].

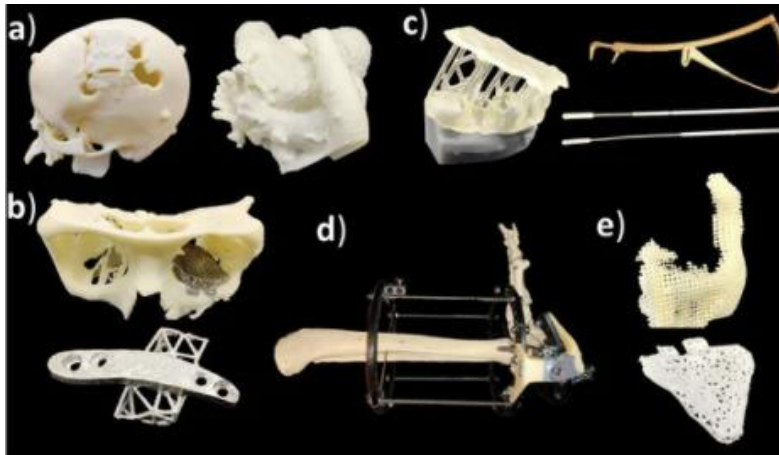


Figura 2.14. Classe de equipamentos médicos fabricados por MA: (a) modelos médicos; (b) implantes; (c) ferramentas ou parte de equipamentos médicos; (d) equipamentos médicos de apoio, próteses ou guias de suporte; (e) biomanufatura. Adaptado de [82].

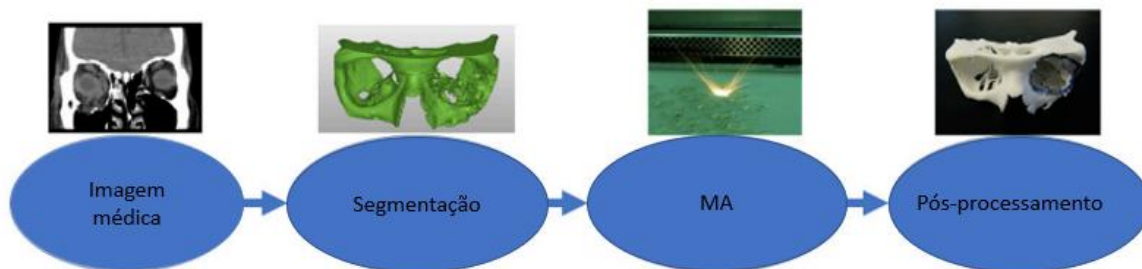


Figura 2.15. Fases de fabrico de equipamentos médicos por MA. Adaptado de [82].

A primeira classe está associada aos modelos médicos, onde se utiliza como base a anatomia do paciente e tem como função serem usados para treinar estudantes de medicina, planejar e treinar operações, bem como facilitar a visualização espacial ao paciente. Neste caso a MA é utilizada para replicar uma parte do ser humano sendo mais comumente utilizada para materializar estruturas ósseas como a pélvis, a anca, o crânio e a coluna vertebral. Para obter o modelo a imprimir, normalmente, parte da informação espacial é fornecida por técnicas de diagnóstico, como a tomografia computadorizada (TC), MRI ou o ultrassom.

A classe dos implantes refere-se ao desenvolvimento de uma parte do corpo do doente com a finalidade de repor tecido em falta ou defeituoso, sendo que esta classe também inclui aplicações dentárias. Para além disso, estudos recentes estudaram a possibilidade de integrar fármacos nos implantes para realizar a sua libertação de forma controlada [83,84]. A MA facilita a criação de implantes personalizados e tem ao seu dispor materiais biocompatíveis e com propriedades de superfície favoráveis ao crescimento celular. Contudo tendo em consideração os requisitos restritos da colocação de um dispositivo médico dentro do corpo humano, estas peças têm de passar por pós-processamento [85].



A terceira classe refere-se a equipamentos que permitem a melhoria das condições operatórias e clínicas, ao utilizar ferramentas que têm dimensões e formatos específicos para o paciente em questão. Uma das grandes áreas da saúde que utiliza esta aplicação da MA é a ortodontia, para criar moldes precisos de alinhadores dentários transparentes [86,87].

Na quarta classe, as peças produzidas por MA são para utilização externas ao corpo, sendo que nela estão inseridos suportes pós-operatórios, guias de locomoção, fixadores, próteses externas e ortóteses.[88].

A biomanufatura corresponde à combinação das técnicas de MA com engenharia de tecidos. Neste caso, a peça a produzir pode ter um papel ativo na criação de tecido biológico ao afetar a especialização celular pela sua constituição geométrica, porosidade ou tipo de material [89]. Como já foi referido anteriormente estes materiais têm de ser biocompatíveis e para tal existem vários materiais cerâmicos, poliméricos ou compostos à disposição da MA [90,91].

A aplicabilidade da MA na saúde apresenta inúmeras vantagens, que ao longo deste capítulo foram sendo mencionadas brevemente, e que por causa das mesmas têm substituídos os processos convencionais de manufatura. Uma das principais razões é a possibilidade de fabricar equipamentos com dimensões personalizadas, para permitir adaptação anatomia ao paciente mas também às necessidades ergonómicas do profissional de saúde [92]. Esta personalização utilizando processos de manufatura convencional incorreria em custos elevados, enquanto ao recorrer a processos de MA a despesa é bastante diminuída [93].

Os processos de MA nesta escala conseguem ser implementados em equipamentos bastante compactos, com acesso livre a imensos *designs* relevantes para a área, o que facilita a acessibilidade em áreas remotas. Isto tem a potencialidade de promover os cuidados médicos em países em desenvolvimento, bem como em expedições espaciais ou militares [94].

Por último é relevante mencionar que, devido à natureza dos principais materiais utilizados na MA, é possível criar dispositivos com múltiplas funcionalidades com compatibilidade com exames de diagnóstico com MRI e com imensas opções que primam pela biocompatibilidade como é o caso do PLA e da poliamida [87].

## 2.3 SUPORTES DAS ESTRUTURAS E CONSIDERAÇÕES DE *DESIGN*

Como já foi referido, uma das grandes vantagens da MA corresponde à sua capacidade de desenvolver produtos com geometrias complexas, que de outra forma não poderiam ser produzidos por processos convencionais de manufatura. No entanto, é de salientar que tanto os processos de FDM como

os de MA por fotopolimerização apresentam idiossincrasias que tornam necessária a utilização de estruturas de suporte. Estas estruturas não são nada mais que colunas de material, impresso especificamente para que que na zona de contacto mantenha a integridade estrutural e adesiva da peça, contrariando o efeito danoso que a força da gravidade teria na mesma [95].

No processo de FDM a peça é criada no sentido ascendente e portanto o principal objetivo do suporte é permitir que partes da peça que se encontrem suspensas, como pontes, fiquem com o formato desejado e não se deformem ou quebrem a ligação com a camada a ser impressa. Outra razão está relacionada com questões da geometria geral da peça que possa provocar a deslocação excessiva do centro de massa da mesma em relação à base e provoque a sua movimentação durante do processo de impressão [96]. A Figura 2.20 apresenta os suportes tipicamente utilizados neste processo de fabrico.



Figura 2.16. Suportes tipicamente utilizados no processo de fabrico por FDM. Adaptado de [96].

Nos processos de MA por fotopolimerização a peça é geralmente criada de forma a ficar suspensa na plataforma de impressão e portanto o papel dos suportes (Figura 2.21) são o de impedir que estruturas, que não tem contacto direto com a plataforma ou que apresentem geometrias críticas, como ângulos excessivos ou partes em suspensão, não se desprendam da peça e criem resíduos no tanque de fotopolímero [96].

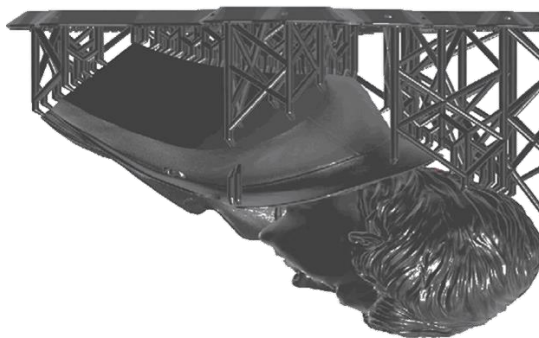


Figura 2.17. Suportes tipicamente utilizados no processo de MA por fotopolimerização. Adaptado de [97].

A utilização de suportes não é obrigatória, sendo muitas vezes possível alterar a posição da peça por forma a otimizar a utilização de estruturas de suporte, como se pode verificar na Figura 2.22. Isto revela-se um passo não trivial do processo de impressão, visto que muitas vezes os suportes gerados automaticamente não permitem um fabrico bem-sucedido, para além que esta otimização influencia a rugosidade da superfície, o tempo de impressão e o custo [98].

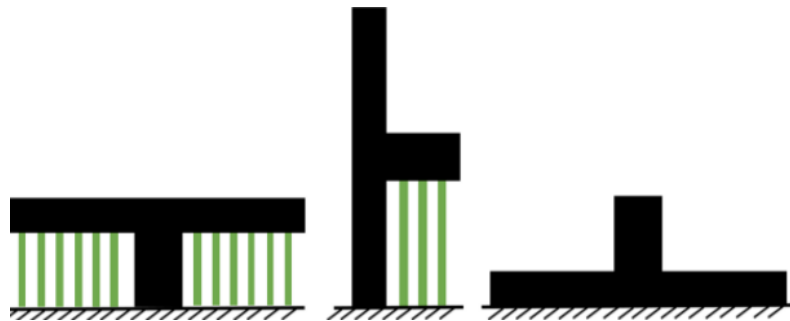


Figura 2.18. Variação da necessidade de utilização de suportes com a orientação da peça. Adaptado de [96].

Quando se aborda este tipo de preocupações com os processos de MA é necessário referir outras considerações de *design* cruciais a um bom processo de impressão (Figura 2.23). Por exemplo, a espessura mínima recomendada de paredes suportadas para o sucesso da impressão é de 0.4 mm.

|  |   |   |  |
|--|---|---|--|
| <p>Paredes suportadas</p> <p>Recomendado: 0.4 mm</p> | <p>Paredes não suportadas</p> <p>Recomendado: 0.4 mm</p>  | <p>Secções Suspensas</p> <p>Recomendado: 3 mm</p>     | <p>Ângulo secção não suportada</p> <p>35 x 10 x 3 mm</p> <p>Recomendado: 19º da base</p> |
| <p>Pontes</p> <p>Recomendado: 21 mm</p>              | <p>Fios Verticais</p> <p>Recomendado: 0.4 mm - 7 mm altura<br/>Recomendado: 1.5 mm - 30 mm altura</p> | <p>Relevo</p> <p>Recomendado: 0.1 mm</p>              | <p>Gravação</p> <p>Recomendado: 0.4 mm</p>   |
| <p>Folgas</p> <p>Recomendado: 0.5 mm</p>             | <p>Furos</p> <p>Recomendado: 0.8 mm</p>   | <p>Furos de Escoamento</p> <p>Recomendado: 3.5 mm</p> |  |

Figura 2.19. Recomendações gerais de *design* da peça final para levar ao sucesso da impressão. Adaptado de [99].

# 3 METODOLOGIA/PLANO DE TRABALHO

### 3.1 *DESIGN* E MÉTODOS DE FABRICO DA CÉLULA DE VAPOR

A célula de vapor, tal como todos os dispositivos utilizados em aplicações biomédicas, apresenta uma série de requisitos associados ao seu correto funcionamento. Neste caso correspondem à integridade estrutural da peça em condições de temperatura elevada, permeabilidade para os comprimentos de onda de luz pretendidos e estanquicidade a gases.

Em condições ótimas, pretendeu-se obter uma célula de vapor de Rb capaz de idealmente suster uma temperatura 150 °C, com permeabilidade para os comprimentos de onda de luz correspondentes à criação do vapor (254 nm) e à operacionalização da célula (795 nm). A viabilidade da implementação de materiais e métodos de MA, esteve dependente da capacidade de encontrar formas de adequar a tecnologia existente às condições ideais que se pretendeu obter, isto é, como é difícil adaptar rigorosamente as tecnologias de MA aos requisitos pretendidos é necessário encontrar um compromisso entre as várias propriedades da célula a obter. Isto teve de ser realizado sem que a alternativa de fabrico aqui explorada se tornasse um despropósito, ou seja, que a solução encontrada se revelasse mais difícil/dispêndiosa de implementar com qualidade de que com os métodos convencionais.

#### 3.1.1 ESCOLHA DOS MATERIAIS E MÉTODO DE FABRICO

O processo da escolha dos métodos de fabrico e dos respetivos materiais passou principalmente pela pesquisa bibliográfica e pela consulta de fichas técnicas associadas aos vários equipamentos disponíveis. Como constatado no Capítulo 2, os métodos com mais relevância são o FDM, principalmente pela sua grande variedade de materiais de baixo custo e SLA pela capacidade de obter impressões de pequenas dimensões com alta resolução.

Na técnica de FDM destacaram-se como materiais candidatos o termoplástico poliuretano (TPU) da *Ultimaker* e o nylon da *Filkemp* cujas propriedades relevantes, se podem encontrar nas Tabelas 3.1 e 3.2.

Tabela 3.1. Propriedades do TPU. Adaptado de [100]

| <b>Propriedade</b>                          | <b>Valor</b> |
|---|--------------|
| Temperatura de fusão                        | 220 °C       |
| Módulo de Young                             | 26 MPa       |
| Temperatura de deflexão térmica (0.455 MPa) | 74 °C        |

|                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| Temperatura de transição vítrea | -24 °C |
|---------------------------------|--------|

Tabela 3.2. Propriedades do *nylon*. Adaptado de [101]

| <b>Propriedade</b>                          | <b>Valor</b> |
|---|--------------|
| Temperatura de fusão                        | 210 – 220 °C |
| Módulo de Young                             | 1410 MPa     |
| Temperatura de deflexão térmica (0.455 MPa) | 95 °C        |
| Temperatura de transição vítrea             | 30 °C        |

O TPU é um material semelhante à borracha, muito flexível, o que o tornou uma forte opção para o fabrico da estrutura de suporte, onde estarão incorporadas as células de vapor. O nylon é um polímero transparente/translucido com uma grande resistência à temperatura, o que o tornou um forte candidato para a construção da célula. Ambos têm temperatura de fusão e de deflexão térmica que potenciam a criação de uma solução que ronde uma gama de operação do sensor a partir dos 74°C.

Na técnica de MA por fotopolimerização as resinas disponíveis comercialmente apresentam principalmente variabilidade na pigmentação pelo que foi selecionada uma resina transparente cuja ficha técnica se encontra na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Propriedades da resina. Adaptado de [102]

| <b>Propriedade</b>                          | <b>Valor</b>  |
|---|---------------|
| Módulo de Young                             | 1200-1600 MPa |
| Temperatura de deflexão térmica (0.455 MPa) | 65-70 °C      |
| Comprimento de onda (nm)                    | 405           |

Os equipamentos de MA utilizados no fabrico das células de vapor foram a *Ultimaker S3* e a *Anycubic photon mono 4k*, apresentados na Figura 3.1.

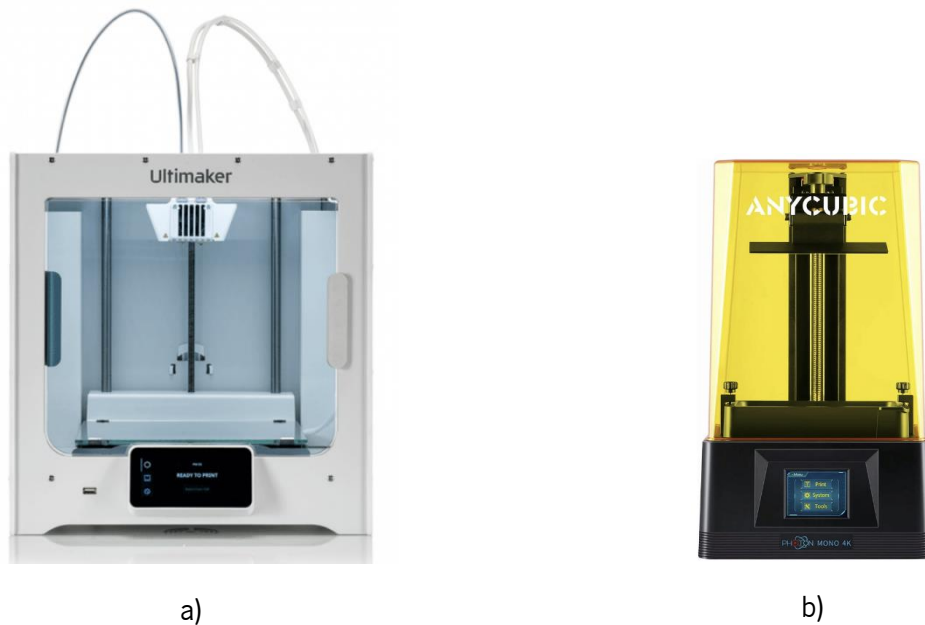


Figura 3.1. Equipamentos de MA utilizados no fabrico das células de vapor: a) *Ultimaker S3*, b) *Anycubic photon mono 4k*. Adaptado de [103][104].

A *Ultimaker S3* e os materiais que lhe são compatíveis constituíram a primeira solução apresentada devido à facilidade logística de acesso ao equipamento, bem como nas características operacionais da impressora. Este equipamento permite a execução de impressões com dois materiais que alternam entre si no processo de fabrico, o que permitiu a exploração da criação de um complexo TPU-nylon, bem como estudar as capacidades de aderência dos dois materiais.

A *Anycubic photon mono 4k* surgiu como método alternativo de forma a explorar outros materiais e obter impressões com maior resolução. A resolução da *Ultimaker S3* em XY está dependente da espessura do filamento extrudido pelo bico de impressão que neste caso corresponde a 0.4 mm, já a resolução em z corresponde a 0.1mm. A *Anycubic photon mono 4k* tem 35  $\mu\text{m}$  de resolução no plano XY e de 10  $\mu\text{m}$  em Z.

### 3.1.2 *DESIGNE* DISTRIBUIÇÃO MATRICIAL

Tendo em conta as condicionantes do processo de fabrico, bem como as necessidades operacionais da célula, procedeu-se à realização de várias iterações da célula e da estrutura de suporte. No que toca ao *design* da célula, a estrutura inicial consiste num cubo oco com dimensões de 10 mm X 10 mm X 10 mm com espessura de parede de 0.40 mm como pode ser visto na Figura 3.2. As dimensões apresentadas constituíram numa solução macroscópica da célula com espessura capaz de ser

reproduzida por ambos os métodos de fabrico, em *nylon* e resina, para evitar variabilidade de resultados. O principal requisito de *design* nas várias iterações foi a garantia da máxima transparência e da qualidade de impressão nas faces correspondentes ao caminho ótico.

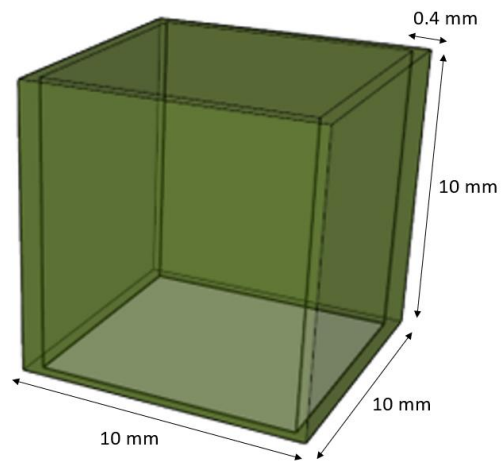


Figura 3.2. *Design* inicial da célula de vapor.

Relativamente à estrutura de suporte das células de vapor, tendo em conta que o objetivo final consistiu numa matriz de várias células de vapor iguais, realizaram-se várias iterações a partir de uma disposição matricial em TPU como pode ser visualizado na Figura 3.3, para servir de base à criação da estrutura idealizada na Figura 3.4.

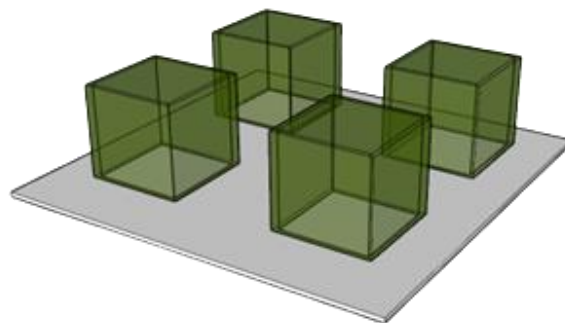


Figura 3.3. Estrutura matricial da disposição das células de vapor.



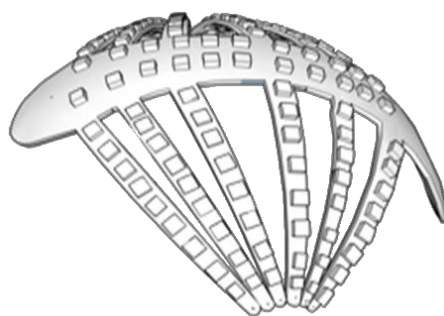
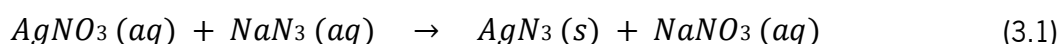


Figura 3.4. Protótipo da estrutura de adaptação da matriz de células de vapor à cabeça humana.

## 3.2 PRODUÇÃO DE VAPOR DE RUBÍDIO

O Rb é um metal alcalino que no seu estado gasoso consegue ser operacionalizado para detetar variações de campos magnéticos em condições já definidas em capítulos anteriores. Os isótopos  $^{85}\text{Rb}$  e  $^{87}\text{Rb}$  têm graus diferentes de eficácia sendo que o último apresenta um regime SERF mais propício à função desejada [105].

O  $^{87}\text{Rb}$  pode ser obtido pela azida de rubídio ( $\text{RbN}_3$ ) através da realização sequencial de duas reações. A primeira passou pela utilização de soluções de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) e azida de sódio ( $\text{NaN}_3$ ), com o objetivo de se obter azida de Prata ( $\text{AgN}_3$ ) e nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ), como se pode verificar na equação 3.1.

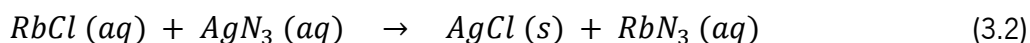


Atendendo à estequiometria da equação de 1:1 e fazendo a relação das massas dos componentes, determina-se que para obter 0,06 g (60 mg) de  $\text{AgN}_3$ , são necessários 68 mg de  $\text{AgNO}_3$  e 26 mg de  $\text{NaN}_3$ . Estes valores correspondem aos valores teóricos obtido com base nos dados da Tabela 3.4, contudo no contexto laboratorial a reação não têm 100% de rendimento e foi necessário utilizar quantidades superiores de reagentes.

Tabela 3.4. Massa molar dos compostos da reação 3.1

| <b>Componente químico</b> | <b>Massa Molar (g/mol)</b> |
|---------------------------|----------------------------|
| $\text{AgNO}_3$           | 169,87                     |
| $\text{NaN}_3$            | 65,01                      |
| $\text{AgN}_3$            | 149,89                     |

O segundo passo deste processo passou pela reação de  $\text{AgN}_3$  com o cloreto e rubídio ( $\text{RbCl}$ ), de modo a obter cloreto de prata ( $\text{AgCl}$ ) e finalmente  $\text{RbN}_3$ , como descrito na equação 3.2.



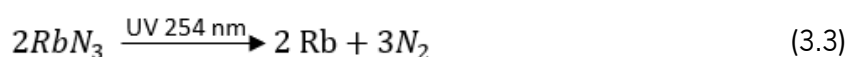
Mais uma vez, atendendo à estequiometria da equação de 1:1 e fazendo a relação das massas dos componentes utilizando a Tabela 3.5, conclui-se que para a obter 48 mg de  $\text{RbN}_3$  são necessários 50 mg de  $\text{RbCl}$  e de 60 mg de  $\text{AgN}_3$ .

Tabela 3.5. Massa molar dos compostos da reação 3.2

| <b>Componente químico</b> | <b>Massa Molar (g/mol)</b> |
|---------------------------|----------------------------|
| $\text{RbN}_3$            | 128.93                     |
| $\text{RbCl}$             | 122.36                     |
| $\text{AgN}_3$            | 149.89                     |

É necessário realçar que devido ao elevado custo e dificuldade de obter  $^{87}\text{Rb}$ , toda a experimentação com a célula foi elaborada com o uso de  $^{85}\text{Rb}$ .

Para a criação de  $\text{Rb}$  gasoso, foi necessário retirar toda a água existente na solução de  $\text{RbN}_3$  e provocar uma reação da substância com radiação UV como pode ser constatado pela reação 3.3.



A técnica de pipetagem é comumente utilizada para colocar a solução de  $\text{RbN}_3$  dentro da célula antes do processo de selagem. Este processo, que será abordado no próximo subcapítulo, condicionou o *design* da célula, pois deixou de ser possível a construção da mesma numa peça só, sendo necessário uma abordagem modular composta por um recipiente e uma tampa, como pode ser visto na Figura 3.5.

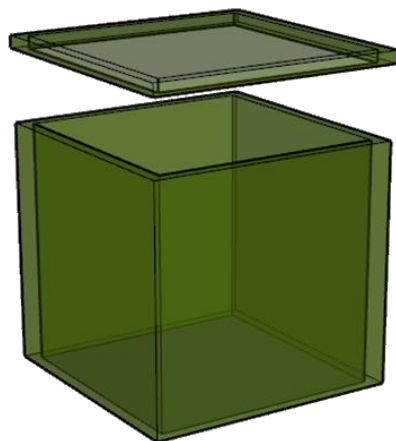


Figura 3.5. Célula de vapor composta por duas peças (modular).

A quantidade de Rb que é libertado na decomposição está dependente da pressão parcial de azoto ( $N_2$ ). As células desenvolvidas por microfabrico normalmente perfazem uma pressão destes gases equivalente a 500 mbar [106]. Tendo em conta este valor, os cálculos que se seguem permitem saber a concentração da solução de  $RbN_3$  necessária.

Considerando a célula cúbica com paredes internas de 9.18 mm x 9.18 mm obteve-se que o volume oco corresponde a  $773.62 \times 10^{-6} \text{ dm}^3$ , através da equação 3.4.

$$V = L^3 \quad (3.4)$$

Utilizando a equação dos gases ideais, demonstrada pela equação 3.5, para uma temperatura de  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  423.15 K, R toma o valor  $83,14462 \text{ L.mbar.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ , e obteve-se que o número de moles de  $N_2$  dentro da célula correspondia a  $1.099 \times 10^{-5} \text{ mol}$

$$PV = nRT \quad (3.5)$$

Tendo em conta a estequiometria da equação 3.3 é possível a partir do número de moles de  $N_2$  determinar o número de moles de  $RbN_3$ , numa razão de 3 para 2 e obter uma concentração inicial de  $0.009 \text{ mol/dm}^3$ . Considerando que se pretendeu preencher metade do volume da célula determinou-se que a concentração mínima necessária é de  $0.018 \text{ mol/dm}^3$ , segundo a equação 3.6.

$$C_f \times V_f = C_i \times V_i \quad (3.6)$$

Após conhecida a concentração necessária, utilizando a massa molar da  $\text{RbN}_3$ , definida anteriormente na Tabela 3, foi possível determinar que diluindo 2,38 mg deste composto em 1 ml, obtém-se a concentração desejada.

Após as etapas de preparação da solução, procedeu-se à colocação da mesma dentro da célula. Por forma a eliminar a água da solução, a célula foi colocada sobre uma placa de aquecimento a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  durante 5 horas de modo a não submeter a célula a temperaturas que a possam comprometer estruturalmente.

De seguida procedeu-se à selagem (Figura 3.6) e exposição da célula (Figura 3.7) a radiação com uma lâmpada UV de 254 nm. Esta exposição é de tempo variável dependendo da quantidade de rúbido e dos fenómenos óticos de absorção e reflexão da radiação pelas paredes da célula [19].

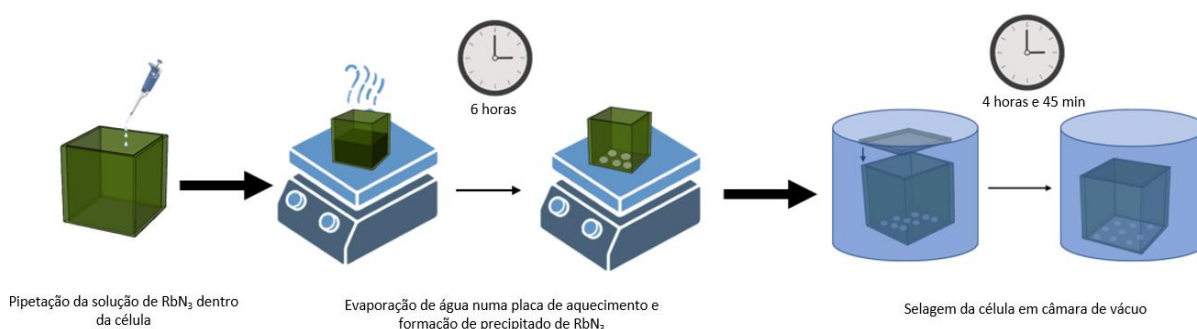


Figura 3.6. Processo de introdução do Rb na célula.

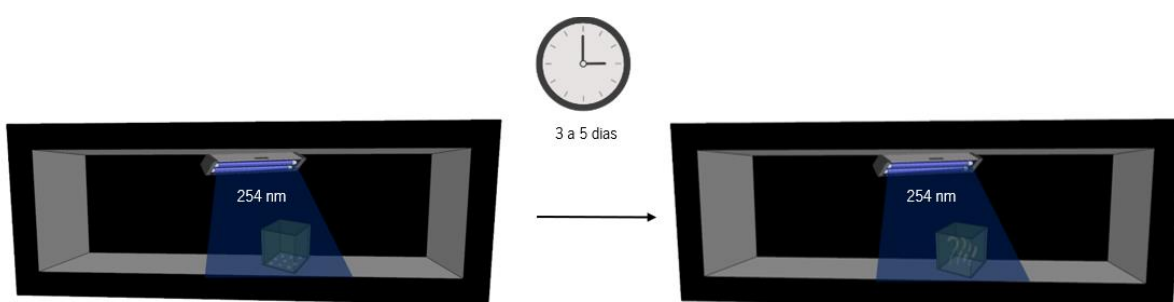


Figura 3.7. Processo de exposição da célula para a produção de vapor de Rb.

### 3.3 PROCESSO DE SELAGEM

A etapa da selagem foi uma das mais importantes de todo o processo, e aquela que mais constrangimentos colocou ao método de fabrico empregue neste projeto. A necessidade de existir uma atmosfera controlada dentro da célula, somente composta pelos produtos da decomposição da azida de Rb, requer a criação de um método de selagem capaz de ser executado em vácuo.

No caso de uma célula de resina a união da tampa e do recipiente pode ser executada depois da impressão, utilizando resina líquida nos pontos de contacto entre os dois e posterior exposição UV a 405 nm. Por forma a ser executada em vácuo foi preciso montar o *set-up* representado na Figura 3.8, onde o recipiente se encontra sobre uma lamela de vidro revestida com fita de dupla face e a tampa se encontra numa conformação semelhante, suspensa sobre o mesmo. Esta arquitetura permitiu selar a célula após existir vácuo (após 4 h), manipulando uma peça no exterior da câmara como pode ser também visualizado na Figura 3.8. Para que a ligação entre os dois módulos se execute com sucesso a câmara é revestida com papel de alumínio para potenciar a reflexão da radiação UV dentro da câmara durante os 45 min de exposição, como é possível observar na Figura 3.9.

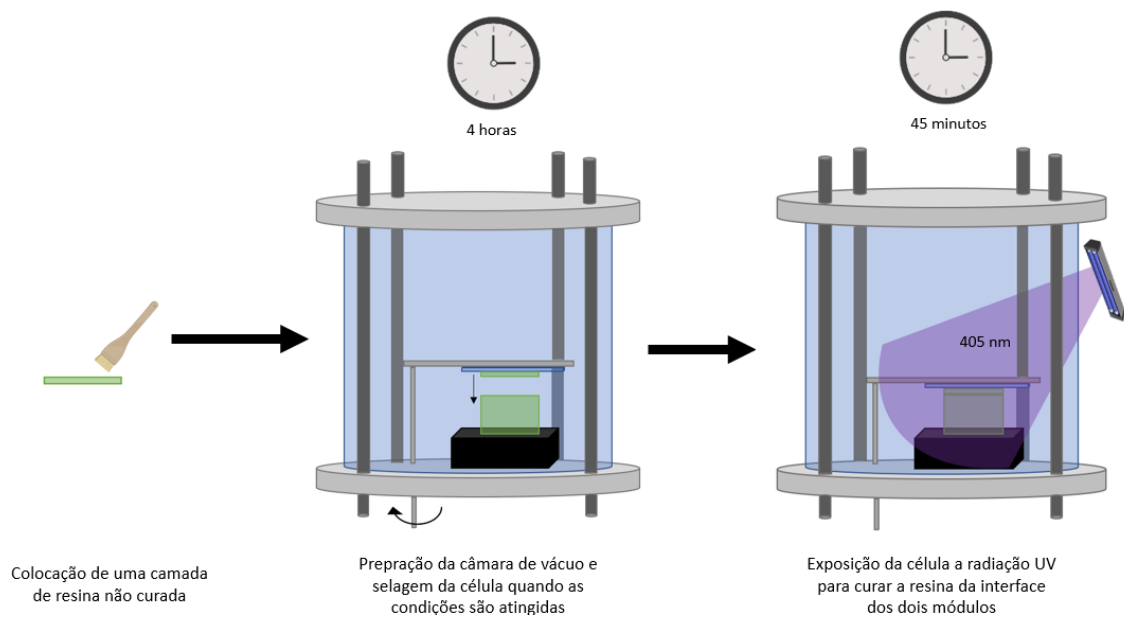


Figura 3.8. Processo de selagem da célula.

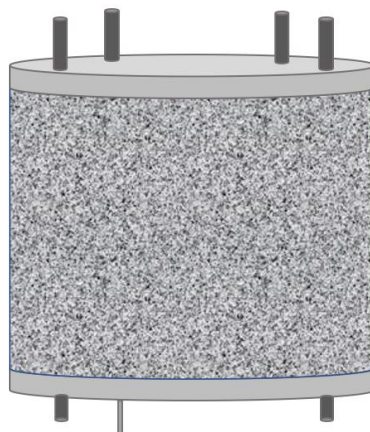


Figura 3.9. Esquema da câmara de vácuo coberta com papel de alumínio.

### 3.4 MÉTODO DE REVESTIMENTO

A composição polimérica das células desenvolvidas por MA revela-se um desafio quando se pretende garantir um bom tempo de vida útil do sensor e potenciar a sua sensibilidade. Torna-se imperativo garantir a permanência dos gases dentro da célula, bem como potenciar a transmitância da luz pelas paredes para os comprimentos de onda desejados. Uma forma de atingir este objetivo assentou no estudo de vários revestimentos que possam ter propriedades vantajosas, ao aplica-los nas paredes da célula. Neste projeto os candidatos a esse estudo são a alumina ( $Al_2O_3$ ), o acrílico  $((C_5O_2H_8)_n)$ , e o silicato de sódio ( $Na_2SiO_3$ ).

O silicato de sódio em solução aquosa é um material que ao secar tem a capacidade de deixar uma camada fina e transparente que impermeabiliza as superfícies e reduz a porosidade dos materiais [107]. Este material foi utilizado principalmente para conferir uma maior resistência à temperatura, bem como selar hermeticamente a célula.

A Figura 3.10 mostra o processo de preparação de amostras de parede da célula com revestimento de silicato de sódio. Neste processo foram impressas placas de  $1\text{ cm}^2$  com  $0.41\text{ mm}$  de espessura e revestida uma das faces com o composto, com auxílio de um pincel. Seguidamente, foi necessário evaporar a água durante 24h para que a superfície fique sem fissuras e com boa qualidade.



Figura 3.10. Processo de aplicação do silicato de sódio às amostras.

O segundo revestimento testado foi a alumina, que a literatura já demonstrou que por ser um composto estável, impede reações adversas entre o Rb e a parede da célula, bem como diminui a difusão do gás pelas paredes [19]. A deposição de alumina nas amostras foi realizada pelo processo de deposição física de vapor (PVD) por feixe de elétrons (Figura 3.11). Esta técnica baseia-se na evaporação

de um material através do bombardeamento por um feixe de elétrons, numa câmara com pressão inferior a 6 bar. Este material em estado gasoso precipita-se em estado sólido por toda a câmara, depositando-se uma camada fina do material no substrato.

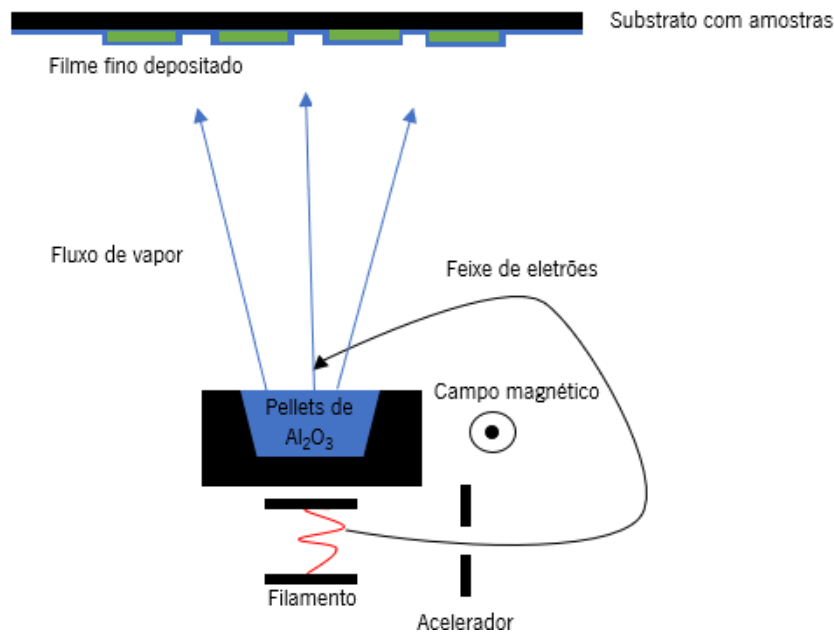


Figura 3.11. Esquema da deposição de alumina por PVD de feixe de elétrons.

O objetivo desta deposição foi principalmente promover a diminuição da porosidade da superfície da célula e selar a célula, sendo que não são conhecidas as interações químicas entre o Rb e o material que compõe a parede, sendo este *nylon* ou resina. A literatura aponta para uma deposição de cerca de 20 nm, mas neste caso como a célula apresenta mais rugosidade que o vidro optou-se por depositar uma camada entre 40 - 50 nm [19].

O último revestimento testado foi do acrílico, que devido às suas propriedades de transparência e durabilidade é usado numa larga gama de aplicações (e.g. lentes). O acrílico também tem boa compatibilidade com o tecido humano sendo atualmente utilizado no fabrico de várias lentes intraoculares [106]. Desta forma foi pertinente a utilização deste revestimento com o objetivo de melhorar a transparência e impedir a difusão do gás para o exterior da célula.

No processo de fabrico do acrílico (polimetilmetacrilato - PMMA) utiliza-se 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN) como iniciador de radicais livres para induzir a polimerização de metilmetacrilato (MMA), através da reação exposta na Figura 3.12.

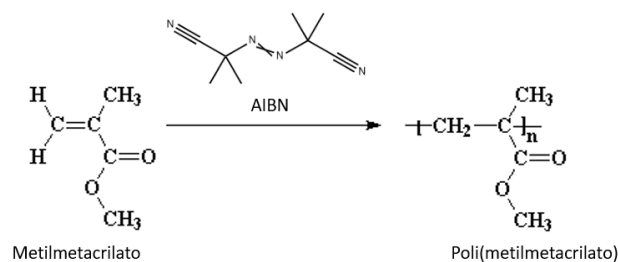


Figura 3.12. Polimerização de MMA. Adaptado de [108].

A Figura 3.13 e a Figura 3.14 mostram o processo de sintetização do PMMA, tal como a sua aplicação às amostras. Inicialmente dissolveu-se 0.07g de AIBN em 50 ml de MMA por forma a iniciar a sua pré-polimerização e aqueceu-se a solução em banho-maria a 70 °C durante 25 min. De seguida, após alguma mudança de viscosidade da solução, colocou-se a mesma no congelador para interromper o processo de polimerização que termina depois de revestidas as amostras. Após 2 horas, a solução foi retirada do congelador. Com o aumento da viscosidade da solução o risco de aprisionar gases provenientes do ar e da reação aumenta, o que pode criar bolhas e defeitos no revestimento. Dessa forma a solução foi colocada numa câmara de vácuo para remover estes gases, antes da polimerização se finalizar sobre das amostras.

Por fim, cada amostra foi revestida com uma fina camada de PMMA, com o auxílio de uma espátula, e colocada sobre uma placa de aquecimento a 70 °C durante 5 min para finalizar a polimerização do PMMA.

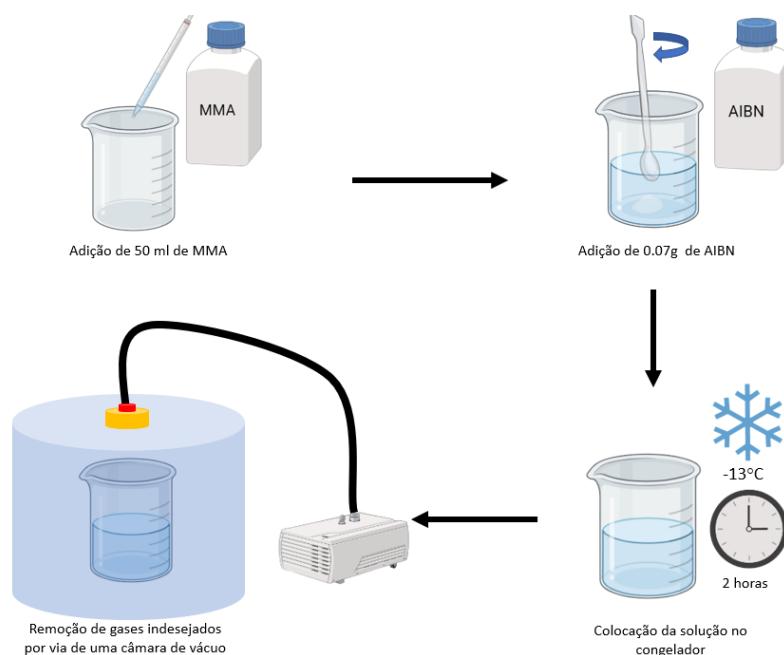


Figura 3.13. Método de preparação da solução de PMMA.





Figura 3.14. Método de aplicação do PMMA às amostras.

### 3.4.1 ESTUDO DA TRANSMITÂNCIA

Como mencionado anteriormente, um dos requerimentos da célula consiste em garantir que o comprimento de onda de operação do sensor, 795 nm, tem a capacidade de atravessar as paredes da célula. Desta forma utilizou-se uma montagem experimental com um espectrofotômetro, de modo a caracterizar os materiais e revestimentos utilizados, relativamente às suas propriedades óticas, mais concretamente à transmitância. A Figura 3.15 mostra a montagem experimental utilizada na medição da transmitância das amostras. Nesta montagem, uma fonte de luz emite um feixe luminoso que é filtrado num monocromador consoante o comprimento de onda desejado. Este componente da montagem é responsável por definir a amostragem ao abrir e fechar a lente à saída do mesmo. De seguida, o feixe resultante passa por uma fibra ótica até à amostra de teste, onde será atenuado à passagem e cuja intensidade de saída será medida sobre a forma de um valor de corrente no fotodetetor.

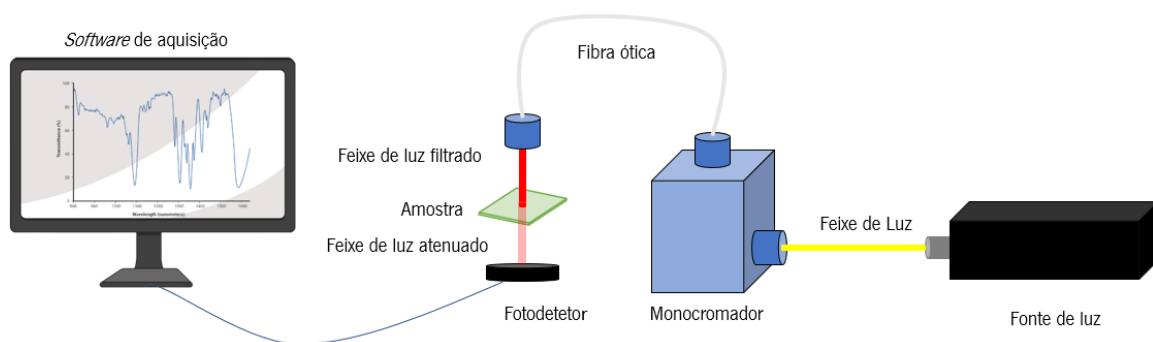


Figura 3.15. Montagem experimental de espectrometria.

No que toca às condições de teste, foi necessário criar estruturas capazes de simular a passagem da luz por uma ou duas paredes como podem ser observadas na Figura 3.16 a) e b). A atenuação do feixe luminoso à passagem por uma parede permite obter dados simples sobre as características do

material e dos revestimentos enquanto a passagem por duas paredes simula o caminho percorrido pelo feixe numa célula de vapor em funcionamento.

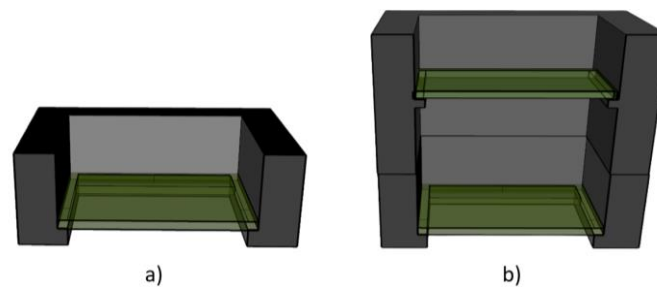


Figura 3.16. Estrutura de suporte para o estudo de transmitância: a) teste com uma parede; b) teste com duas paredes.

Na preparação das amostras foram realizadas impressões de placas de 1 cm<sup>2</sup> com 0,41 mm de espessura e *nylon* e de resina, revestidas com os diferentes revestimentos abordados anteriormente, como pode ser visualizado na Figura 3.17. O silicato de sódio foi apenas utilizado numa instância inicial e, por razões que serão desenvolvidas no capítulo seguinte, não fez parte das permutações com alumina e acrílico. Outro fator relevante na montagem e na preparação das amostras corresponde ao cuidado a ter com a posição relativa da alumina na camada visto que para servir o seu propósito, esta tem que se encontrar na parte interior da parede da célula.

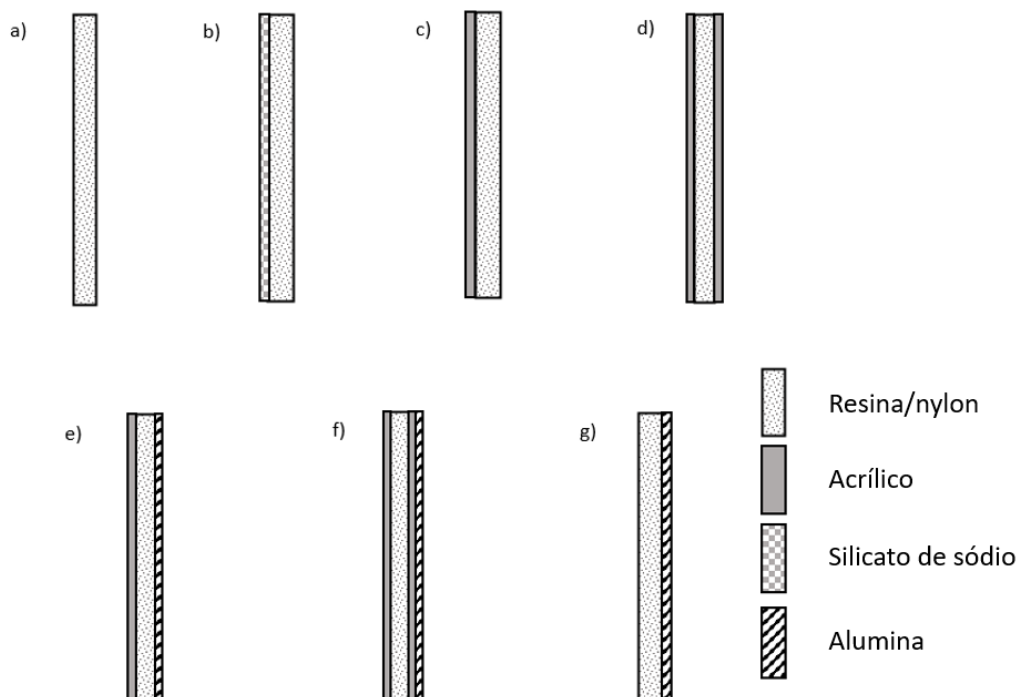


Figura 3.17. Diferentes variantes das amostras revestidas com os vários revestimentos: a) resina/ *nylon*; b) resina/ *nylon* – silicato de sódio; c) resina – acrílico; d) acrílico – resina – acrílico; e) acrílico – resina – alumina; f) acrílico – resina – acrílico – alumina; g) resina – alumina.

### 3.4.2 ESTUDO DA POLARIZAÇÃO

A combinação de forças elétricas e magnéticas que percorrem o espaço é conhecida como radiação eletromagnética. Esta radiação é composta por variações do seu campo magnético e elétrico que são perpendiculares entre si, com uma direção de deslocamento perpendicular a ambos, como é possível ver na Figura 3.18 [109].

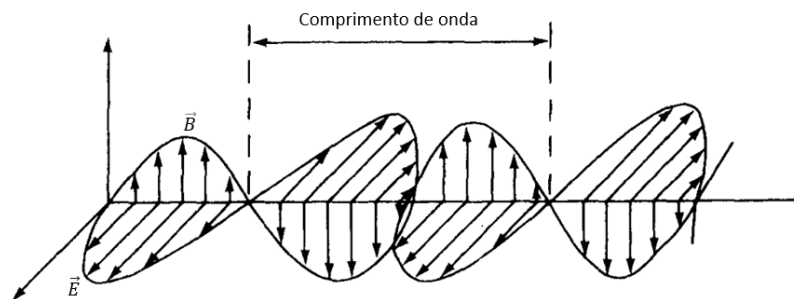


Figura 3.18. Onda eletromagnética. Adaptado de [110].

Cada fóton num feixe de luz pode ser caracterizado por estes dois componentes, no entanto a radiação que ocorre no universo é composta por vários fótons a vibrar em variados planos. A esta radiação dá-se o nome de luz não polarizada. A luz polarizada corresponde a um feixe de luz que foi manipulado para que os seus planos de vibração estejam circunscritos a uma orientação definida. Os três tipos de polarização são a polarização linear, onde o campo elétrico está confinado a um único plano; a polarização elíptica, em que o campo elétrico propaga-se ao longo de uma trajetória elíptica e os dois componentes do campo elétrico não têm a mesma amplitude e diferença de fase; e finalmente a polarização circular onde, as duas componentes do campo elétrico têm amplitudes idênticas, mas a diferença de fase é  $\frac{\pi}{2}$ , neste caso o campo elétrico propaga-se num movimento circular. Na Figura 3.19 estão representados os três tipos de polarização da luz [111].

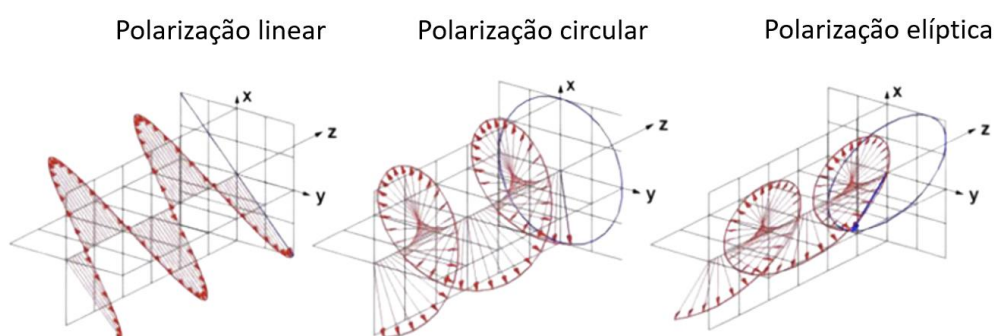


Figura 3.19. Tipos de polarização da luz. Adaptado de [112].

Como referido em anteriormente, a operacionalização da célula necessita de garantir que luz polarizada de 795 nm não despolariza à passagem pelas paredes da célula. Por forma a estabelecer resultados preliminares de despolarização de luz utilizou-se o princípio demonstrado na Figura 3.20, onde dois polarizadores lineares dispostos paralelamente com rotação de  $90^\circ$  impedem a passagem de luz.

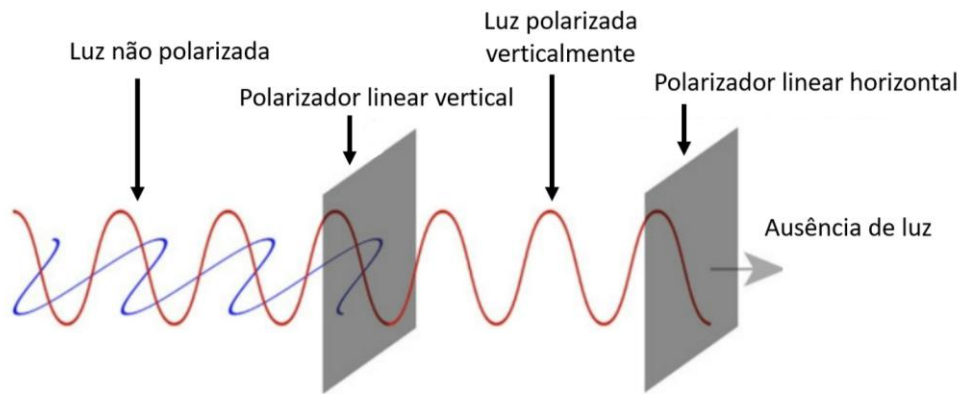


Figura 3.20. Efeito de dois polarizadores lineares na intensidade da luz. Adaptado[113].

Neste tipo de montagem a amostra foi colocada entre os dois polarizadores e o teste foi executado utilizando a disposição demonstrada anteriormente na Figura 3.15 adaptando as estruturas de suporte, como é possível observar na Figura 3.21.

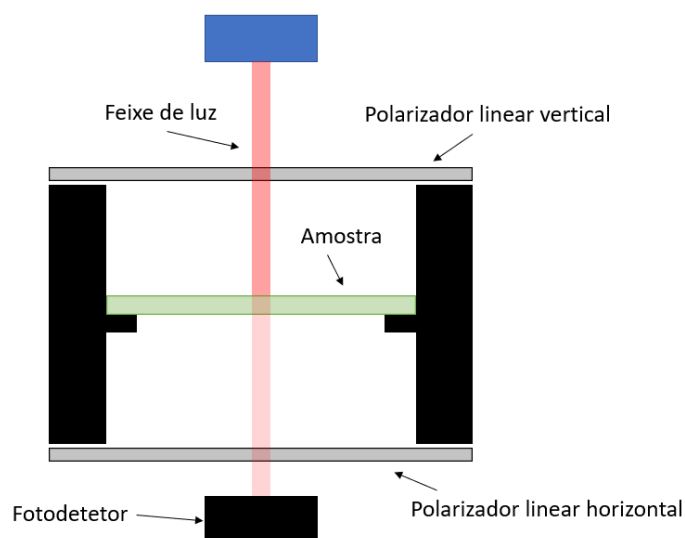


Figura 3.21. Adaptação da montagem da Figura 3-16 a) para avaliação da despolarização.

A magnitude da despolarização causada pela amostra foi avaliada consoante a intensidade da luz à saída da montagem. No capítulo seguinte é explicado em detalhe o significado dos dados recolhidos bem como o seu tratamento gráfico.

### 3.5 ESTUDO DA ESTANQUICIDADE DA CÉLULA

O último critério de qualidade da célula de vapor corresponde à sua habilidade de manter o vapor confinado, bem como impedir a entrada de gases do ambiente para o seu interior. Os polímeros, e consequentemente as estruturas que com eles são contruídas, têm elevada porosidade, portanto antes de determinar a velocidade de difusão do gás pelas paredes da célula é necessário garantir que não ocorrem fugas quando aplicada pressão positiva dentro da mesma. A avaliação deste parâmetro foi realizado com recurso a uma seringa com ar, cuja ponta se encontrava dentro da célula e vedada do exterior. Durante a pressão do êmbolo da seringa, a célula encontra-se de baixo de água, tornando visível a fuga de gás sobre a forma de bolhas. Este procedimento é demonstrado pelo esquema da Figura 3.22.

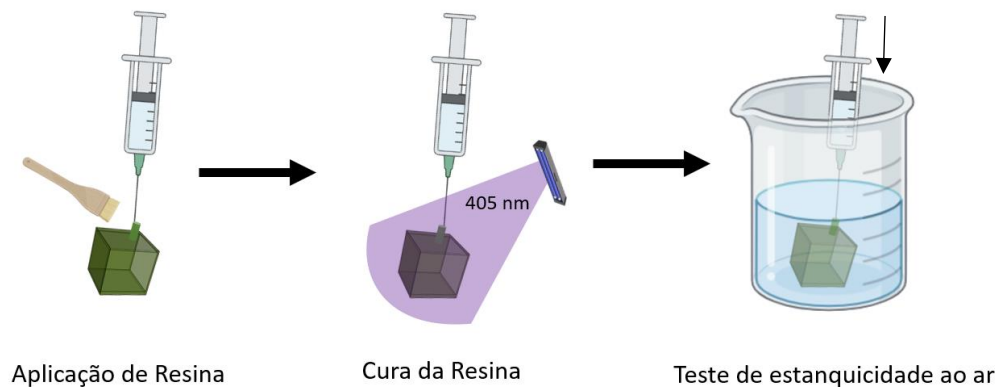


Figura 3.22. Método utilizado nos testes de estanquicidade.

# 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 4.1 OTIMIZAÇÃO DOS PROCESSOS DE IMPRESSÃO

A correta utilização dos materiais selecionados depende da agilização de técnicas e parâmetros de impressão que potenciem a máxima qualidade superficial das peças. Cada material apresenta desafios específicos relacionados com as suas características físicas e químicas e do processo de impressão empregue. Este processo de otimização está assente na execução de várias iterações das peças pretendidas, modificando o seu *design* e parâmetros de impressão, como a temperatura de extrusão, temperatura da cama de impressão, velocidade de impressão, taxa de fluxo da extrusora entre outras.

### 4.1.1 NYLON

O principal desafio da impressão em *nylon* em FDM está relacionado com a transparência. Nas primeiras iterações testadas as células obtidas tinham má qualidade superficial e apresentavam um grau muito baixo de transparência, como se pode ver na Figura 4.1 a).

Para obter uma célula com qualidade aceitável foi preciso compreender a interferência da humidade ambiente no filamento de *nylon*, bem como modificar parâmetros, que ao longo das iterações se revelaram pertinentes. Este filamento tem uma propensão muito grande para absorver humidade, pelo que foi necessário submeter o filamento a uma temperatura de 100 °C por cerca de 4 horas, por forma a garantir a completa remoção da água do seu interior.

A Figura 4.1 b) mostra uma célula otimizada quanto às suas condições e parâmetros de impressão. Estudou-se os efeitos principalmente da velocidade de impressão e da temperatura de extrusão, tendo sido selecionados os valores ótimos de 30 mm/s e 235 °C, respetivamente.

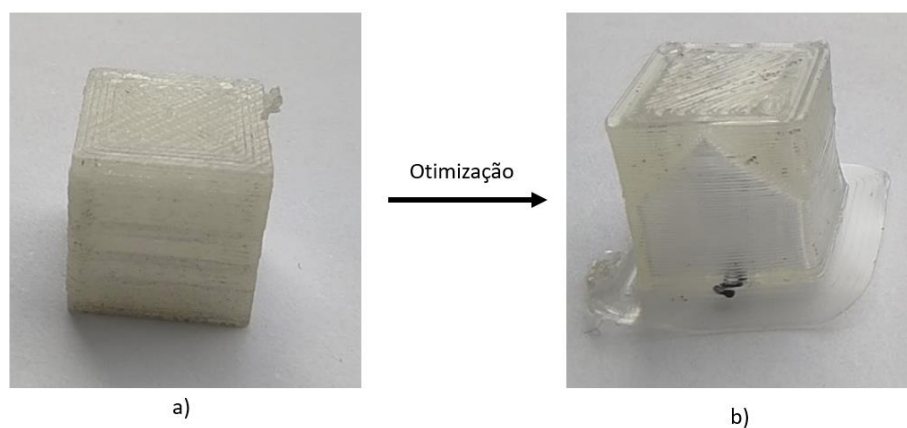


Figura 4.1. Resultado da otimização dos parâmetros de impressão do *nylon*. a) célula não otimizada; b) célula otimizada.

Os *designs* associados à impressão em nylon sofreram alterações de forma a solucionar principalmente a problemática associada à execução de partes que se encontrem em suspensão, como é o caso da face superior da célula. A Figura 4.2 demonstra o resultado de uma das iterações, onde claramente a face superior se encontra repleta de defeitos, inutilizando a célula. Uma possível solução passaria pela utilização de suportes e colocação da célula numa pequena inclinação durante a impressão, como se pode ver na Figura 4.3.



Figura 4.2. Falhas na face superior da célula.

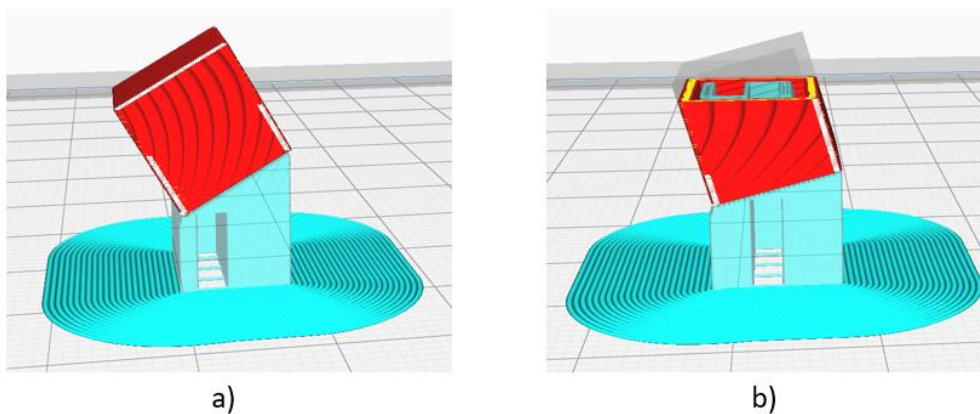


Figura 4.3. Utilização de suportes e colocação da célula numa pequena inclinação durante a impressão para melhorar os defeitos da face superior da célula: a) vista geral; b) vista em corte dos suportes interiores.

Apesar de solucionar o problema, os pontos de fixação dos suportes comprometeram a qualidade superficial da face inferior da célula, uma vez que a face inferior deixou de estar em contacto direto com a cama de impressão. O contacto direto com a cama de impressão garantiu uma boa transparência das primeiras camadas impressas (face inferior da célula), como observado na Figura 4.4.



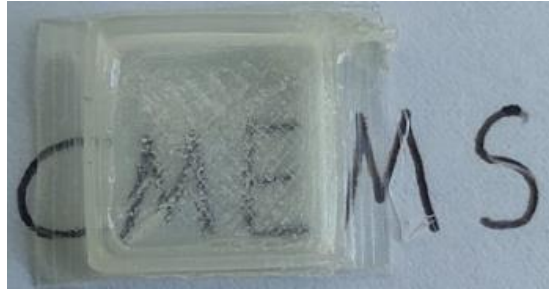
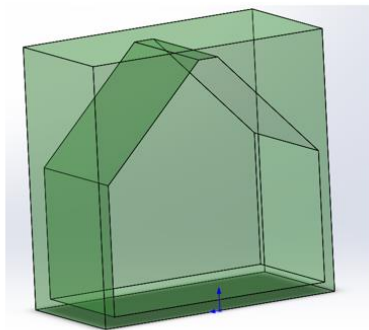
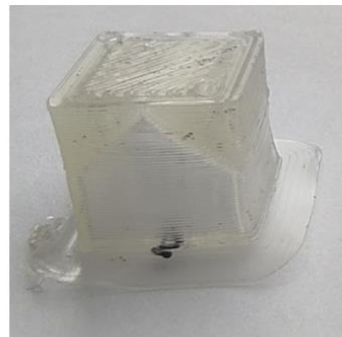


Figura 4.4. Qualidade superficial da face inferior da célula quando impressa diretamente sobre a cama de impressão.

Outra opção explorada consistiu na utilização do *design* apresentado na Figura 4.5, onde a face superior da célula foi construída em formato piramidal. Com esta solução a área do caminho ótico foi reduzida, mas garantiu uma estreita banda com 0.40 mm de espessura no vértice da pirâmide, por onde o feixe de luz pode atravessar.



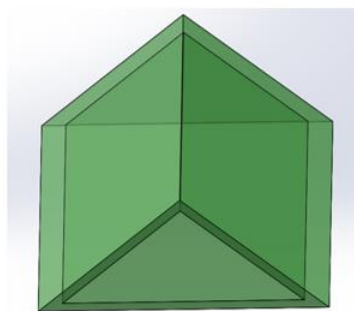
a)



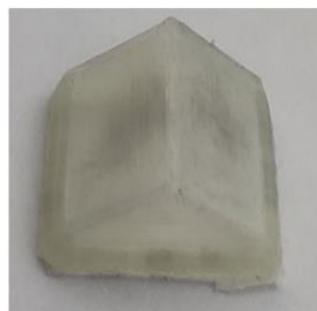
b)

Figura 4.5. Célula com a face superior em formato piramidal: a) modelo 3D; b) célula impressa.

Numa iteração mais otimizada deste paradigma, a face superior da célula tornou-se totalmente piramidal (Figura 4.6), poupando material e garantindo uma espessura de 0,40 mm por toda a face superior da célula.



a)



b)

Figura 4.6. Célula impressa sob a forma de uma pirâmide: a) modelo 3D; b) célula impressa.

Este *design*, onde se pretendeu a construção da célula numa única peça, teve de ser abandonado. A inserção da solução de  $\text{RbN}_3$  no interior da célula teria de ser executada através de algum orifício na parede que precisaria de ser selado posteriormente. A realização deste processo estaria dependente da criação de uma estrutura de microfluidica, que para além de ser difícil de construir pelos métodos de MA empregues neste projeto, é também consideravelmente mais trabalhoso que a alternativa. Esta alternativa consistiu em contruir a célula em dois módulos, como já foi referido no capítulo anterior, pipetar a solução de  $\text{RbN}_3$  para o seu interior e selar com resina.

No caso das células impressas por FDM, a junção dos dois módulos e a consequente selagem da célula teria de ser feita através da fusão de material na interfaces das duas peças o que é bastante complicado de executar numa câmara de vácuo. Desta forma a selagem com resina passou a ser considerada como o método mais exequível.

#### 4.1.2 TPU

A grande vantagem do TPU está relacionada com a capacidade de produção de peças altamente flexíveis que podem servir de suporte a uma malha de células de vapor. Contudo, esta flexibilidade acarretou um desafio no que toca ao controlo dos parâmetros de impressão, visto que as peças produzidas tem uma alta probabilidade de falhar devido à viscosidade do material fundido e as consecutivas expansões e contrações da peça durante o processo de impressão. A Figura 4.7 mostra uma falha típica de impressões com TPU onde a quantidade de material extrudido é inferior ao necessário para dar coesão à peça.



Figura 4.7. Exemplo de uma impressão falhada com TPU.

No que toca a considerações de *design* o principal critério foi o de criar suporte para as células ao mesmo tempo que se criam orifícios para servir de caminho ótico. Quer no caso das células de resina bem como as células de *nylon* a estrutura base consiste na que está representada na Figura 4.8. Esta estrutura correspondeu a um paralelepípedo onde as células se encontravam dispostas de forma matricial. As iterações técnicas que permitiram obter esta estrutura passaram principalmente por ajustar a temperatura da cama de impressão e a velocidade de impressão, que tomaram os valores ótimos de 70 °C e 20 mm/s, respetivamente.

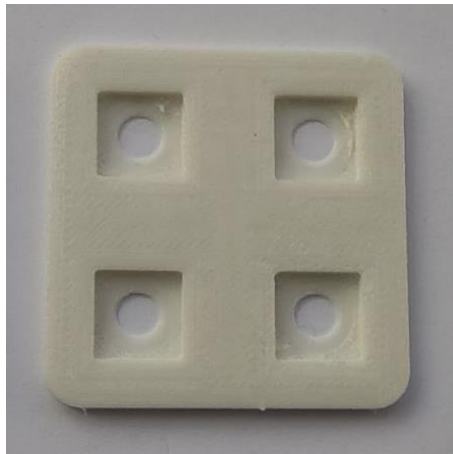


Figura 4.8: Impressão da estrutura de suporte das células de vapor.

A união das células de resina à estrutura em TPU foi realizada utilizando resina líquida e posterior irradiação com UV, promovendo assim a adesão dos dois materiais como observado na Figura 4.9.

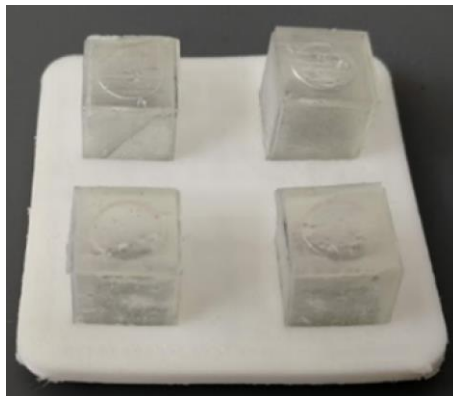


Figura 4.9. Disposição das células de resina na estrutura de suporte em TPU.

Relativamente às células em *nylon*, como se tratou do mesmo processo de impressão que o TPU, foi possível explorar a criação das células e da estrutura de suporte simultaneamente na mesma impressão, onde a adesão dos dois materiais acontece durante a impressão (Figura 4.10).

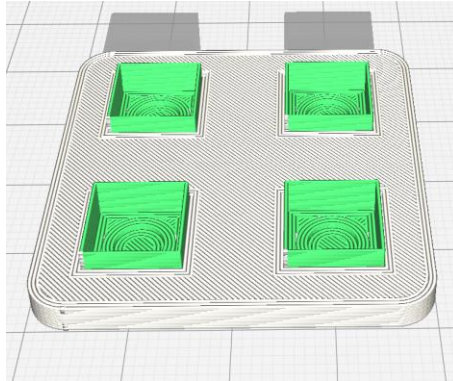


Figura 4.10. Representação do complexo TPU/*nylon* (branco/verde) num *slicer 3D*.

A Figura 4.11 mostra as várias iterações de modelos utilizados para promover a adesão entre o TPU e o *nylon*. Nestas iterações procurou-se sempre estabelecer um equilíbrio entre a maximização da área de contacto entre os dois materiais, a minimização das trocas de material na mesma camada e flexibilidade do complexo TPU-*nylon*. Na Figura 4.11 a) existem trocas de material na mesma camada até perfazer a espessura da matriz em TPU. Em contraste com a Figura 4.11 b), onde o *nylon* foi impresso no caminho ótico e após a impressão do TPU estar finalizada. Com a diminuição da área de contacto entre o *nylon* e TPU entre estas duas iterações foi necessário compensar com o aumento da espessura de algumas seções da célula, para promover a sua adesão à estrutura.

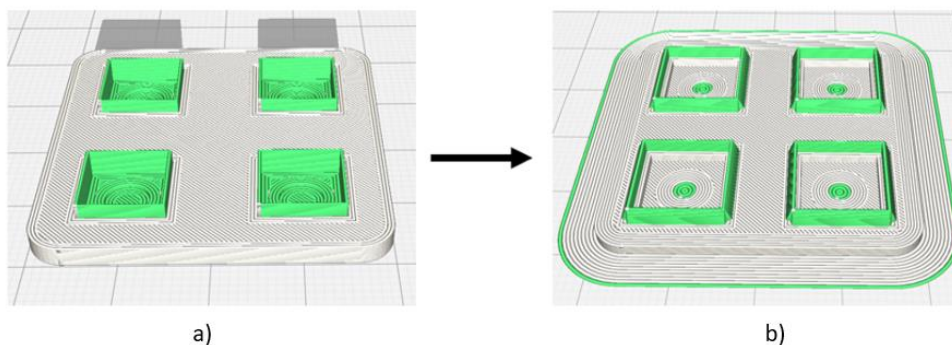


Figura 4.11. Diferentes modelos do complexo TPU/*nylon*: a) primeira iteração; b) iteração final.

### 4.1.3 RESINA

A resina foi um material muito mais fácil de trabalhar do que os dois abordados anteriormente, devido principalmente à maior sofisticação do equipamento utilizado. Inicialmente produziu-se células numa única peça, como visualizado na Figura 4.12, no entanto a quantidade de resina líquida que permanecia no seu interior revelou-se de difícil extração, mesmo com a existência de um pequeno orifício na sua base.

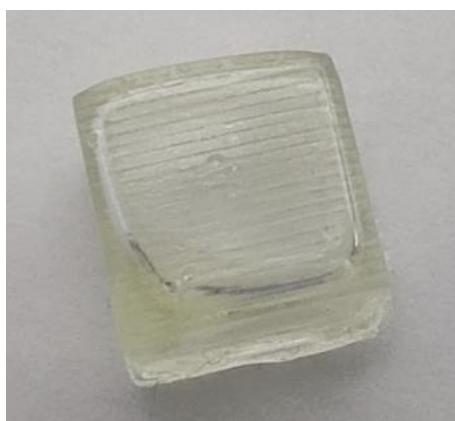


Figura 4.12. Célula de resina com líquido residual no interior.

Mais uma vez foi necessário recorrer a uma abordagem em dois módulos, utilizando-se o *design* apresentado na Figura 4.13. Este *design* da célula permite um equilíbrio da área de contato entre a tampa e o recipiente e a facilidade de remoção de restos de resina líquida do seu interior.

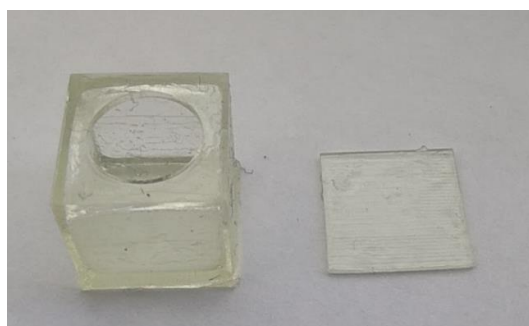


Figura 4.13. Célula de resina modular: recipiente (esquerda) e tampa (direita).

A escolha da disposição do recipiente na plataforma de impressão deveu-se principalmente à qualidade superficial elevada da face inferior da célula quando esta se encontrava em contacto direto

com a plataforma. A impressão desta peça com suportes resultou numa qualidade superficial pior da face inferior da célula, como observado na Figura 4.14.



Figura 4.14. Influência da utilização de suportes na qualidade superficial da face inferior da célula: sem suportes (esquerda); com suportes (direita).

Mesmo depois destas otimizações de disposição e *design*, ainda se verificou a existência de resina líquida dentro da peça pelo que antes de ser utilizada para algum fim, esta necessitou ser limpa com auxílio a uma micropipeta. A limpeza das peças de resina impressas é normalmente realizada utilizando álcool isopropílico (IPA) que ao reagir com a resina cria um precipitado que pode ser removido. No entanto, no caso das peças produzidas o precipitado aderiu às paredes e a remoção da camada superficial de resina provocou o aumento da opacidade das paredes o que diminui a transparência. Este fenómeno pode ser visualizado na Figura 4.15.

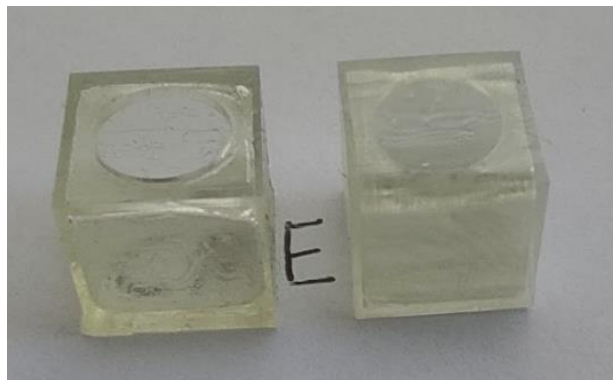


Figura 4.15. Influência da utilização de IPA na limpeza das células: limpeza sem IPA (esquerda) e com IPA (direita).

Todas as peças produzidas por impressão de resina passaram por um processo de pós-processamento de cura a 405 nm para solidificar qualquer resina que ainda esteja mal polimerizada. Esta foi uma das razões pela qual as células tiveram de ser limpas para evitar a criação de espessuras

de parede irregulares. A Figura 4.16 demonstra que o processo de pós-cura também provocou o aparecimento de uma coloração amarela que se desvaneceu em menos de 24 horas, mas que pode ser removida mais rapidamente com auxílio de uma fonte de calor. Esta coloração esta relacionada com a interação da resina com a radiação UV e a intensidade da coloração está relacionada proporcionalmente com o tempo de exposição.

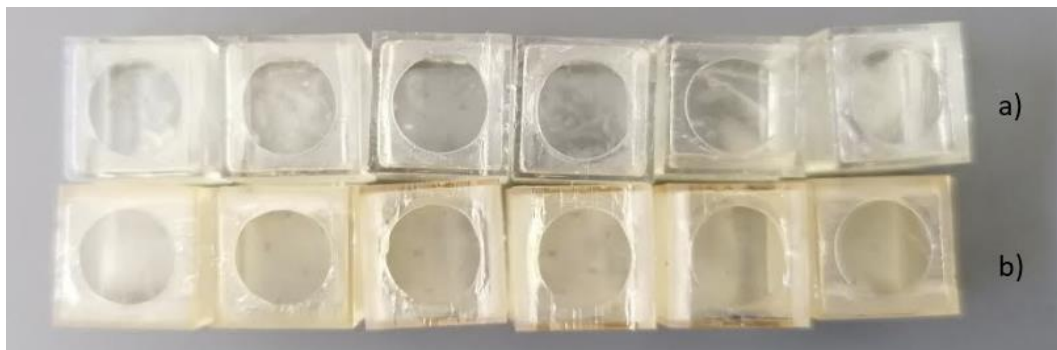


Figura 4.16. Efeito do processo de pós-processamento de cura na coloração das células: a) células não curadas; b) células curadas.

## 4.2 ESTUDO DA TRANSMITÂNCIA

A relevância da realização de um estudo de transmitância assenta na necessidade de obter dados relativos às propriedades óticas dos materiais e revestimentos escolhidos, por forma a efetuar a sua triagem e discernir que combinação propicia uma melhor passagem da radiação com os comprimentos de onda pretendidos. Neste caso para testar quer a transmitância a 254 nm quer a 795 nm seria necessário duas montagens com fontes de luz e fibras óticas com gamas de operação distintas.

No âmbito deste projeto revelou-se mais pertinente apenas o estudo minucioso da transmitância a 795 nm visto que corresponde ao comprimento de onda de operacionalização da célula de vapor. O desconhecimento da transmitância a 254 nm (comprimento de onda de luz de ativação do rúbido) não foi um fator limitativo para a execução do projeto, uma vez que mesmo que esta propriedade seja reduzida nos materiais escolhidos, tal só resultaria num aumento do tempo de exposição da célula a este comprimento de onda. Em contrapartida uma baixa transmitância nos 795 nm provocaria uma diminuição da sensibilidade do sensor.

Para os testes de transmitância foram preparadas para cada condição de material/revestimento 3 amostras com a geometria descrita no capítulo anterior. Cada amostra foi medida três vezes para comprimentos de onda de luz entre os 350 e os 800 nm com intervalos de 2 nm. O valor da transmitância de cada condição é apresentada como a média das 3 amostras.

#### 4.2.1 NYLONVS. RESINA

A primeira etapa da triagem consistiu em avaliar qual dos materiais candidatos, *nylon* e resina, melhor se adequava à aplicação desejada. A Figura 4.17 mostra a transmitância em função do comprimento de onda de luz incidente para o *nylon* e resina aquando da passagem do feixe de luz por uma ou duas amostras espaçada entre si, por forma a simular a distância das paredes de uma célula. A 795 nm, o *nylon* apresenta uma transmitância de 77.6% para uma parede e 17.2% para duas paredes enquanto a resina apresenta uma transmitância de 93.9% para uma parede e 71.1% para duas paredes. Ambos os materiais apresentam uma boa transmitância quando se efetua a passagem do feixe de luz por uma parede, contudo a queda de transmitância é muito mais acentuada no *nylon* do que na resina quando o feixe de luz atravessa duas paredes. Esta diferença pode estar relacionada com a fraca qualidade da superfície em impressões com *nylon* que conseqüente aumenta os fenómenos de absorção, difração e refração da luz, impedindo a passagem ininterrupta do feixe de luz por duas paredes do mesmo material. A diferença de transmitância entre os dois materiais é tao distinta que não pode ser atribuída a erros de impressão e de montagem. A resina, em contrapartida, tem um acabamento superficial de melhor qualidade e apesar da diminuição de transmitância à passagem por duas paredes, esta ainda consegue ter valores razoáveis. A validação do que corresponde a um valor de transmitância razoável teria de ser executado já com o sensor em funcionamento e com obtenção de sinal que não foi possível realizar neste projeto.

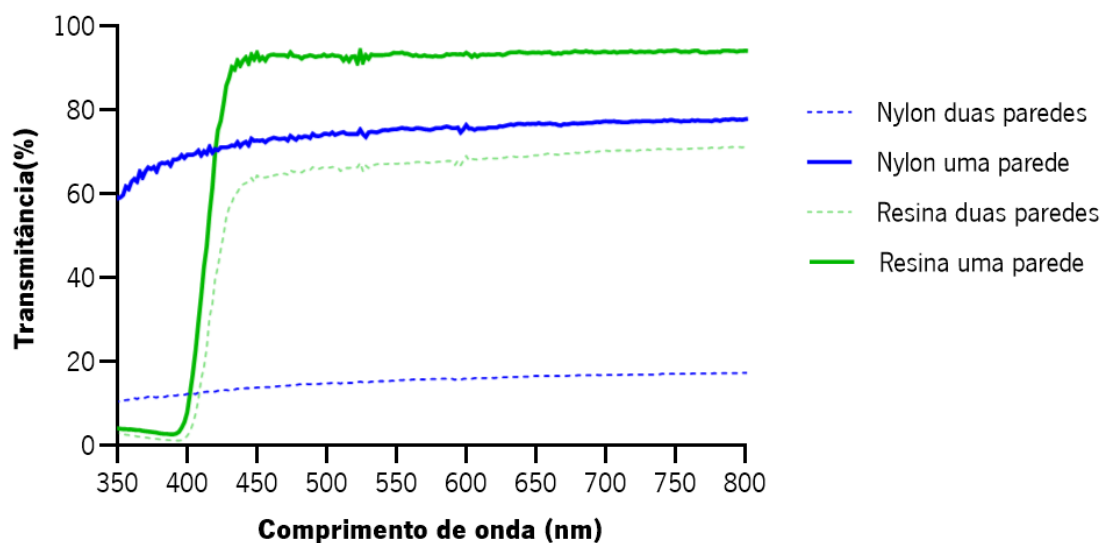


Figura 4.17. Transmitância em função do comprimento de onda de luz para uma ou duas paredes de *nylon* ou resina.



## 4.2.2 EFEITO DOS REVESTIMENTOS NA TRANSMITÂNCIA

Após a seleção da resina como material que iria constituir a célula de vapor final, o passo seguinte correspondeu à elaboração de testes por forma a discernir que revestimentos se revelariam pertinentes de utilizar, por forma a potenciar a transmitância do material a possivelmente diminuir a sua porosidade.

Foram elaboradas combinações dos revestimentos de silicato de sódio, alumina e acrílico de acordo com a Figura 3.17.

### 4.2.2.1 SILICATO DE SÓDIO

A Figura 4.18 apresenta a transmitância em função do comprimento de onda de luz para a resina revestida com Silicato de sódio (variante b)) da Figura 3.17 aquando da passagem do feixe de luz por uma ou duas paredes e a sua comparação com as mesmas condições para resina não revestida (variante a)) da Figura 3.17. Este gráfico demonstra claramente que, para todos os comprimentos de onda estudados, a transmitância é maior quando o feixe de luz passa por apenas uma parede. Esse fenómeno é coerente com o esperado, pois a passagem por duas paredes acarreta a ocorrência de mais fenómenos óticos que comprometem a intensidade e a direção do feixe de luz. Para o valor de comprimento de onda de 795 nm, a resina não revestida tem uma transmitância de 93,9% quando o feixe de luz passa por uma parede e 71,1% quando passa por duas paredes. Os valores de transmitância para os testes com revestimento de Silicato de sódio são 91% e 63,7% quando o feixe de luz passa respetivamente por uma ou duas paredes. A diminuição da transmitância que ocorre ao revestir com Silicato de sódio pode significar que, apesar de aumentar a transparência da célula, a espessura e a transmitância da camada de revestimento podem aumentar a existência de fenómenos óticos indesejados. Porém, a diminuição ocorrida não é drástica e ainda é possível perspetivar este revestimento com a finalidade de selar a célula.

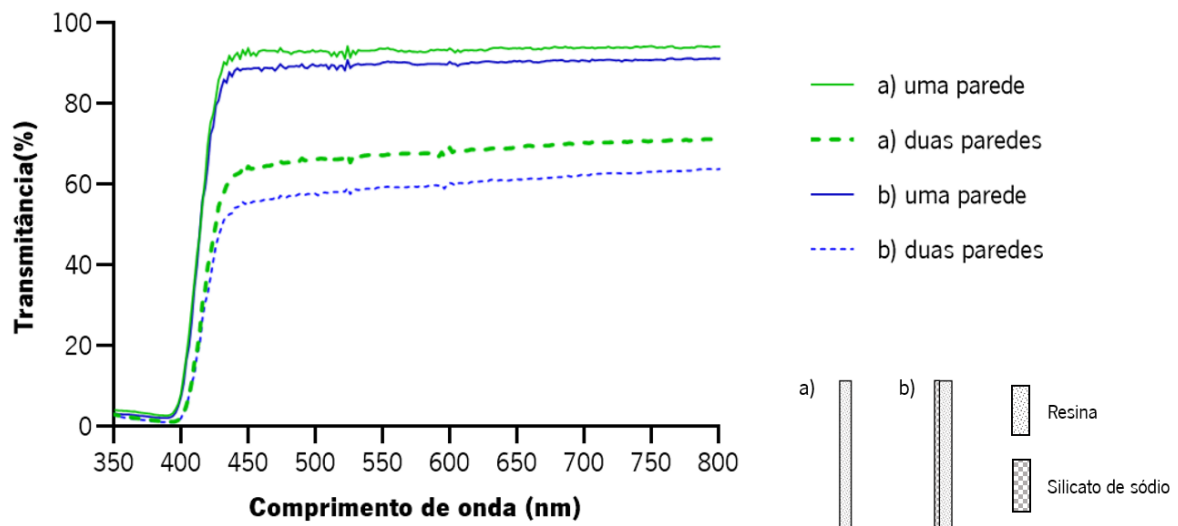


Figura 4.18. Transmissão da resina quando da passagem do feixe de luz por uma ou duas paredes das variantes a) e b).

Depois de obtidos estes resultados seria de esperar que este revestimento fosse permutado com acrílico e alumina, para obter todas as possibilidades de estudo e realizar uma comparação mais completa. No entanto isso não se verificou visto que o silicato de sódio e o acrílico são dois materiais com o mesmo propósito de selar e melhorar transmitância. Utilizar simultaneamente os dois materiais só iria aumentar a espessura da parede e provocar o efeito contrário. Seguindo este raciocínio, fazia sentido testar apenas revestimentos de Silicato de sódio com alumina, no entanto a camada de Silicato de sódio aplicada às amostras tronou-se branca e quebradiça passada cerca de uma semana da sua aplicação (Figura 4.19). Seria necessário encontrar uma forma de impedir este fenómeno, para ponderar a sua utilização no futuro.



Figura 4.19. Resultado da aplicação prolongada do revestimento de silicato de sódio.

#### 4.2.2.2 ACRÍLICO E ALUMINA

Além do Silicato de sódio foram também estudados o acrílico e a alumina como revestimentos bem como a combinação ótima destes dois materiais.

A Figura 4.20 consiste na representação gráfica da relação entre o comprimento de onda do feixe de luz incidente e a transmitância da resina revestida com acrílico de acordo com as variante c) e d), aquando da passagem do feixe de luz por uma parede e a comparação com resina não revestida (variante a), nas mesmas condições. É de notar que na variante c) o feixe de luz atravessa primeiro a camada de acrílico e só posteriormente a resina. Para 795 nm, a transmitância foi de 88.6% para a amostra c), de 88.1% para a amostra a) e de 86.5% para a amostra d).

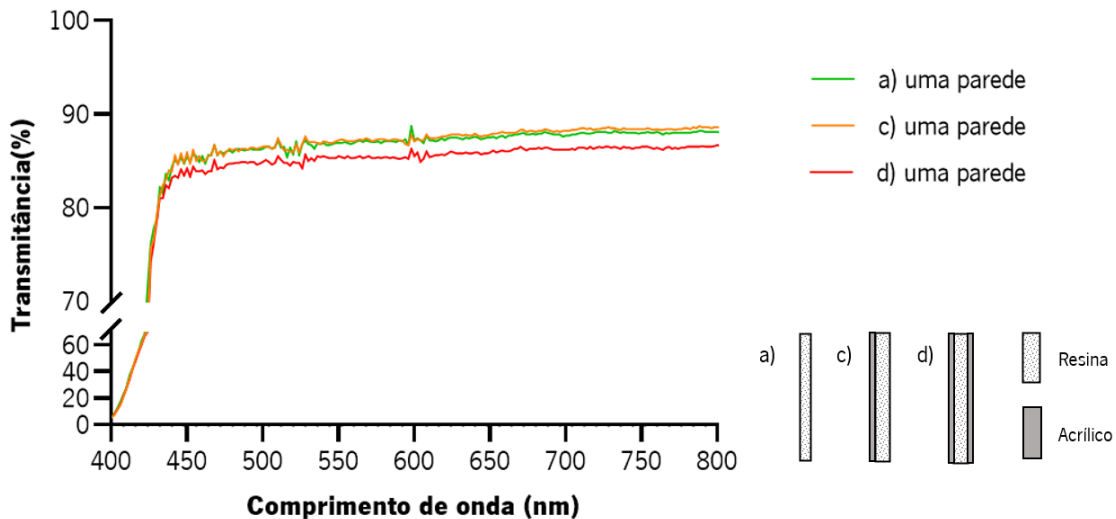


Figura 4.20. Transmitância da resina aquando da passagem do feixe por uma parede das variantes a), c) e d).

Quando se trata de analisar este caso, onde o feixe apenas atravessa uma parede, torna-se claro a influência da espessura total da amostra na transmitância, visto que a amostra d), por conter dois revestimentos de acrílico, tem um pior desempenho comparativamente com as amostras a) e c). A amostra c), contendo apenas um revestimento de acrílico, consegue melhorar ligeiramente a transmitância, devido ao facto de preencher irregularidades da superfície da resina, o que diminui a dispersão da luz apesar do aumento da espessura.

Esta interferência clara da espessura da amostra na transmitância não foi reproduzível quando se fez o mesmo estudo com a passagem do feixe em duas paredes, visto que se tornou possível variar a sequência das interfaces atravessadas pelo feixe. Desta vez foi necessário criar duas alternativas de conformação para a amostra c) como descrito na Figura 4.21. Nesta figura é possível observar a relação entre o comprimento de onda do feixe de luz incidente e a transmitância da resina revestida com acrílico de acordo com a variante c), c') e d) aquando da passagem do feixe por duas paredes e a comparação com resina não revestida (variante a), nas mesmas condições. Para 795 nm, a transmitância foi de

70.0% para a amostra c)', de 69.6% para a amostra d), de 49.7% para a amostra a) e de 40.1% para a amostra c).

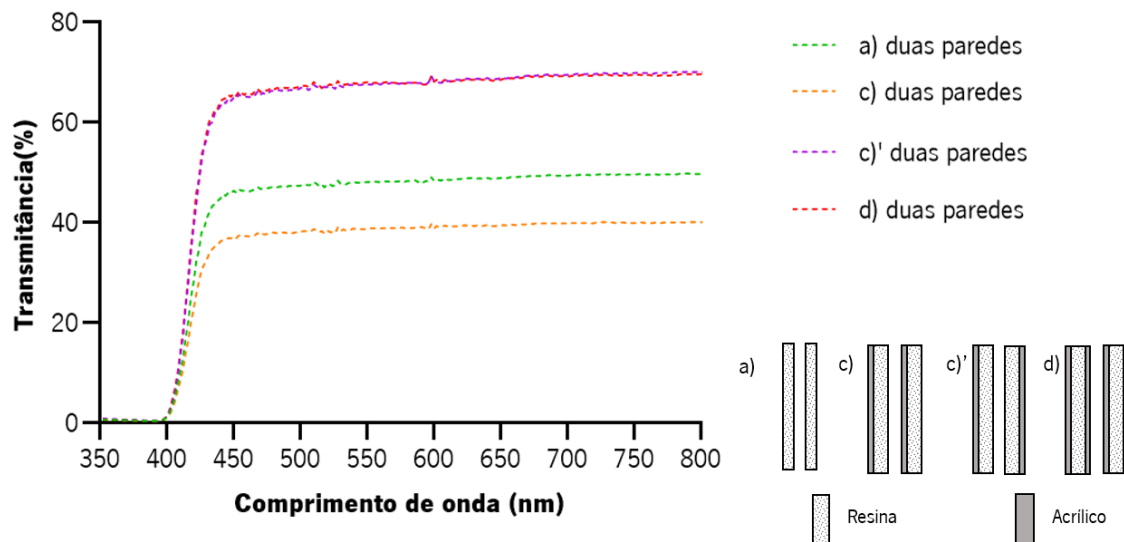


Figura 4.21. Transmissão da resina quando da passagem do feixe de luz por duas paredes das variantes a), c), c)' e d).

Tendo em conta os resultados da Figura 4.18 era expectável uma redução da transmissão para duas paredes de material, causada pelo aumento de material atravessado e da dispersão de luz que ocorre entre as paredes. Observa-se uma inversão na ordem da transmissão das amostras visto que na Figura 4.21 a  $T_d > T_a > T_c$  enquanto na Figura 4.20 a  $T_c > T_a > T_d$ .

Na análise dos gráficos deste projeto é preciso ter presente que a variação da transmissão entre os testes com uma e duas paredes está dependente do peso das diferentes contribuições que o revestimento pode causar, ou seja, a melhoria da qualidade superficial e/ou aumento de material da amostra.

As mudanças de posição relativa entre  $T_c$  e  $T_d$  podem estar relacionadas com estas diferentes contribuições. Na Figura 4.20 a contribuição predominante foi a do aumento da espessura de material e por isso é que  $T_d < T_c$ , visto que a diminuição de dispersão de luz, causada pela existência de mais uma camada de acrílico em d), não foi superior à absorção causada pela mesma.

Na Figura 4.21 a dispersão de luz é maior em c) na primeira parede, diminuído bastante a intensidade luminosa que chega ao fotodetector, já a amostra d) ao melhorar a qualidade superficial, quer interna quer externa, a dispersão de luz na duas paredes é mais reduzida que c) e que a), apesar de uma maior espessura.

A transmitância da amostra c)' revela-se bastante interessante ao apresentar valores semelhantes à amostra d) e radicalmente diferentes da amostra c) que corresponde à mesma composição de materiais. A mudança da ordem das interfaces entre as duas amostras provoca este efeito, favorecendo a melhoria da qualidade superficial causada pelo revestimento de acrílico apenas nas partes externas da parede.

Após verificar a influência do revestimento de resina com acrílico, estudou-se os efeitos da aplicação de um filme de alumina na parte interna da amostra. A Figura 4.22 apresenta a relação entre o comprimento de onda do feixe de luz incidente e a transmitância da resina revestida com alumina aquando da passagem do feixe por uma ou duas paredes e a sua comparação com as mesmas condições para resina não revestida. É possível verificar que os valores de transmitância a 795 nm, para as amostras com alumina são de 92.1% e 64.5% para a passagem por uma ou duas paredes respetivamente, já para a resina não revestida os resultados são idênticos aos observados na Figura 4.20 e na Figura 4.21.

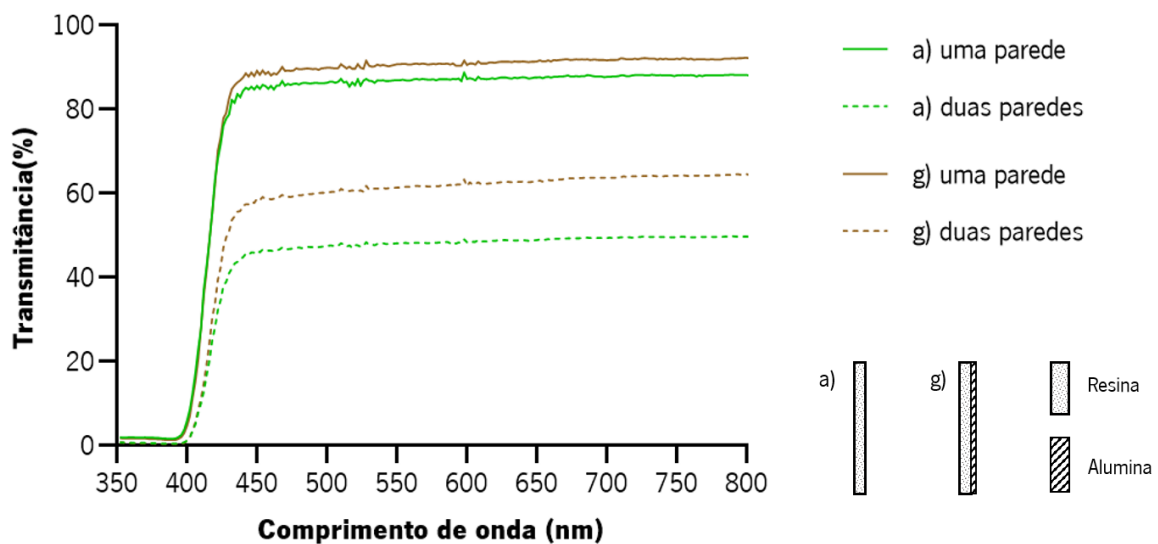


Figura 4.22: Transmitância da resina aquando da passagem do feixe de luz por uma ou duas paredes nas variantes a) e g).

Nas duas variantes de teste a alumina melhora o desempenho da resina, resultado da melhoria da qualidade superficial da parede onde está depositada.

O último passo consistiu em analisar a influência da combinação de alumina e acrílico. A Figura 4.23 apresenta a relação entre o comprimento de onda do feixe de luz incidente e a transmitância da resina revestida com acrílico e alumina de acordo com as variantes e) e f), aquando da passagem do feixe por duas paredes e a comparação com resina não revestida, a). Os valores de transmitância a 795 nm das amostras e) e f) são de 68.3% e 60.8%, respetivamente, já para a resina não revestida os resultados são idênticos aos observados na Figura 4.21.

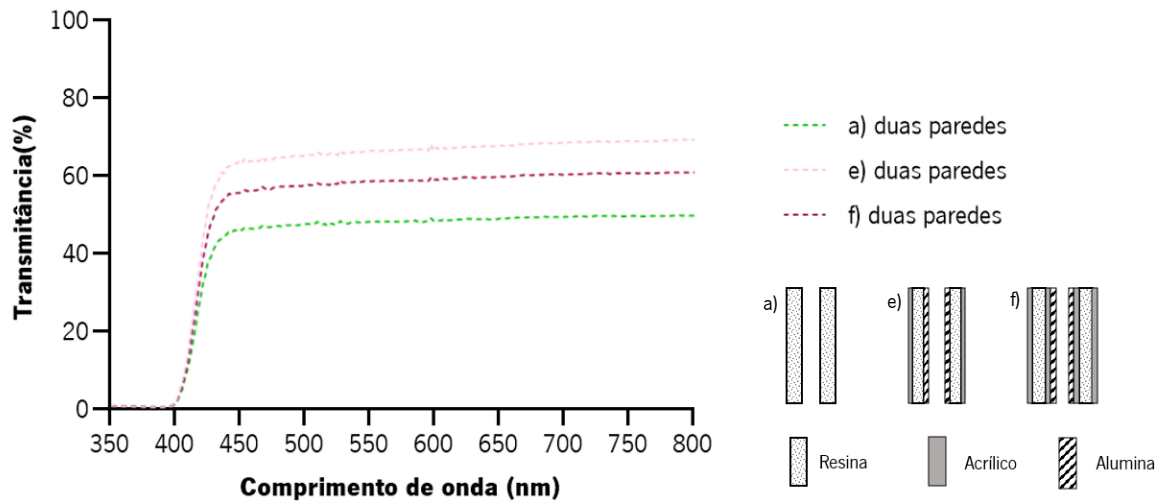


Figura 4.23. Transmitância da resina quando da passagem do feixe de luz por duas paredes nas variantes a), e) e f).

Ao comparar os resultados obtidos é notória a melhoria do desempenho das amostras g) e e) em relação à resina não revestida. Estes resultados são expectáveis devido à diminuição das irregularidades de superfície causada pelos revestimentos de alumina e acrílico, no entanto também é notável que a existência de duas camadas de acrílico em f) afeta negativamente a transmitância, quando comparado com e). A amostra f), ao ter maior espessura, diminui a transmitância do feixe de luz, por via de uma maior absorção.

O principal objetivo da análise de todos os gráficos supracitados consistiu em decidir qual a combinação de revestimentos que proporcionaria a melhor transmissibilidade à célula de vapor que se pretendeu construir. Foi necessário compilar a informação obtida de forma a obter uma representação gráfica que permitisse facilitar uma análise qualitativa dos resultados e escolher o revestimento a usar. A Figura 4.24 representa a compilação da relação entre o comprimento de onda do feixe de luz incidente e a transmitância quando da passagem do feixe por duas paredes das Figuras 4.21, 4.22 e 4.23. Este gráfico permite visualizar comparativamente todas as permutações de revestimentos estudadas anteriormente e compara-las entre si. No entanto tendo em conta a dificuldade da garantia da total uniformidade das amostras, bem como dos métodos de revestimento de acrílico, estes resultados não podem ser analisados de uma forma quantitativa e apenas podem servir como base para testes futuros. As diferenças de desempenho observadas podem ser utilizadas como forma de preliminarmente escolher a combinação ótima de revestimentos mas carecem de mais testes e de um ambiente mais controlado relativamente às condições iniciais da amostra e da montagem.

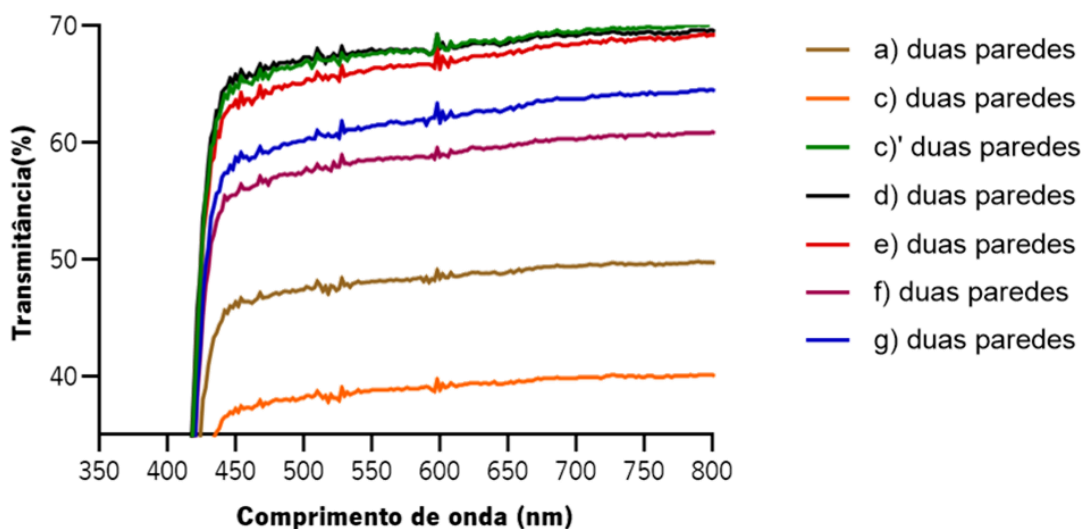


Figura 4.24: Transmissão da resina aquando da passagem do feixe de luz por duas paredes nas variantes observadas nas Figuras 21, 22 e 23.

A transmissão para 795 nm é superior à resina não revestida, para todas as permutações com acrílico e alumina excepto para a amostra c) por razões já mencionadas. As variantes que apresentaram melhor desempenho foram as de e) a d) e a c' pois correspondem ao melhor equilíbrio entre a grossura da camada e a melhoria da qualidade superficial. No ponto de vista conceptual, o revestimento que melhor se adequaria à célula, seria uma combinação de acrílico no exterior para diminuir a difusão da luz e alumina no interior, para promover a estanquicidade da célula e aumentar o tempo de vida da célula. As amostras d) e c)' não contêm alumina e apresentam transmissão semelhante a e), que corresponde à disposição óptima conceptualmente, desta forma constata-se que para futuros testes com a célula de vapor a combinação de revestimento utilizada será equivalente a esta amostra.

### 4.3 ESTUDO DA POLARIZAÇÃO

A manutenção da polarização da luz consistiu num critério bastante importante na adequação da célula de vapor à medição de campos magnéticos, considerando a necessidade de utilizar um feixe de luz circularmente polarizado de 795 nm. A montagem ilustrada no capítulo anterior permite obter informações preliminares relativamente à despolarização, que pode ocorrer à passagem pelas amostras com as diversas conformações já mencionadas.

O tratamento dos dados foi feito por forma a que fosse possível extrair alguma informação útil relativamente à perspectiva de despolarização das várias amostras, fazendo a mesma amostragem que a experiência anterior no subcapítulo 4.2. Como linha de referência extraiu-se o valor de corrente obtido

aquando da passagem do feixe luz pelos dois polarizador dispostos com rotações de  $90^\circ$ . Idealmente este valor seria 0 mas foi necessário considerar a existência de luz residual no local de teste, bem como a não idealidade dos polarizadores. Esta linha de referência corresponde ao valor mínimo que a intensidade do feixe de luz pode ter para cada comprimento de onda. O grau de despolarização foi medido como o aumento de intensidade do feixe à saída da montagem em relação a esta linha de referência.

O próximo passo consistiu em colocar cada amostra de teste entre os dois polarizadores e medir a o valor de corrente obtido nestas condições. Seria falacioso pensar que bastaria dividir este valor pelo valor da referência para obter a magnitude de despolarização provocada pela amostra, conseqüente do aumento da intensidade do feixe de luz à saída.

A representação correta da magnitude da despolarização fica dependente de discernir qual a porção da diferença entre intensidade da luz da referência e as amostras, que corresponde a fenômenos de despolarização e não outros fenômenos alheios à experiência. Como já constatado no subcapítulo anterior, o feixe de luz, ao passar pelas amostras, sofreu atenuações o que nesta experiência interfere nos resultados quando conjugado com o papel atenuador dos polarizadores. É necessário normalizar os resultados de acordo com a atenuação característica de cada amostra para assim qualquer valor medido no fotodetector seja fruto de fenômenos de despolarização. Neste sentido a linha de referência medida com apenas os dois polarizadores torna-se irrelevante visto que é necessário uniformizar os resultados desta experiência com a experiência do subcapítulo 4.2 usando a mesma referência. A Figura 4.25 mostra que nesta experiência a intensidade do feixe de luz à saída, medida pelo fotodetector ( $I_r$ ), corresponde à soma da componente intensidade do feixe resultante dos testes de transmitância ( $I_T$ ) e da componente resultante somente da despolarização provocada pela amostra ( $I_D$ ). Desta forma  $I_r$  pode ser maior que o valor registado apenas com a presença dos polarizadores  $I_n$ , dependendo da contribuição de cada componente.



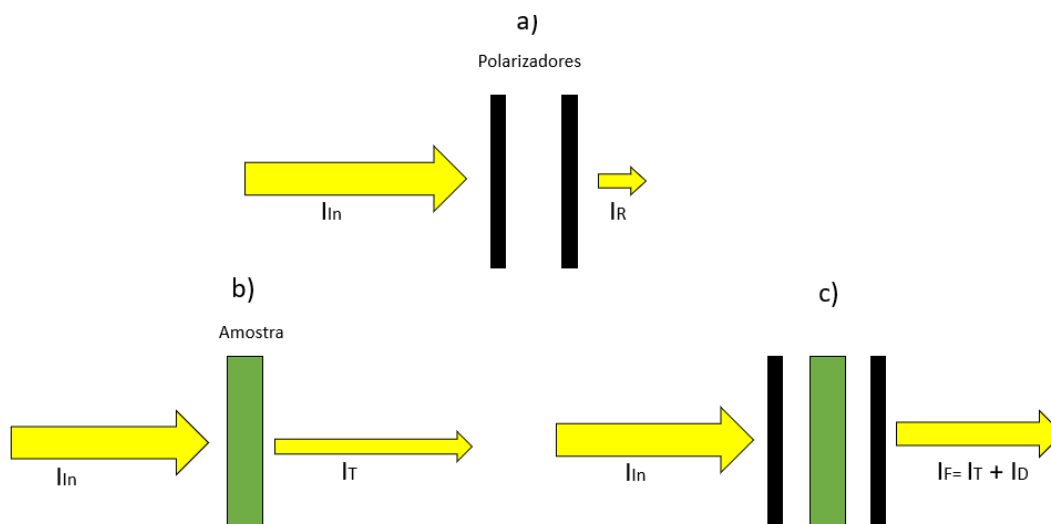


Figura 4.25. Esquema das contribuições para a intensidade do feixe de luz: a) luz residual que resulta da passagem por dois polarizadores; b) luz resultante da passagem pela amostra; c) luz que resulta da despolarização e da transmitância da amostra.

A equação 4.1 demonstra que para obter valores de transmitância que correspondessem apenas à componente de despolarização ( $T_D$ ) é necessário dividir o valor de corrente obtido para cada amostra nesta experiência ( $I_{Fx}$ ) e dividir pelo valor de transmitância obtido no subcapítulo anterior ( $T_x$ ).

$$T_D = \frac{I_{Fx} * 100}{T_x} \quad (4.1)$$

A Figura 4.26 representa a magnitude da despolarização para cada amostra testada. Para 795 nm, a despolarização das amostras a), c), d), e), f) e g) foi de 2.36%, 2.98%, 3.54%, 3.72%, 3.85%, 2.91%, respectivamente.

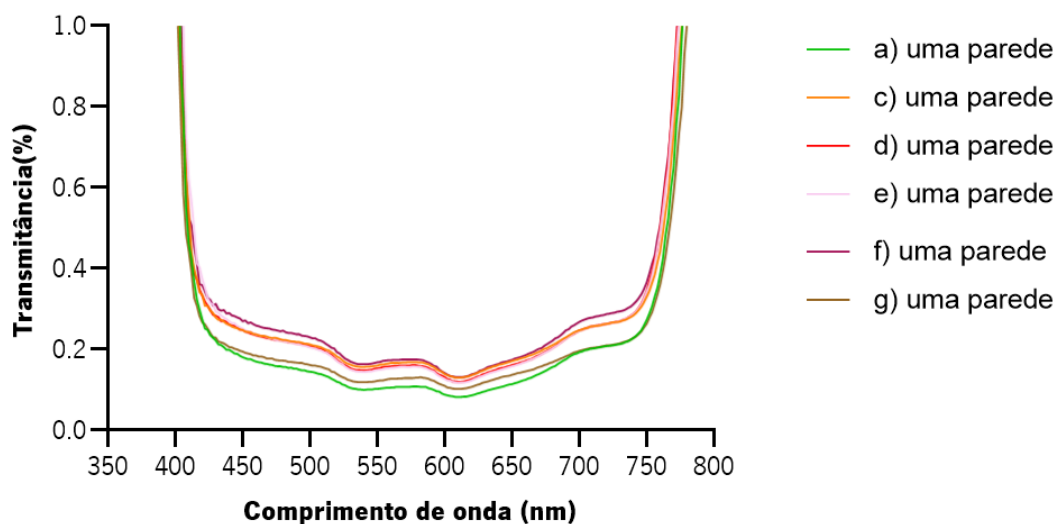


Figura 4.26. Despolarização das amostras a), c), d), e), f) e g) sob a forma de transmitância medida.

É possível denotar um padrão presente nos espectro estudado, onde geralmente quanto mais camadas existem, maior é o grau de despolarização. É notável também o fosso existente entre as amostras com acrílico e sem acrílico, o que indica pouca influência na polarização provocada pela adição de alumina à resina, representado pela amostra g). Todas as amostras demonstram pouca despolarização o que indica que a resina e os revestimentos escolhidos não comprometem a operacionalização da célula.

#### 4.4 ANÁLISE DA ESTANQUICIDADE DA CÉLULA

A análise da estanquicidade da célula serviu como forma de obter alguns dados preliminares sobre a capacidade de uma célula de resina manter gás no seu interior. Os testes realizados não permitiram discernir sobre a difusão de gás pela parede ao longo do tempo, mas sim entender se a célula era porosa ao ponto de libertar gases para exterior de uma forma repentina quando inserido ar sobre pressão no seu interior.

Na Figura 4.27 é possível observar uma célula de vapor selada, sem qualquer revestimento, submetida a pressão e submersa em água. Caso existisse algum tipo de gás para o exterior seria possível visualizar bolhas de ar a formarem-se e isto não se sucedeu. Este resultado não pode ser diretamente extrapolado para concluir que a célula teria um comportamento semelhante se o material de teste fosse Rb gasoso mas permite conceber uma perspectiva de desempenho futuro.



Figura 4.27. Execução de um teste de estanquicidade.

## 4.5 CÉLULA FINAL

Os testes de transmitância, polarização, estanquicidade e as varias iterações de *design* foram feitos com a intenção de culminar na construção de uma célula final, com a capacidade de ser testada e medir variações de campos magnéticos quando instrumentalizada. A célula produzida no decorrer deste projeto mostrou bom desempenho durante a precipitação de  $\text{RbN}_3$  como pode ser verificada na Figura 4.28. A Figura 4.29 mostra o resultado da célula depois da selagem.

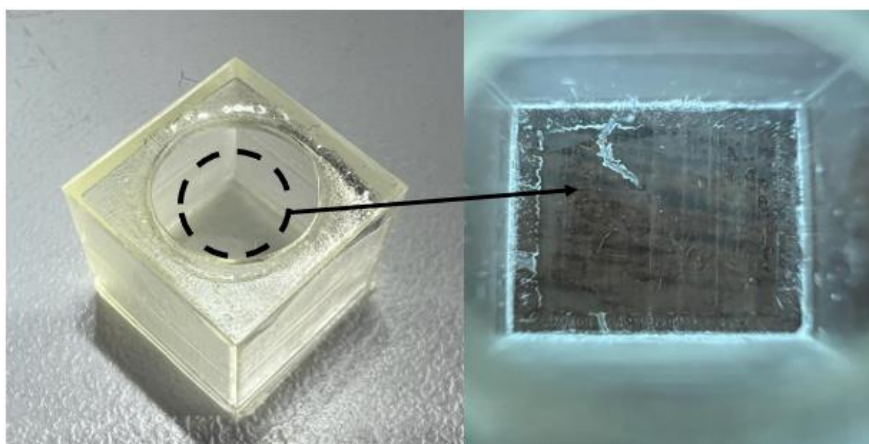


Figura 4.28. Precipitado de  $\text{RbN}_3$  na parte interna da face inferior da célula.



Figura 4.29. Célula selada.

A exposição a UV de 254 nm ocorreu ao longo de cerca de 5 dias, com o objetivo de potenciar o máximo de decomposição de  $\text{RbN}_3$ , no entanto só foi possível constatar o aparecimento de uma coloração amarela por toda a célula, semelhante ao ocorrido no processo de cura após a impressão.

Ao analisar a célula de uma forma macroscópica, não ocorreram mudanças no precipitado de  $\text{RbN}_3$  visualizado na Figura 4.28, no entanto a coloração amarela torna difícil esta análise. A aparente ausência

de decomposição pode indicar uma baixa transmitância das paredes da célula para este comprimento de onda o que seria solucionado com mais tempo de exposição.

Seria necessário desenvolver métodos capazes de determinar a quantidade de Rb gasoso presente na célula como é o caso da espectroscopia de Raman e garantir que este não se esta formar e a difundir-se pelas paredes da mesma.

# 5 CONCLUSÃO

## 5.1 CONCLUSÕES

A presente dissertação de mestrado teve como objetivo principal o desenvolvimento de uma célula de vapor de Rb através de técnicas de MA de forma a obter uma alternativa às técnicas convencionais de MEMS. A abordagem escolhida pretendeu reduzir os custos associados com o fabrico bem como permitir automatizar o processo. Inicialmente procedeu-se ao estudo dos materiais e tecnologias de MA que poderiam ser capazes de produzir estruturas que cumprissem os requisitos de suportar uma temperatura de 150 °C e com permeabilidade para os comprimentos de onda de luz correspondentes à criação do vapor de Rb (254 nm) e à operacionalização da célula (795 nm). Na tecnologia de FDM seleccionou-se o *nylon*, para criar a célula de vapor, e o TPU, para servir de estrutura de suporte. Na tecnologia de MA por fotopolimerização seleccionou-se uma resina transparente. O *nylon* e o TPU apresentam uma resistência à temperatura que ronda os valores pretendidos para a operacionalização da célula, mas a fraca qualidade superficial associada a FDM, fez com que esta dissertação privilegiasse a transparência em detrimento da resistência térmica e desse modo a célula final foi desenvolvida com resina.

Realizaram-se várias iterações de *design* da célula e dos parâmetros de impressão de cada material empregue, resultando numa célula cúbica com 10 mm de aresta e 0.40 mm de espessura. Por forma a facilitar a inclusão da solução de  $\text{RbN}_3$  e a selagem da célula, esta foi desenvolvida em 2 módulos (recipiente e tampa) que seriam posteriormente unidos com resina.

A presente dissertação também avaliou o efeito da aplicação de vários revestimentos na transmitância e estanquicidade da célula, como a alumina, o silicato de sódio e o acrílico. Tendo em conta a dificuldade do controlo da espessura dos vários revestimentos foi só possível obter resultados quantitativos aproximados, onde a melhor performance foi obtida com um revestimento externo da célula com acrílico e revestimento interno com alumina. Foi também avaliado o grau de despolarização provocado pela resina e pelos revestimentos escolhidos concluindo-se que existiu pouca interferência dos mesmos neste fenómeno.

Finalmente avaliou-se a estanquicidade da célula de vapor ao ar, não se tendo verificado nenhuma fuga de gás durante a experiência.

Para a produção do vapor de  $^{87}\text{Rb}$  recorreu-se a uma série de reações químicas de  $\text{AgN}_3$  com  $\text{RbCl}$  por forma a obter  $^{87}\text{RbN}_3$ . Também foi possível obter  $^{85}\text{RbN}_3$  diretamente através da sua aquisição comercial, visto que é um isótopo com muito maior disponibilidade de mercado e menor custo que o isótopo alternativo. A introdução da solução de  $\text{RbN}_3$  na célula foi realizada através de um procedimento de pipetagem seguida da evaporação da água. A célula foi finalmente introduzida numa câmara de vácuo

e selada. A produção de vapor de Rb foi realizada através da exposição da célula a radiação UV de 254 nm. Não foi detetada a formação de Rb gasoso dentro da célula final, podendo ser resultado de tempo de exposição insuficiente ou difusão de gás pelas paredes da célula.

Em suma, esta dissertação conseguiu com sucesso estabelecer as fundações da aplicação de tecnologias de MA no desenvolvimento de dispositivos neuro-magnéticos e deixar perspectivas de trabalho futuro amplas em várias dimensões do trabalho desenvolvido.

## 5.2 TRABALHO FUTURO

A presente dissertação conseguiu com sucesso desenvolver um protótipo preliminar de uma célula de vapor de Rb por MA. No entanto, a célula desenvolvida carece da otimização de vários processos que levaram à sua concessão, bem como de testes e experiências que garantam a funcionalidade do sensor que se pretendeu desenvolver. O primeiro passo seria expandir o estudo de materiais e técnicas disponíveis comercialmente de modo a otimizar o compromisso entre a transparência e a resistência térmica que esta dissertação se viu obrigada a realizar. No que toca ao *design* da célula, o trabalho estaria principalmente assente na criação de estruturas mais diminutas que se assemelhem às desenvolvidas por MEMS. No desenvolvimento da estrutura de suporte o foco passaria pela criação de uma touca anatomicamente funcional que permitisse a inclusão das células.

O trabalho futuro também se teria de focar na procura de mais revestimentos que tivessem a capacidade de selar a célula e garantir melhor transmitância, bem como desenvolver condições de aplicação uniforme destes revestimentos nas células, por forma a controlar a sua espessura e produzir resultados que possam ser comparados quantitativamente. Ainda relativamente aos testes de transmitância seria também pertinente estudar este fenómeno na gama dos 254 nm para melhor compreender os tempos de exposição para produzir vapor de Rb.

A análise da capacidade da célula ser estanque a vapor de Rb teria de assentar na avaliação da mudança da quantidade do precipitado de  $RbN_3$  e do condensado de Rb existente na célula, ou através de algum método que detetasse a difusão de Rb gasoso pelas paredes.

Após garantir a qualidade estrutural da célula seria necessária a respetiva instrumentalização e caracterização, por forma a avaliar a sua capacidade de captar variações de campos magnéticos.

# REFERÊNCIAS



- [1] A.P. Alivisatos, M. Chun, G.M. Church, K. Deisseroth, J.P. Donoghue, R.J. Greenspan, P.L. McEuen, M.L. Roukes, T.J. Sejnowski, P.S. Weiss, R. Yuste, The brain activity map, *Science* (80-. ). 339 (2013) 1284–1285. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1236939>.
- [2] Brain Regions and Functions | Ask A Biologist, (n.d.). <https://askabiologist.asu.edu/brain-regions> (accessed September 12, 2022).
- [3] Guyton and Hall Textbook of Medical Physiology, 13th ed., n.d. [https://doi.org/10.4103/sni.sni\\_327\\_17](https://doi.org/10.4103/sni.sni_327_17).
- [4] S. Supek, C.J. Aine, Magnetoencephalography: From signals to dynamic cortical networks, *Magnetoencephalography From Signals to Dyn. Cortical Networks*. 9783642330452 (2014) 1–1013. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-33045-2>.
- [5] M.A. Clark, J.H. Choi, M. Douglas, *Biology 2e*, 2015.
- [6] *Neurons and Glial Cells - Biology 2e*, OpenStax, (2018). <https://openstax.org/books/biology-2e/pages/35-1-neurons-and-glial-cells>.
- [7] A.L. Hodgkin, A.F. Huxley, A quantitative description of membrane current and its application to conduction and excitation in nerve, *J. Physiol.* 117 (1952) 500. <https://doi.org/10.1113/JPHYSIOL.1952.SP004764>.
- [8] D. López-Sanz, N. Serrano, F. Maestú, The role of magnetoencephalography in the early stages of Alzheimer's disease, *Front. Neurosci.* 12 (2018) 572. <https://doi.org/10.3389/FNINS.2018.00572/BIBTEX>.
- [9] M. Xie, J.F. Schneiderman, M.L. Chukharkin, A. Kalabukhov, B. Riaz, D. Lundqvist, S. Whitmarsh, M. Hämäläinen, V. Jousmäki, R. Oostenveld, D. Winkler, Benchmarking for On-Scalp MEG Sensors, *IEEE Trans. Biomed. Eng.* 64 (2017) 1270–1276. <https://doi.org/10.1109/TBME.2016.2599177>.
- [10] D. Cohen, Magnetoencephalography: Evidence of Magnetic Fields Produced by Alpha-Rhythm Currents, *Science* (80-. ). 161 (1968) 784–786. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.161.3843.784>.
- [11] D. Cohen, Magnetoencephalography: Detection of the Brain's Electrical Activity with a Superconducting Magnetometer, *Science* (80-. ). 175 (1972) 664–666. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.175.4022.664>.
- [12] J.V. Yakhmi, Introduction to superconductivity, superconducting materials and their usefulness, *Supercond. Mater. Their Appl.* (2021). <https://doi.org/10.1088/978-0-7503-2256-0CH1>.
- [13] J. Clarke, A.I. (Alex I. Braginski, *The SQUID handbook*, (2003). <https://www.wiley.com/en-us/The+SQUID+Handbook%3A+Fundamentals+and+Technology+of+SQUIDs+and+SQUID+Systems%2C+Volume+I-p-9783527604586> (accessed January 16, 2022).
- [14] J. Clarke, SQUIDs, *Sci. Am.* 271 (1994) 46–53. <https://doi.org/10.1038/SCIENTIFICAMERICAN0894-46>.
- [15] E. Boto, N. Holmes, J. Leggett, G. Roberts, V. Shah, S.S. Meyer, L.D. Muñoz, K.J. Mullinger, T.M. Tierney, S. Bestmann, G.R. Barnes, R. Bowtell, M.J. Brookes, Moving magnetoencephalography towards real-world applications with a wearable system, *Nat.* 2018 5557698. 555 (2018) 657–661. <https://doi.org/10.1038/nature26147>.

- [16] R. Körber, J.H. Storm, H. Seton, J.P. Makela, R. Paetau, L. Parkkonen, C. Pfeiffer, B. Riaz, J.F. Schneiderman, H. Dong, S.M. Hwang, L. You, B. Inglis, J. Clarke, M.A. Espy, R.J. Ilmoniemi, P.E. Mägnelind, A.N. Matlashov, J.O. Nieminen, P.L. Volegov, K.C.J. Zevenhoven, N. Höfner, M. Burghoff, K. Enpuku, S.Y. Yang, J.J. Chieh, J. Knuutila, P. Laine, J. Nenonen, SQUIDs in biomagnetism: a roadmap towards improved healthcare, *Supercond. Sci. Technol.* 29 (2016) 113001. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/29/11/113001>.
- [17] V.K. Shah, R.T. Wakai, A Compact, High Performance Atomic Magnetometer for Biomedical Applications, *Phys. Med. Biol.* 58 (2013) 8153. <https://doi.org/10.1088/0031-9155/58/22/8153>.
- [18] T.M. Tierney, N. Holmes, S. Mellor, J.D. López, G. Roberts, R.M. Hill, E. Boto, J. Leggett, V. Shah, M.J. Brookes, R. Bowtell, G.R. Barnes, Optically pumped magnetometers: From quantum origins to multi-channel magnetoencephalography, *Neuroimage.* 199 (2019) 598–608. <https://doi.org/10.1016/J.NEUROIMAGE.2019.05.063>.
- [19] S. Karlen, J. Gobet, T. Overstolz, J. Haesler, S. Lecomte, P.D. D Schwindt, S. Knappe, V. Shah, L. Hollberg, J. Kitching, L.A. Liew, J. Moreland, A. Donley, J.L. Long, T.C. Liebisch, E.R. Hodby, T.A. Fisher, L. Liew, A. microfabricated, N. Passilly, C. Gorecki, R. Boudot, M. Abdel Hafiz, P. Abbé, S. Galliou, J. Rauch, Lifetime assessment of RbN<sub>5</sub>-filled MEMS atomic vapor cells with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating, *Opt. Express*, Vol. 25, Issue 3, Pp. 2187-2194. 25 (2017) 2187–2194. <https://doi.org/10.1364/OE.25.002187>.
- [20] W. Clark Griffith, S. Knappe, J. Kitching, D. Budker, M. Romalis, W. Kornack, J.C. Allred, M. V Romalis, Femtotesla atomic magnetometry in a microfabricated vapor cell, *Opt. Express*, Vol. 18, Issue 26, Pp. 27167-27172. 18 (2010) 27167–27172. <https://doi.org/10.1364/OE.18.027167>.
- [21] W. Happer, Optical Pumping, *Rev. Mod. Phys.* 44 (1972) 169. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.44.169>.
- [22] J. Zhu, X. Liu, Q. Shi, T. He, Z. Sun, X. Guo, W. Liu, O. Bin Sulaiman, B. Dong, C. Lee, Development Trends and Perspectives of Future Sensors and MEMS/NEMS, *Micromachines* 2020, Vol. 11, Page 7. 11 (2019) 7. <https://doi.org/10.3390/M11010007>.
- [23] J. Kitching, Chip-scale atomic devices, *Appl. Phys. Rev.* 5 (2018) 031302. <https://doi.org/10.1063/1.5026238>.
- [24] L.A. Liew, S. Knappe, J. Moreland, H. Robinson, L. Hollberg, J. Kitching, Microfabricated alkali atom vapor cells, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 2694. <https://doi.org/10.1063/1.1691490>.
- [25] S.S. Losev, D.I. Sevostianov, V. V. Vassiliev, V.L. Velishansky, Production of Miniature Glass Cells with Rubidium for Chip Scale Atomic Clock, *Phys. Procedia.* 71 (2015) 242–246. <https://doi.org/10.1016/J.PHPRO.2015.08.357>.
- [26] P. Knapkiewicz, Technological Assessment of MEMS Alkali Vapor Cells for Atomic References, *Micromachines* 2019, Vol. 10, Page 25. 10 (2018) 25. <https://doi.org/10.3390/M10010025>.
- [27] E.J. Eklund, A.M. Shkel, S. Knappe, E. Donley, J. Kitching, Spherical rubidium vapor cells fabricated by

- micro glass blowing, Proc. IEEE Int. Conf. Micro Electro Mech. Syst. (2007) 171–174. <https://doi.org/10.1109/MEMSYS.2007.4433044>.
- [28] T. Overstolz, J. Haesler, G. Bergonzi, A. Pezous, P.A. Clerc, S. Ischer, J. Kaufmann, M. Despont, Wafer scale fabrication of highly integrated rubidium vapor cells, Proc. IEEE Int. Conf. Micro Electro Mech. Syst. (2014) 552–555. <https://doi.org/10.1109/MEMSYS.2014.6765700>.
- [29] L.A. Liew, S. Knappe, J. Moreland, H. Robinson, L. Hollberg, J. Kitching, Micromachined alkali atom vapor cells for chip-scale atomic clocks, Proc. IEEE Int. Conf. Micro Electro Mech. Syst. (2004) 113–116. <https://doi.org/10.1109/MEMSYS.2004.1290535>.
- [30] J.D. Prince, 3D Printing: An Industrial Revolution, [Http://Dx.Doi.Org/10.1080/15424065.2014.877247](http://Dx.Doi.Org/10.1080/15424065.2014.877247). 11 (2014) 39–45. <https://doi.org/10.1080/15424065.2014.877247>.
- [31] T.J. Horn, O.L.A. Harrysson, Overview of current additive manufacturing technologies and selected applications, Sci. Prog. 95 (2012) 255–282. <https://doi.org/10.3184/003685012X13420984463047>.
- [32] A. Su, S.J. Al’Aref, History of 3D Printing, 3D Print. Appl. Cardiovasc. Med. (2018) 1–10. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803917-5.00001-8>.
- [33] Additive vs Subtractive Manufacturing: Difference | 3DE-Shop, (n.d.). <https://www.3de-shop.com/post/additive-vs-subtractive-manufacturing-difference-pros-cons/>.html.
- [34] V. Picanço Rodrigues, E. de Senzi Zancul, C. Gonçalves Mançaneres, C. Mezzeti Giordano, M. Sergio Salerno, Additive manufacturing: state-of-the-art and application framework, Rev. Gestão Da Produção Operações e Sist. 12 (2017) 1–34. <https://doi.org/10.15675/GEPROS.V12I3.1657>.
- [35] Additive Manufacture with Stratasys & Desktop Metal 3D printers, (n.d.). <https://www.javelin-tech.com/3d/manufacture/>.
- [36] C.G. Sandström, The non-disruptive emergence of an ecosystem for 3D Printing – Insights from the hearing aid industry’s transition 1989–2008, Technol. Forecast. Soc. Change. 102 (2016) 160–168. <https://doi.org/10.1016/J.TECHFORE.2015.09.006>.
- [37] J. Horvath, A Brief History of 3D Printing, Mastering 3D Print. (2014) 3–10. [https://doi.org/10.1007/978-1-4842-0025-4\\_1](https://doi.org/10.1007/978-1-4842-0025-4_1).
- [38] How are seashells created? Or any other shell, such as a snail’s or a turtle’s? - Scientific American, (n.d.). <https://www.scientificamerican.com/article/how-are-seashells-created/>.
- [39] I. Gibson, D. Rosen, B. Stucker, M. Khorasani, Additive Manufacturing Technologies, Addit. Manuf. Technol. (2021). <https://doi.org/10.1007/978-3-030-56127-7>.
- [40] J.F.B. Gomes, F. Wiltgen, Avanços na manufatura aditiva em metais: técnicas, materiais e máquinas, Rev. Tecnol. 41 (2020) 1–16. <https://doi.org/10.5020/23180730.2020.9917>.
- [41] S. Paul, A. Nath, S. Shekhar Roy -, W.Y. Omar, N.A. Shuaib, M.H. J Ab Hadi, al -, F.I. Azam, A. Majdi Abdul Rani, K. Altaf, R. Shanmugam, M. ORamoni, J. Chandran, V. Mohanavel, L. Pugazhendhi, A Review on the significant classification of Additive Manufacturing, J. Phys. Conf. Ser. 2027 (2021) 012026.

- <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2027/1/012026>.
- [42] W. Gao, Y. Zhang, D. Ramanujan, K. Ramani, Y. Chen, C.B. Williams, C.C.L. Wang, Y.C. Shin, S. Zhang, P.D. Zavattieri, The status, challenges, and future of additive manufacturing in engineering, *Comput. Des.* 69 (2015) 65–89. <https://doi.org/10.1016/J.CAD.2015.04.001>.
- [43] K. V Wong, A. Hernandez, A Review of Additive Manufacturing, *Int. Sch. Res. Netw. ISRN Mech. Eng.* 2012 (2012). <https://doi.org/10.5402/2012/208760>.
- [44] B.C. Gross, J.L. Erkal, S.Y. Lockwood, C. Chen, D.M. Spence, Evaluation of 3D Printing and Its Potential Impact on Biotechnology and the Chemical Sciences, *Anal. Chem.* 86 (2014) 3240–3253. <https://doi.org/10.1021/AC403397R>.
- [45] T. Wohlers, T. Gornet, *History of Additive Manufacturing*, (2016).
- [46] M. Pérez, D. Carou, E.M. Rubio, R. Teti, Current advances in additive manufacturing, *Procedia CIRP.* 88 (2020) 439–444. <https://doi.org/10.1016/J.PROCIR.2020.05.076>.
- [47] T. Srivatsan, T. Sudarshan, *Additive Manufacturing : Innovations, Advances, and Applications*, Undefined. (2015). <https://doi.org/10.1201/B19360>.
- [48] S. Ford, M. Despeisse, Additive manufacturing and sustainability: an exploratory study of the advantages and challenges, *J. Clean. Prod.* 137 (2016) 1573–1587. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2016.04.150>.
- [49] J. Griffey, Chapter 2: The Types of 3-D Printing, *Libr. Technol. Rep.* 50 (2014) 8–12. <https://www.journals.ala.org/index.php/ltr/article/view/4796/5747>.
- [50] S.A. Adekanye, R.M. Mahamood, E.T. Akinlabi, M.G. Owolabi, Additive manufacturing: the future of manufacturing, Undefined. 51 (2017) 709–715. <https://doi.org/10.17222/MIT.2016.261>.
- [51] J. Horvath, R. Cameron, Mastering 3D Printing, *Mastering 3D Print.* (2020). <https://doi.org/10.1007/978-1-4842-5842-2>.
- [52] T.J. Coogan, D.O. Kazmer, Prediction of interlayer strength in material extrusion additive manufacturing, *Addit. Manuf.* 35 (2020) 101368. <https://doi.org/10.1016/J.ADDMA.2020.101368>.
- [53] J. Huang, Q. Chen, H. Jiang, B. Zou, L. Li, J. Liu, H. Yu, A survey of design methods for material extrusion polymer 3D printing, <https://doi.org/10.1080/17452759.2019.1708027>. 15 (2020) 148–162. <https://doi.org/10.1080/17452759.2019.1708027>.
- [54] J.L.S. Thomazetti, Integração eletroeletrônica em impressora 3D com cinemática delta invertida, (2020). <https://repositorio.ifsc.edu.br/handle/123456789/1296>.
- [55] J.J. Linhares, M. Regadas, Otimização de uma impressora 3D Delta e desenvolvimento da impressão simultânea de 3 cores, (2017). <https://repositorio-aberto.up.pt/handle/10216/105218> (accessed January 16, 2022).
- [56] T. Nancharaiah, D. Ranga Raju, V. Ramachandra Raju, An experimental investigation on surface quality and dimensional accuracy of FDM components, (2010).

- <https://www.researchgate.net/publication/267248480> (accessed January 16, 2022).
- [57] A. Nadal, J. Pavón, O. Liébana, 3D printing for construction: A procedural and material-based approach, *Inf. La Constr.* 69 (2017). <https://doi.org/10.3989/IC.16.066>.
- [58] A. Bellini, S. Güçeri, Mechanical characterization of parts fabricated using fused deposition modeling, *Rapid Prototyp. J.* 9 (2003) 252–264. <https://doi.org/10.1108/13552540310489631>.
- [59] Q. Sun, G.M. Rizvi, C.T. Bellehumeur, P. Gu, Effect of processing conditions on the bonding quality of FDM polymer filaments, *Rapid Prototyp. J.* 14 (2008) 72–80. <https://doi.org/10.1108/13552540810862028>.
- [60] F.W. Baumann, O. Kopp, D. Roller, Abstract API for 3D printing hardware and software resources, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 92 (2017) 1519–1535. <https://doi.org/10.1007/S00170-017-0260-Y>.
- [61] M. Molitch-Hou, Overview of additive manufacturing process, *Addit. Manuf. Mater. Process. Quantif. Appl.* (2018) 1–38. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812155-9.00001-3>.
- [62] K. Günaydin, H. Süleyman Türkmen, Common FDM 3D Printing Defects, (2018). <https://www.researchgate.net/publication/326146283>.
- [63] G.A. Appuhamillage, N. Chartrain, V. Meenakshisundaram, K.D. Feller, C.B. Williams, T.E. Long, 110th Anniversary: Vat Photopolymerization-Based Additive Manufacturing: Current Trends and Future Directions in Materials Design, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 15109–15118. [https://doi.org/10.1021/ACS.IECR.9B02679/SUPPL\\_FILE/IE9B02679\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/ACS.IECR.9B02679/SUPPL_FILE/IE9B02679_SI_001.PDF).
- [64] C. Schmidleithner, D.M. Kalaskar, Stereolithography, 3D Print. (2018). <https://doi.org/10.5772/INTECHOPEN.78147>.
- [65] S.C. Ligon, R. Liska, J. Stampfl, M. Gurr, R. Mülhaupt, Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing, *Chem. Rev.* 117 (2017) 10212–10290. [https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.7B00074/ASSET/IMAGES/LARGE/CR-2017-00074G\\_0037.JPEG](https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.7B00074/ASSET/IMAGES/LARGE/CR-2017-00074G_0037.JPEG).
- [66] Method of forming a three-dimensional object by stereolithography and composition therefore, (1989).
- [67] C. Esposito Corcione, A. Greco, A. Maffezzoli, Photopolymerization kinetics of an epoxy based resin for stereolithography, *J. Therm. Anal. Calorim.* 2003 722. 72 (2003) 687–693. <https://doi.org/10.1023/A:1024558506949>.
- [68] T.Y. Lee, J. Carioscia, Z. Smith, C.N. Bowman, Thiol-allyl ether-methacrylate ternary systems. Evolution mechanism of polymerization-induced shrinkage stress and mechanical properties, *Macromolecules.* 40 (2007) 1473–1479. <https://doi.org/10.1021/MA0624954/ASSET/IMAGES/LARGE/MA0624954F00009.JPEG>.
- [69] Z. Gan, J. Mo, S. Huang, H. Xie, Development of a hybrid photopolymer for stereolithography, *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* 21 (2006) 99–101. <https://doi.org/10.1007/BF02861482>.
- [70] A. Al Rashid, W. Ahmed, M.Y. Khalid, M. Koç, Vat photopolymerization of polymers and polymer composites: Processes and applications, *Addit. Manuf.* 47 (2021) 102279.

- <https://doi.org/10.1016/J.ADDMA.2021.102279>.
- [71] F. Zhang, L. Zhu, Z. Li, S. Wang, J. Shi, W. Tang, N. Li, J. Yang, The recent development of vat photopolymerization: A review, *Addit. Manuf.* 48 (2021) 102423. <https://doi.org/10.1016/J.ADDMA.2021.102423>.
- [72] M. Pagac, J. Hajnys, Q.P. Ma, L. Jancar, J. Jansa, P. Stefek, J. Mesicek, A Review of Vat Photopolymerization Technology: Materials, Applications, Challenges, and Future Trends of 3D Printing, *Polym.* 2021, Vol. 13, Page 598. 13 (2021) 598. <https://doi.org/10.3390/POLYM13040598>.
- [73] O. Diegel, A. Nordin, D. Motte, *Additive Manufacturing Technologies*, (2019) 19–39. [https://doi.org/10.1007/978-981-13-8281-9\\_2](https://doi.org/10.1007/978-981-13-8281-9_2).
- [74] A. Unkovskiy, F. Schmidt, F. Beuer, P. Li, S. Spintzyk, P.K. Fernandez, Stereolithography vs. Direct Light Processing for Rapid Manufacturing of Complete Denture Bases: An In Vitro Accuracy Analysis, *J. Clin. Med.* 2021, Vol. 10, Page 1070. 10 (2021) 1070. <https://doi.org/10.3390/JCM10051070>.
- [75] T. Nakamoto, K. Yamaguchi, Consideration on the producing of high aspect ratio micro parts using UV sensitive photopolymer, *Undefined*. (1996) 53–58. <https://doi.org/10.1109/MHS.1996.563401>.
- [76] A. Bertsch, S. Zissi, J.Y. Jézéquel, S. Corbel, J.C. André, Microstereolithography using a liquid crystal display as dynamic mask-generator, *Microsyst. Technol.* 3 (1997) 42–47. <https://doi.org/10.1007/S005420050053>.
- [77] V. Truxova, J. Safka, M. Seidl, I. Kovalenko, L. Volesky, M. Ackermann, Ceramic 3d printing: Comparison of SLA and DLP technologies, *MM Sci. J.* 2020 (2020) 3905–3911. [https://doi.org/10.17973/MMSJ.2020\\_06\\_2020006](https://doi.org/10.17973/MMSJ.2020_06_2020006).
- [78] H. Quan, T. Zhang, H. Xu, S. Luo, J. Nie, X. Zhu, Photo-curing 3D printing technique and its challenges, *Bioact. Mater.* 5 (2020) 110–115. <https://doi.org/10.1016/J.BIOACTMAT.2019.12.003>.
- [79] X. Wang, S. Xu, S. Zhou, W. Xu, M. Leary, P. Choong, M. Qian, M. Brandt, Y.M. Xie, Topological design and additive manufacturing of porous metals for bone scaffolds and orthopaedic implants: A review, *Biomaterials.* 83 (2016) 127–141. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMATERIALS.2016.01.012>.
- [80] F.P.W. Melchels, M.A.N. Domingos, T.J. Klein, J. Malda, P.J. Bartolo, D.W. Hutmacher, Additive manufacturing of tissues and organs, *Prog. Polym. Sci.* 37 (2012) 1079–1104. <https://doi.org/10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2011.11.007>.
- [81] J. Tuomi, K.-S. Paloheimo, R. Björkstrand, M. Salmi, Medical applications of rapid prototyping-From applications to classification, (2010). <https://doi.org/10.1201/9780203859476.ch109>.
- [82] M. Salmi, Additive Manufacturing Processes in Medical Applications, *Mater.* 2021, Vol. 14, Page 191. 14 (2021) 191. <https://doi.org/10.3390/MA14010191>.
- [83] D.H. Ballard, K. Tappa, C.J. Boyer, U. Jammalamadaka, K. Hemmanur, J.A. Weisman, J.S. Alexander, D.K. Mills, P.K. Woodard, Antibiotics in 3D-printed implants, instruments and materials: benefits, challenges and future directions, <https://doi.org/10.2217/3dp-2019-0007>. 3 (2019) 83–93.

- <https://doi.org/10.2217/3DP-2019-0007>.
- [84] L.K. Prasad, H. Smyth, 3D Printing technologies for drug delivery: a review, <https://doi.org/10.3109/03639045.2015.1120743>. 42 (2015) 1019–1031. <https://doi.org/10.3109/03639045.2015.1120743>.
- [85] L.C. Hieu, E. Bohez, J. Vander Sloten, H.N. Phien, E. Vatcharaporn, P.H. Binh, P. V. An, P. Oris, Design for medical rapid prototyping of cranioplasty implants, *Rapid Prototyp. J.* 9 (2003) 175–186. <https://doi.org/10.1108/13552540310477481/FULL/PDF>.
- [86] A. Dawood, B.M. Marti, V. Sauret-Jackson, A. Darwood, 3D printing in dentistry, *Br. Dent. J.* 2015 21911. 219 (2015) 521–529. <https://doi.org/10.1038/sj.bdj.2015.914>.
- [87] C. Culmone, G. Smit, P. Breedveld, Additive manufacturing of medical instruments: A state-of-the-art review, *Addit. Manuf.* 27 (2019) 461–473. <https://doi.org/10.1016/J.ADDMA.2019.03.015>.
- [88] N. Herbert, D. Simpson, W.D. Spence, W. Ion, A preliminary investigation into the development of 3-D printing of prosthetic sockets, *J. Rehabil. Res. Dev.* 42 (2005) 141–146. <https://doi.org/10.1682/JRRD.2004.08.0134>.
- [89] N.R. Danna, P. Leucht, Designing resorbable scaffolds for bone defects, *Bull. Hosp. Joint Dis.* 77 (2019) 39–44.
- [90] B. Bidanda, P. Bártolo, *Virtual Prototyping & Bio Manufacturing in Medical Applications*, (n.d.).
- [91] S. Bose, D. Ke, H. Sahasrabudhe, A. Bandyopadhyay, Additive manufacturing of biomaterials, *Prog. Mater. Sci.* 93 (2018) 45–111. <https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2017.08.003>.
- [92] T.M. Rankin, N.A. Giovinco, D.J. Cucher, G. Watts, B. Hurwitz, D.G. Armstrong, Three-dimensional printing surgical instruments: are we there yet?, *J. Surg. Res.* 189 (2014) 193–197. <https://doi.org/10.1016/J.JSS.2014.02.020>.
- [93] Y.S. Krieger, D.B. Roppenecker, J.U. Stolzenburg, T.C. Lueth, First step towards an automated designed Multi-Arm Snake-Like Robot for minimally invasive surgery, *Proc. IEEE RAS EMBS Int. Conf. Biomed. Robot. Biomechatronics.* 2016-July (2016) 407–412. <https://doi.org/10.1109/BIOROB.2016.7523661>.
- [94] A.M.S. Ibrahim, R.R. Jose, A.N. Rabie, T.L. Gerstle, B.T. Lee, S.J. Lin, Three-dimensional Printing in Developing Countries, *Plast. Reconstr. Surgery. Glob. Open.* 3 (2015). <https://doi.org/10.1097/GOX.0000000000000298>.
- [95] K. Hu, S. Jin, C.C.L. Wang, Support slimming for single material based additive manufacturing, *Comput. Des.* 65 (2015) 1–10. <https://doi.org/10.1016/J.CAD.2015.03.001>.
- [96] J. Jiang, X. Xu, J. Stringer, Support Structures for Additive Manufacturing: A Review, *J. Manuf. Mater. Process.* 2018, Vol. 2, Page 64. 2 (2018) 64. <https://doi.org/10.3390/JMMP2040064>.
- [97] How supports work in SLA printing, (n.d.). [https://support.formlabs.com/s/article/How-supports-work-in-SLA-printing?language=en\\_US](https://support.formlabs.com/s/article/How-supports-work-in-SLA-printing?language=en_US).
- [98] P. Das, K. Mhapsekar, S. Chowdhury, R. Samant, S. Anand, Selection of build orientation for optimal

- support structures and minimum part errors in additive manufacturing, *Comput. Des. Appl.* (2017). <https://doi.org/10.1080/16864360.2017.1308074>.
- [99] Fan3D, CU D\_VAT\_Materials, (n.d.).
- [100] Ultimaker, Tpu 95a, (2017) 1–3.
- [101] S. Specifications, T. Method, M. Properties, T. Method, Nylon for 3D Printing The first low-temp Nylon, (n.d.) 1–2.
- [102] S. Resin, User Guide for Standard Resin, (n.d.) 1–13.
- [103] Ultimaker S3: Easy-to-use 3D printing starts here, (n.d.). <https://ultimaker.com/3d-printers/ultimaker-s3> (accessed November 18, 2022).
- [104] Anycubic Photon Mono 4K - High Speed 4K LCD Resin 3D Printer | ANYCUBIC 3D Printing, (n.d.). <https://www.anycubic.com/collections/anycubic-photon-3d-printers/products/photon-mono-4k> (accessed November 18, 2022).
- [105] A.M. Akulshin, S. Barreiro, A. Lezama, Electromagnetically induced absorption and transparency due to resonant two-field excitation of quasidegenerate levels in Rb vapor, *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.* 57 (1998) 2996–3002. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVA.57.2996>.
- [106] J.E. Kitching, Chip Scale Atomic Devices, (2018). <https://www.nist.gov/publications/chip-scale-atomic-devices-1> (accessed November 16, 2022).
- [107] X. Yang, W. Zhu, Q. Yang, The viscosity properties of sodium silicate solutions, *J. Solution Chem.* 37 (2008) 73–83. <https://doi.org/10.1007/S10953-007-9214-6>.
- [108] Y. Li, Q. Fu, S. Yu, M. Yan, L. Berglund, Optically Transparent Wood from a Nanoporous Cellulosic Template: Combining Functional and Structural Performance, 17 (100AD) 19. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.6b00145>.
- [109] Y.G. Caouris, Low temperature stationary collectors, *Compr. Renew. Energy.* 3 (2012) 103–147. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-087872-0.00304-8>.
- [110] M.J. Lewis, Heat transfer mechanisms, *Phys. Prop. Foods Food Process. Syst.* (1996) 246–291. <https://doi.org/10.1533/9781845698423.246>.
- [111] G.E. Tranter, Circular Dichroism Spectrometers, *Encycl. Spectrosc. Spectrom.* (2010) 325–336. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374413-5.00009-9>.
- [112] A. Sibilini, Optimization of Antenna ARMA (Agile Matrix Antenna radiating by pixel elaborated with Meta-material) For beam forming for the RFID and Radar Applications. Electronics. Université de Limoges, 2017. English. NNT : 2017LIMO0061ff. tel-01698830f, (2017).
- [113] Cross Polarization: What It Is and Why It Matters | PetaPixel, (n.d.). <https://petapixel.com/2021/01/19/cross-polarization-what-it-is-and-why-it-matters/> (accessed November 18, 2022).