

Síntese e caracterização de materiais fotocrônicos híbridos impressos em 3D

Synthesis and characterization of 3D printed hybrid photochromic materials

Síntesis y caracterización de materiales fotocrómicos híbridos impresos en 3D

Recebido: 18/07/2025 | Revisado: 01/08/2025 | Aceitado: 02/08/2025 | Publicado: 03/08/2025

Marcyelle Lima Sarquis

ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-7773-6123>

Universidade Federal do Amazonas, Brasil

E-mail: marcyellesarquis@gmail.com

Manuel Gaudon

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6918-2004>

CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB, UMR 5026, F-33600 Pessac, França

E-mail: manuel.gaudon@icmcb.cnrs.fr

Sylvain Danto

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3440-8288>

CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB, UMR 5026, F-33600 Pessac, França

E-mail: sylvain.danto@u-bordeaux.fr

Resumo

Esta pesquisa tem como objetivo a produção peças híbridas polímero-WO₃ transparentes e fotocrônicas por impressão 3D FDM (Modelagem por Deposição Fundida) para aplicações ópticas. Realizou-se uma investigação laboratorial sendo que o método do poliol foi utilizado para a síntese do óxido de tungstênio subestequiométrico WO_{3-x}, que é, então, oxidado pelo dicromato de potássio K₂Cr₂O₇. O fotocromismo do WO₃ sintetizado foi confirmado após irradiação sob lâmpada UV. Experimentos com vários polímeros mostraram que o PMMA é o polímero mais adequado para compor a matriz do material híbrido. Um material híbrido PMMA-WO₃ foi produzido por via solução e caracterizado por espectrofotometria UV-vis-NIR, técnica que confirmou sua propriedade fotocrônica. Como o diâmetro padrão dos filamentos para impressão 3D é de 1,75 mm, a fibração foi considerada ineficaz para a produção de filamentos híbridos adequados de PMMA-WO₃. A extrusão foi escolhida como método para obtenção de filamentos para impressão 3D, no entanto, devido a problemas técnicos com a extrusora, os diâmetros dos filamentos obtidos não eram próximos o suficiente de 1,75 mm para serem impressos diretamente por FDM.

Palavras-chave: Híbrido; PMMA; Óxido de Tungstênio; Impressão 3D.

Abstract

This research aimed to produce transparent and photochromic polymer-WO₃ hybrid parts by FDM 3D printing (layer-by-layer Fused Deposition Modelling) for optical applications. A laboratory investigation was conducted employing the polyol method for the synthesis of sub-stoichiometric tungsten oxide WO_{3-x}, which was subsequently subjected oxidized by potassium dichromate K₂Cr₂O₇. The photochromism of the synthesized WO₃ was confirmed after irradiation under UV lamp. Experiments with several polymers showed that PMMA is the most suitable polymer for composing the matrix of the hybrid material. PMMA-WO₃ hybrid blocks were produced by a solution route and characterized by UV-vis-NIR spectrophotometry, showing its photochromism. As the required diameter of filaments for 3D printing is 1.75 mm, fiberization has been found ineffective for the production of PMMA-WO₃ adequate hybrid filaments. Extrusion was chosen as the method for obtaining filaments for 3D printing, but due to technical problems with the extruder, the diameters of the filaments obtained were not close enough to 1.75 mm to be printed directly by FDM.

Keywords: Hybrid; PMMA; Tungsten Oxide; 3D Printing.

Resumen

Esta investigación tiene como objetivo producir piezas híbridas de polímero-WO₃ transparentes y fotocrómicos mediante impresión 3D FDM (Modelado por Deposición Fundida) para aplicaciones ópticas. Se utilizó el método del poliol para la síntesis de óxido de tungsteno subestequiométrico WO_{3-x}, que luego se oxida con dicromato de potasio K₂Cr₂O₇. El fotocromismo del WO₃ sintetizado se confirmó después de la irradiación bajo lámpara UV. Experimentos con varios polímeros han demostrado que el PMMA es el polímero más adecuado para componer la matriz del material híbrido. Se produjo un material híbrido PMMA-WO₃ mediante solución y se caracterizó por espectrofotometría UV-vis-NIR, técnica que confirmó su propiedad fotocrómica. Dado que el diámetro estándar de los filamentos de impresión 3D es de 1,75 mm, se descubrió que la fibración era ineficaz para producir filamentos híbridos PMMA-WO₃ adecuados. Se eligió la extrusión como método para obtener filamentos para impresión 3D, sin

embargo, debido a problemas técnicos con el extrusor, los diámetros de los filamentos obtenidos no fueron lo suficientemente cercanos a 1,75 mm para ser impresos directamente por FDM.

Palavras clave: Híbrido; PMMA; Óxido de Tungsteno; Impresión 3D.

1. Introdução

Fotocromismo é a mudança reversível na cor de um material induzida pela absorção de radiação eletromagnética (UV, visível ou IR) de um estado termodinamicamente estável A para um estado metaestável B, as duas formas tendo diferentes espectros de absorção (Andron, 2020). Para que a reação fotoinduzida ocorra, o comprimento de onda da luz ao qual o material é submetido deve ser absorvido pelo composto.

O fotocromismo pode estar presente em materiais inorgânicos e orgânicos. Existem vários compostos orgânicos fotocrônicos e uma variedade de possíveis mecanismos de reação, como a fotoisomerização e reações pericíclicas, por exemplo (Pardo, 2011). Segundo Badour (2023), no caso dos materiais fotocrônicos inorgânicos, a radiação eletromagnética induz uma reação de oxidação-redução e os comprimentos de onda envolvidos estão geralmente na faixa UV, ocasionalmente visível. Além disso, as transições eletrônicas contribuem para o fotocromismo desses materiais. Na maioria dos casos, a mudança de cor ocorre devido a uma alteração no estado de oxidação do íon corante, ou seja, o cátion cromóforo. No caso dos óxidos inorgânicos, as origens do fotocromismo estão mais especificamente ligadas aos processos de fotorredução de íons de configuração $(n-1)d^{10}ns^1$ (Ag, Cu, Au) e de íons metálicos em alto estado de oxidação (W^{6+} , Mo^{6+} , Nb^{5+} , V^{5+}) ou à foto-oxidação de íons metálicos (Fe^{3+} , Ni^{2+} e Bi^{3+}).

Quanto às aplicações dos materiais fotocrônicos, estes estão presentes em materiais ópticos com transmissão variável (como óculos oftálmicos fotocrônicos), em cosméticos, em tintas para sistemas de autenticação e em alguns objetos lúdicos (Piard, 2013). No caso de materiais fotocrônicos que apresentam uma reversibilidade rápida, uma aplicação no futuro poderia ser no armazenamento de informações, já que os estados A e B podem ser usados como os bits 0 e 1 do código binário (Alouïse, 2019).

O óxido de tungstênio é um semicondutor. Portanto, há uma lacuna de energia (*band gap*) de 3 eV entre a banda de condução (resultante principalmente dos orbitais $5d^0$ vazios do tungstênio com um estado de oxidação +VI) e a banda de valência (resultante principalmente do grupo de orbitais $2p^6$ cheios do oxigênio). Sob irradiação UV, a energia recebida é maior que os 3 eV necessários para que um elétron cruze a faixa proibida. Ocorre a fotorredução do óxido e criação de excitons: elétrons passam da banda de valência para a banda de condução e há a formação de buracos (ausência de elétrons) na banda de valência. Temporariamente, os elétrons da banda de condução são associados a uma fotorredução dos íons de tungstênio. Sendo assim, os íons de tungstênio apresentam diferentes graus de oxidação sob UV: W^{6+} e W^{5+} . Ocorrem, então, as seguintes reações:



Apesar do consenso da comunidade científica sobre esse processo que leva à formação do bronze de tungstênio, a mudança de cor ainda não é totalmente compreendida. Existem várias hipóteses teóricas para explicar como o óxido de tungstênio muda de amarelo para azul. A causa da coloração azul é uma banda de absorção que aparece na região do infravermelho próximo (NIR) do espectro de absorção. Uma das hipóteses considera que a irradiação UV induz a ressonância de portadores de carga deslocalizados (plasmon) — elétrons da banda de condução — que estariam na origem desta banda

(Agrawal, 2017). Outra explicação leva em conta a reação entre os buracos e a água. A consequência dessa reação seria o aprisionamento de elétrons perto da banda de condução para formar localmente íons W⁵⁺. Neste caso, possivelmente haveria transferências polarônicas entre os íons W⁶⁺ e W⁵⁺, levando à banda de absorção associada à coloração azul do material irradiado (Hui, 2023).

Materiais híbridos são compostos por dois tipos diferentes de materiais, orgânicos e inorgânicos, de modo que haja uma sinergia de propriedades entre essas partes. O óxido de tungstênio não tem boas propriedades mecânicas e não é fácil de processar. Por outro lado, os polímeros são conhecidos por serem flexíveis. Sendo assim, seria vantajoso produzir um compósito de polímero-WO₃ para sistemas ópticos flexíveis, combinando as propriedades fotocrônicas desse óxido com as propriedades mecânicas dos polímeros (Badour, 2023). Também é muito difícil produzir óxido de tungstênio na forma de filmes que sejam suficientemente finos e densos para serem transparentes e, ao mesmo tempo, manterem as propriedades fotocrônicas. Em aplicações que exigem a transparência de dispositivos fotocrônicos (como óculos oftálmicos ou janelas inteligentes), a dispersão de partículas fotocrônicas em uma matriz de polímero transparente oferece grandes vantagens. As matrizes que podem ser consideradas no contexto deste estudo são, portanto, polímeros termoplásticos transparentes. Além disso, é notável que a transparência é essencial, visto que quando o material híbrido é submetido à radiação UV, as nanopartículas de WO₃ devem receber uma parte significativa da radiação para manter seu caráter fotocrônico. Em relação ao comportamento reológico ótimo do polímero, considerando-se os processos de modelagem, um grau muito alto de reticulação seria desvantajoso, pois limitaria sua capacidade de fibragem.

Os polímeros de possível interesse para este trabalho são o polimetilmetacrilato (PMMA), poliamida 6.6 (náilon), poliuretano (TPU), polietileno tereftalato glicol (PETG), poliacetato de vinila (PVA), policarbonato (PC) e polipropileno (PP).

Uma das técnicas de impressão 3D mais utilizadas é a Modelagem por Deposição Fundida conhecido em inglês como *Fused Deposition Modelling* (FDM) ou *Fused Filament Fabrication* (FFF). Esse método é fácil de implementar e requer custos moderados de energia e material, no caso de impressão de um polímero termoplástico. Em geral, esta técnica é utilizada para imprimir polímeros termoplásticos amorfos — como o policarbonato ou acrilonitrila butadieno estireno (ABS) — ou semicristalinos — como o polipropileno ou o ácido polilático (PLA). As impressoras comerciais trabalham com filamentos com um diâmetro (Φ) de 1,75 mm ou 2,85 mm.

A adição de nanomateriais em polímeros para impressão 3D pode possibilitar a criação de compósitos funcionais. Nanomateriais podem ser utilizados para otimizar as propriedades mecânicas das peças impressas (Techniques de l'ingénieur, 2020). A homogeneidade da dispersão de nanopartículas em polímeros é essencial para a produção de um compósito com as propriedades desejadas usando a técnica de impressão 3D. No entanto, a obtenção dessa homogeneidade é difícil, visto que existem interações atrativas entre as nanopartículas que criam agregados induzidos por forças de Van der Waals. Há várias maneiras de evitar a formação desses agregados — como ultrassom, uso de agentes dispersantes e secagem a vácuo (Li, 2020).

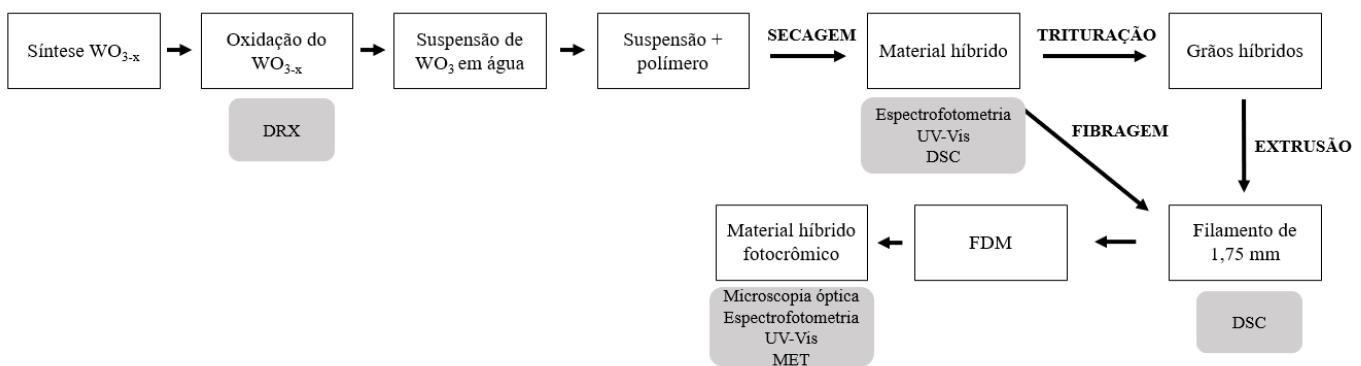
Esta pesquisa tem como objetivo a produção peças híbridas polímero-WO₃ transparentes e fotocrônicas por impressão 3D FDM (Modelagem por Deposição Fundida) para aplicações ópticas.

2. Metodologia

Realizou-se uma pesquisa experimental, laboratorial e, de natureza quantitativa (Pereira *et al.*, 2018; Gil, 2017) para a determinação do procedimento experimental.

O objetivo deste trabalho é obter um objeto híbrido fotocrônico e transparente usando impressão 3D. As etapas de síntese, modelagem e caracterização são apresentadas na Figura 1.

Figura 1 - Road map para a obtenção do objeto final.



Fonte: Autores (2024).

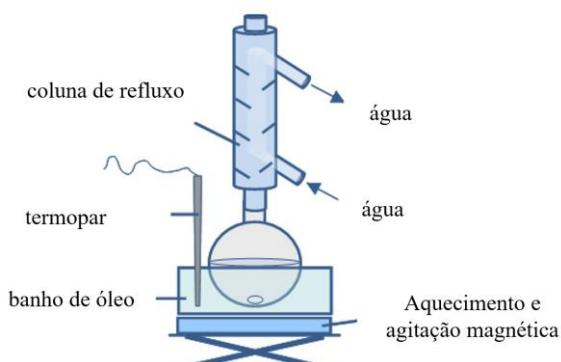
2.1 Síntese e caracterização do pó fotocrômico

Primeiramente, o óxido de tungstênio subestequiométrico (WO_{3-x}) é sintetizado usando o método do poliol, que permite a síntese de nanopartículas de óxido metálico que são bem definidas em termos de tamanho, forma, composição e cristalinidade (Dong, 2015). Essa técnica consiste pôr um precursor de metal em suspensão em um solvente de glicol e aquecer a solução à temperatura de refluxo (Bensebaa, 2013). A família de polióis inclui o etilenoglicol (MEG), o polietilenoglicol (PEG) e o glicerol.

O mecanismo de reação ocorre em dois estágios: primeiro, o precursor é hidrolisado pelo aquecimento do solvente. Em seguida, a precipitação (germinação-crescimento) do material desejado ocorre à medida que a temperatura aumenta e a constante dielétrica do solvente diminui. Além disso, os polióis atuam como estabilizadores coloidais na superfície das moléculas e isso controla a nucleação, o crescimento e a aglomeração das nanopartículas (Brayner, 2013).

O precursor usado neste trabalho é o cloreto de tungstênio (WCl_6) e o solvente poliol é o dietilenoglicol. A proporção dos reagentes foi calculada de forma que a concentração do óxido de tungstênio subestequiométrico obtido fosse de 0,1 M. A proporção de DEG/água é de 90:10. A solução foi aquecida em um frasco a 180°C por 1 h em uma configuração de refluxo (Figura 2), para obter o precipitado de cor azul.

Figura 2 - Montagem experimental para o método poliol.



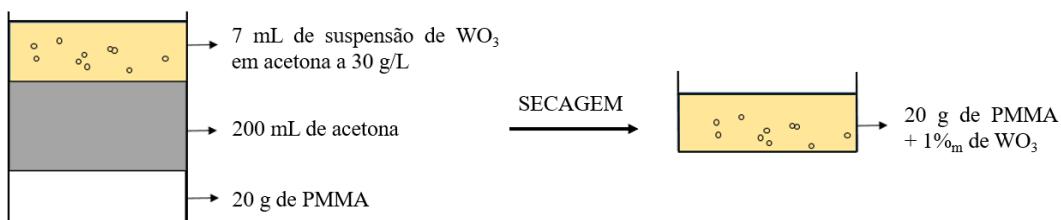
Fonte: Bourdin (2020).

O óxido obtido pode ser caracterizado por difração de raios-X (XRD) para obter informações sobre a estrutura cristalina (Valette, 2024). Em seguida, o óxido de tungstênio subestequiométrico deve ser oxidado pela adição de uma solução aquosa de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), visto que os íons $Cr_2O_7^{2-}$ são oxidantes. Para tal, foi preparada uma solução aquosa de dicromato de potássio em uma concentração de 0,02 M.

2.2 Síntese e caracterização do material híbrido

Paralelamente às etapas de síntese e oxidação do óxido de tungstênio, 20 g de polimetilmetacrilato (PMMA) foram dissolvidos em um solvente específico (acetona). O óxido de tungstênio oxidado (WO_3) é posto em solução com acetona para evitar a ocorrência de interações repulsivas entre o óxido e os solventes do polímero. Essa suspensão de WO_3 em acetona é adicionada à solução de PMMA e acetona sob agitação e a secagem é realizada em uma capela de exaustão, mantendo-se a agitação durante o processo (Figura 3).

Figura 3 - Síntese do bloco híbrido PMMA- WO_3 .



Fonte: Autores (2024).

O volume de suspensão a ser adicionado foi calculado para que a porcentagem em massa de WO_3 no PMMA fosse de 1%. O bloco híbrido foi cortado manualmente em fragmentos milimétricos milímetros para facilitar a extrusão.

O bloco híbrido obtido pode ser caracterizado por Calorimetria de varredura diferencial (DSC) para comparar as temperaturas de transição vítreia da resina PMMA com a do bloco dopado com uma determinada porcentagem em massa de WO_3 (Pierre, 1999).

O material híbrido foi também caracterizado por Espectrofotometria Ultravioleta-Visível-Infravermelho (UV-Vis-NIR) após irradiação sob uma lâmpada UV em diferentes intervalos de tempo para garantir seu fotocromismo.

2.3 Fabricação do filamento

Após a secagem, forma-se um bloco híbrido composto de PMMA e WO_3 . O objetivo é fazer um filamento — cujo diâmetro Φ seja de 1,75 mm — a partir desse bloco. Há duas metodologias possíveis: fibragem e extrusão. Para usar o método de fibragem, o bloco híbrido deve ter a forma cilíndrica de uma pré-forma, que será fundida. Por outro lado, se o método de extrusão for escolhido, o bloco híbrido deverá ser moído em pequenos grãos que serão postos em uma extrudora.

2.4 Impressão 3D

O filamento fabricado deve ter um diâmetro de 1,75 mm, sendo este o diâmetro padrão para impressão 3D. Quando o filamento estiver pronto, ele deverá ser impresso usando o método de Modelagem por Deposição Fundida (FDM) para a obtenção do produto híbrido final, transparente e fotocrômico. Esse objeto pode ser caracterizado por microscopia óptica, microscopia eletrônica de transmissão e espectrofotometria UV-visível-NIR.

3. Resultados e Discussão

3.1 Seleção do polímero

Testes de solubilidade foram realizados nos polímeros PMMA, PVA, Náilon, TPU e PETG em seus solventes específicos. O PMMA e o TPU foram misturados com acetona, o náilon com ácido fórmico, o PVA com água e o PETG com metil etil cetona. A massa de cada polímero era de 2g. Os resultados desses testes são apresentados no Quadro 1.

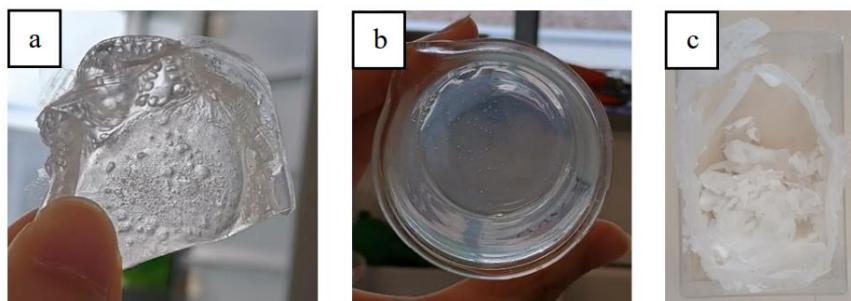
Quadro 1 - Solubilidade de polímeros em seus solventes específicos.

Polímero	Solvente				
	Acetona	Água	Ácido fórmico (a 50 °C)	Ácido fórmico (a 120 °C em refluxo)	Metil etil cetona
PMMA	Solúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
Náilon	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Solúvel	Insolúvel
PVA	Insolúvel	Solúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
TPU	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
PETG	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel

Fonte: Autores (2024).

As soluções de polímero-solvente foram secas em uma capela de exaustão. Filmes de polímero foram formados durante a secagem. Esses filmes eram transparentes no caso do PMMA e do PVA. O filme de náilon tinha cor esbranquiçada (Figura 4).

Figura 4 - Filmes de (a) PMMA, (b) PVA e (c) Náilon.



Fonte: Autores (2024).

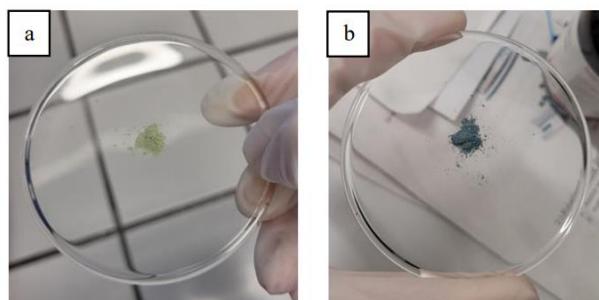
O PVC demonstrou boa solubilidade na água, mas sua natureza higroscópica o torna menos adequado para a aplicação desejada. Quanto ao náilon, a evaporação do solvente é difícil quando se tenta solubilizar grandes quantidades. Por fim, o PMMA foi selecionado como a melhor opção para compor a matriz, dada a sua transparência e os resultados promissores obtidos em trabalhos anteriores feitos por Badour (2023).

3.2 Óxido de tungstênio

Seguindo o procedimento experimental descrito na Seção 2.1, a adição de WO_{3-x} na solução aquosa sob agitação tornou o pó amarelo durante a reação, indicando sua oxidação até WO_3 . Para verificar o fotocromismo do óxido de tungstênio sintetizado, o óxido foi submetido à irradiação sob lâmpada UV a um comprimento de onda de 365 nm durante 1 hora. Durante a irradiação, o pó mudou de cor de amarelo para azul, o que confirma a obtenção de um óxido WO_3 estequiométrico após a

oxidação. Sendo assim, o caráter fotocrômico foi confirmado pela irradiação sob lâmpada UV, que produz a coloração rápida do composto (Figura 5).

Figura 5 - WO_3 (a) antes e (b) após 1 hora de irradiação sob lâmpada UV.



Fonte: Autores (2024).

3.3 Difração de raios-X (DRX) do óxido de tungstênio

A difração de raios X é uma técnica de caracterização que se baseia na interação de um feixe incidente de raios X com o material cristalino. O feixe é difratado principalmente nas direções associadas às famílias de planos cristalográficos (h,k,l) de acordo com a lei de Bragg:

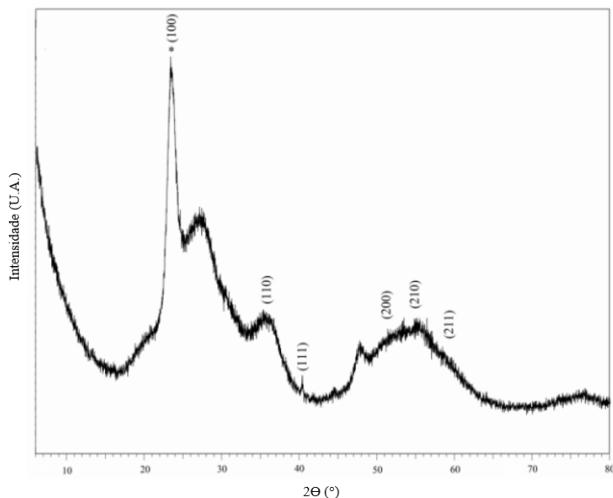
$$n\lambda = 2d_{h,k,l} \sin \theta \quad (4)$$

Onde n é um número inteiro (ordem de difração), λ é o comprimento de onda incidente dos raios-X, $d_{h,k,l}$ é a distância interplanar de uma família de planos (h,k,l) e θ é o ângulo de difração dos raios-X no sólido cristalino (Valette, 2024).

Através da medida dos ângulos e intensidades difratados, é possível obter o grupo espacial, as dimensões da malha cristalina do material analisado e uma imagem da densidade eletrônica na malha em 3 dimensões. Essa densidade determina a posição média dos átomos do cristal que compõem o motivo cristalino.

O óxido de tungstênio foi analisado por DRX (Figura 6). Várias estruturas de WO_3 estão listadas na literatura, entretanto, em todos os casos o átomo de tungstênio é cercado por octaedros formados pelos 6 átomos de oxigênio vizinhos (Zheng, 2011). O modelo da estrutura cristalina do WO_3 é o mesmo do trióxido de rênio (ReO_3), onde uma rede 3D é estabelecida por encadeamento de octaedros WO_6 que compartilham seus vértices. O óxido de tungstênio também pode possuir uma estrutura não estequiométrica (WO_{3-x}). Essa variabilidade é resultado da estrutura da malha do WO_3 , que permite deficiências de oxigênio, o que resulta na formação de diferentes graus de oxidação do tungstênio (Badour, 2023).

Figura 6 - Espectro de DRX do óxido de tungstênio.



Fonte: Autores (2024).

Os picos observados na DRX correspondem bem aos planos cristalográficos característicos desse óxido. O alargamento das linhas ocorre devido ao caráter nanométrico do óxido. A duplicação do primeiro pico (100) mostra o caráter subestequiométrico do óxido (associado a uma condensação de certos octaedros WO_6). Esse pico representa a distância entre os tungstênios da malha (ou a altura de um octaedro WO_6).

É possível calcular aproximadamente o tamanho dos cristalitos a partir dos picos de difração, pelo método de Debye-Scherrer:

$$t = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (5)$$

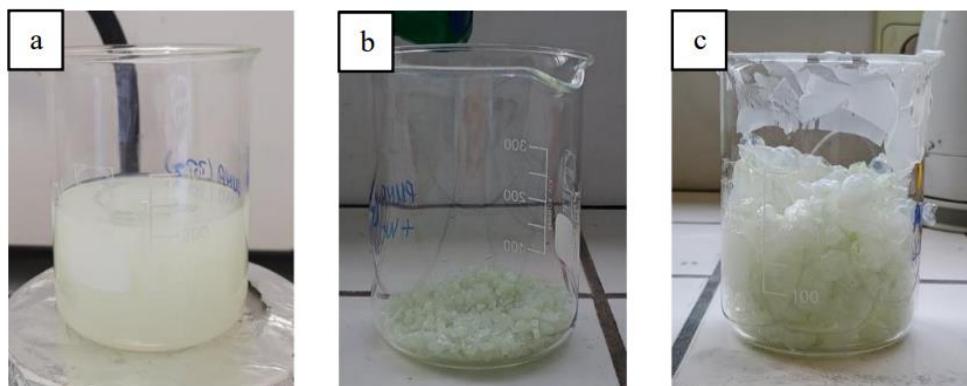
Onde K é a constante de Scherrer, cujo valor é 0,9, λ é o comprimento de onda incidente em DRX, β é a largura a meia altura e θ é o ângulo de Bragg do pico.

O cálculo foi feito a partir do segundo pico de difração (110) e o tamanho médio dos cristalitos é de 6 nm.

3.4 Preparação do material híbrido

Segundo o procedimento experimental descrito na Seção 2.2, os grãos híbridos foram secos em uma estufa a vácuo durante uma noite e a secagem levou ao inchaço desses grãos (Figura 7), que foram triturados em um misturador, para posteriormente serem postos em uma estrudora.

Figura 7 - Solução de PMMA-WO₃ em acetona (a). Grãos híbridos após secagem e trituração manual (b). Grãos inchados após secagem em estufa a vácuo (c).



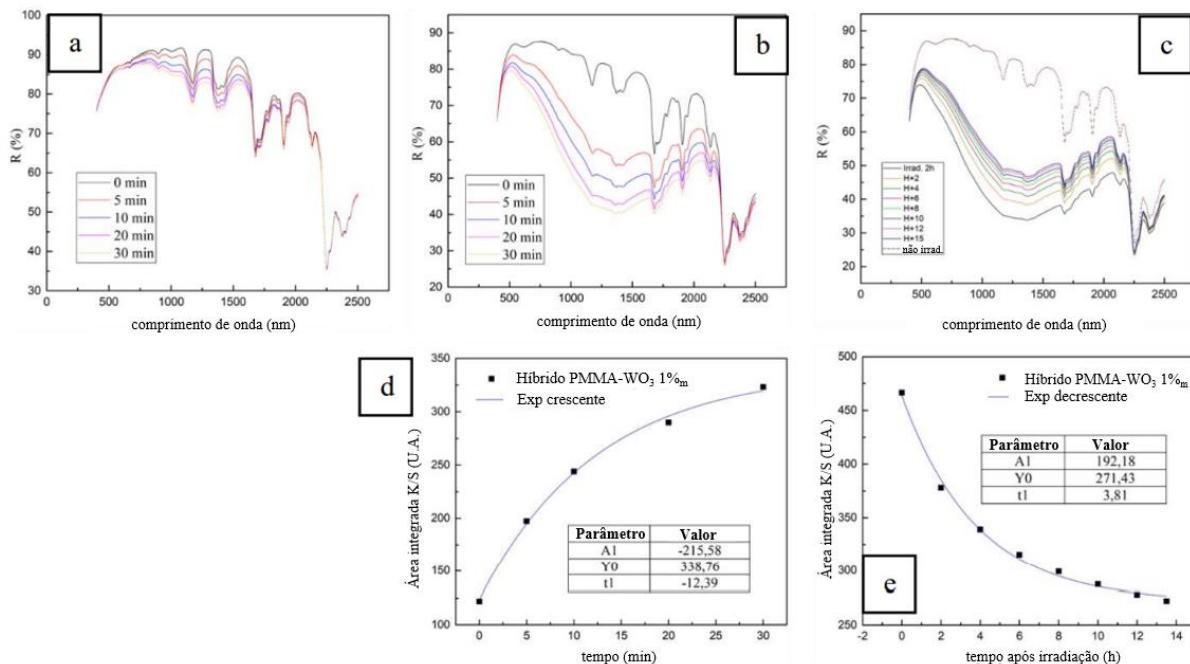
Fonte: Autores (2024).

3.5 Espectrofotometria Ultravioleta-Visível-Infravermelho do material híbrido

As propriedades ópticas das amostras são avaliadas por reflexão difusa utilizando um espectrômetro UV-visível-IR Cary 5000 equipado com uma esfera de integração. Os espectros de uma camada de pó opaco colocada em uma célula fechada por uma janela de quartzo (transparente na faixa de análise) são registrados entre 400 e 2500 nm. Uma linha de base é previamente estabelecida a partir do espectro de reflexão difusa do halon, que é um composto branco que reflete quase toda a luz incidente em toda a faixa de comprimentos de onda estudada. Ao comparar amostras não irradiadas ou irradiadas sob lâmpada UV, essa técnica permite observar o comportamento fotocromático do material híbrido.

Duas amostras de PMMA-WO₃ com 1%_m de WO₃ foram preparadas com dois métodos de síntese diferentes: uma primeira elaborada através da mistura manual do pó WO₃ com os grãos de resina PMMA (co-moagem) e a outra a partir de um bloco híbrido PMMA-WO₃ obtido por via líquida (ver Seção 3.4). A refletância dessas duas amostras foi medida em uma faixa de comprimento de onda de 400 a 2500 nm sem irradiação e após 5, 10, 20 e 30 minutos de irradiação sob lâmpada UV a 365 nm. Os resultados são apresentados na Figura 8.

Figura 8 - Espectros de reflectância em “coloração” do pó de uma mistura manual PMMA-WO₃ (a), de um híbrido PMMA-WO₃ 1%_m sintetizado via solução (b). Espectro de refletância em “descoloração” do híbrido (c). Evolução da absorbância K/S do híbrido em «coloração» (d) e em «descoloração» (e).



Fonte: Autores (2024).

O espectro relativo ao pó proveniente de um bloco híbrido sintetizado por via solução mostra um efeito photocromático que pode ser observado principalmente no infravermelho próximo (NIR) devido à transferência de carga de W⁵⁺ para W⁶⁺, responsável pela banda de absorção no visível-NIR centrado a 1000 nm (Badour, 2023). Os picos estreitos presentes nos espectros são causados pelas bandas do polímero. O photocromismo da amostra feita por mistura manual é baixo em comparação com o forte photocromismo observado nos grãos híbridos. Uma hipótese de interpretação é, que no material híbrido, há a criação de interfaces químicas entre o óxido de tungstênio e o PMMA, o que não ocorre em uma mistura manual. As ligações criadas (tipo Van der Waals) entre o polímero e o óxido de tungstênio no bloco híbrido aparentemente favorecem os mecanismos de fotorredução associados ao photocromismo.

A teoria de Kubeka-Munk permite a conversão da refletância registrada na faixa de comprimento de onda de 400 nm a 2500 nm em um espetro de absorbância pela relação:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R^2)}{2R} \quad (6)$$

Sendo R a refletância (Zheng, 2011). Na Figura 8-d, o gráfico da soma de todas as relações K/S para cada comprimento de onda a 0, 5, 10, 20 e 30 minutos sob irradiação UV vs tempo tem uma boa concordância com uma função exponencial crescente. O valor t1 corresponde ao tempo de meia-vida do photocromismo da amostra, que é de 12 minutos. Isso mostra a cinética rápida do fenômeno.

Para analisar a descoloração (ou “branqueamento”) do híbrido, a amostra foi irradiada durante 2 horas e, em seguida, colocada no espetrômetro para retornar à sua coloração inicial durante 15 horas. O espetro de refletância foi registrado durante esse tempo em intervalos de 30 minutos. O gráfico na Figura 8-c mostra esse processo e a diferença entre o estado final após 15 horas e o estado não irradiado. Há uma diferença entre as curvas do estado inicial e do estado final, portanto, a

reversibilidade do processo photocromático não é total. Além disso, no gráfico da soma de todas as relações K/S para a descoloração, os pontos experimentais têm uma boa concordância com uma função exponencial decrescente. O fenômeno da re-oxidação de W^{5+} a W^{6+} é muito lento em comparação com a fotorredução de W^{6+} para W^{5+} , conforme o esperado pela literatura (Badour *et al.*, 2023). O tempo de meia-vida neste caso é aproximadamente 4h, então a cinética é lenta. A reversibilidade deste processo pode ser estimada pelo cálculo da relação A1/Y0, igual a 70%.

3.6 Fibragem

O processo de fibragem é usado principalmente para a fabricação de fibras ópticas de polímero ou vidro. Consiste em aquecer uma pré-forma (de polímero, neste caso) acima da sua temperatura de transição vítreia para que a fibra formada pelo efeito da gravidade se prenda ao sistema de rolamento. Normalmente, o diâmetro das fibras fabricadas por uma torre de trefilação de fibras varia entre 70 e 300 μm (Strutynski, 2015). O objetivo deste trabalho, no entanto, é obter um filamento de 1,75 mm de diâmetro, sendo este o diâmetro especificado para fazer uma impressão 3D por deposição de filamento fundido. Este diâmetro apresenta uma grande dificuldade em relação às possibilidades da torre de fibra.

Após os testes de fibragem, a obtenção de um filamento de 1,75 mm não foi possível devido às limitações do método. O grande diâmetro provoca uma alta viscosidade do polímero no forno, tornando a tensão exercida pelo material muito elevada. Além disso, o baixo raio de curvatura do tensiómetro impede o enrolamento do filamento e a sua fixação ao tambor.

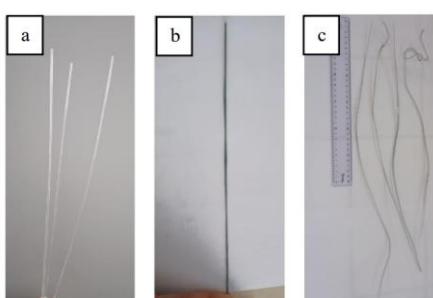
3.7 Extrusão

A extrusão é um método de moldagem de polímeros. Trata-se de um processo contínuo que permite fabricar produtos de seção constante (filmes, placas, tubos, perfis) através da passagem por uma extrudora. O uso desta técnica pode levar à fabricação de filamentos de polímeros/nanopartículas bem dispersos com seções adaptadas ao método de impressão FDM.

Os parâmetros que podem ser controlados durante o processo de extrusão são: a temperatura de extrusão, a pressão Auger do parafuso, o nível de ventilação e a velocidade de estiramento do filamento. A temperatura de extrusão deve ser superior à temperatura de transição vítreia do polímero. A pressão Auger representa a força empregada pela máquina para a extrusão. Cada um desses parâmetros influencia a viscosidade do polímero na saída do bocal e o diâmetro final do filamento.

Os testes foram realizados inicialmente na resina de PMMA de referência (AcrypetTM). Em seguida, foram realizados testes em grãos de bloco híbrido PMMA-TiO₂ com 0,25%_m de TiO₂, em grãos de bloco híbrido PMMA-WO₃ com 1%_m de WO₃ e em uma amostra PMMA-WO₃ com 1%_m de WO₃ feita pela mistura manual do pó de óxido de tungstênio com os grãos de resina de PMMA. Como as extrusões estavam no modo “manual”, o gerenciamento dos parâmetros de extrusão foi feito em tempo real durante o processo. Os filamentos obtidos são mostrados na Figura 9.

Figura 9 - Filamentos de PMMA-TiO₂ 0,25%_m (a), de PMMA-WO₃ 1%_m produzido por via solução (bloco híbrido) (b) e de PMMA-WO₃ 1%_m produzido por mistura manual (c)



Fonte: Autores (2024).

Os filamentos de PMMA-TiO₂ obtidos são transparentes porque a porcentagem em massa do óxido de titânio é baixa. O filamento do híbrido PMMA-WO₃ 1%_m apresenta uma forte coloração azulada, enquanto o filamento de PMMA-WO₃ 1%_m produzido por mistura manual apresenta uma fraca coloração azul.

O método utilizado para calcular a precisão do diâmetro dos filamentos obtidos foi a Distribuição t de Student. Sendo assim, a variância s^2 é dada por:

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \quad (7)$$

Onde n é o número de pontos medidos, X_i uma variável aleatória e \bar{X} a média empírica.

A precisão Δv é:

$$\Delta v = \frac{\sqrt{s^2}}{\sqrt{n}} \cdot t_{\alpha/2}^{n-1} \quad (8)$$

Sendo $t_{\alpha/2}^{n-1}$ o coeficiente de Student e α o risco entre 0 e 1.

Os cálculos foram realizados considerando um nível de confiança $1 - \alpha$ de 98%, com 20 pontos de medição. O comprimento dos filamentos utilizados para realizar este cálculo foi de aproximadamente 40 cm.

As amostras extrudadas, bem como os parâmetros de extrusão utilizados para o PMMA puro, PMMA-TiO₂ e PMMA-WO₃ e os diâmetros médios dos filamentos são apresentados no Quadro 2:

Quadro 2 - Resultados dos filamentos obtidos por extrusão com seus respectivos parâmetros.

Material extrudado	Temperatura de extrusão (°C)	Pressão Auger	Velocidade de estiramento	Nível de ventilação	Diâmetro (mm)
PMMA	200	20	26	6	1,70 ± 0,06
PMMA-TiO ₂	206	15	8	5	1,71 ± 0,04
PMMA-WO ₃ (sintetizado via solução)	212	15	25	5	1,52 ± 0,13
PMMA-WO ₃ (mistura manual)	250	20	23	20	2,27 ± 0,18

Fonte: Autores (2024).

Um filamento comercial convencional utilizado em processos de impressão FDM tem um diâmetro de 1,75 ± 0,05 mm (UltimakerTM).

Um filamento de PMMA de referência com um diâmetro médio próximo do diâmetro pretendido pode ser produzido, com um comprimento de filamento de 37 cm. Foi também possível elaborar um filamento com um diâmetro próximo do de uma fibra comercial a partir do híbrido PMMA-TiO₂ a 0,25%_m. Por outro lado, não foi possível obter um diâmetro próximo de 1,75 mm a partir do bloco híbrido de PMMA-WO₃ a 1%_m de WO₃, nem a partir da mistura manual PMMA-WO₃ a 1%_m.

É importante levar em consideração que, entre os testes com a amostra de PMMA-TiO₂ e amostras de PMMA carregadas com WO₃, a extrusora apresentou problemas técnicos. Testes realizados em amostras de PMMA carregadas com cobre (muito viscosas mesmo no limite de temperatura do equipamento) bloquearam o parafuso, sem permitir um retorno completo ao normal posteriormente. Isso pode explicar a impossibilidade de obter um filamento com um diâmetro mais próximo do esperado (1,75 mm) para os últimos testes com os compósitos PMMA-WO₃ a 1%_m.

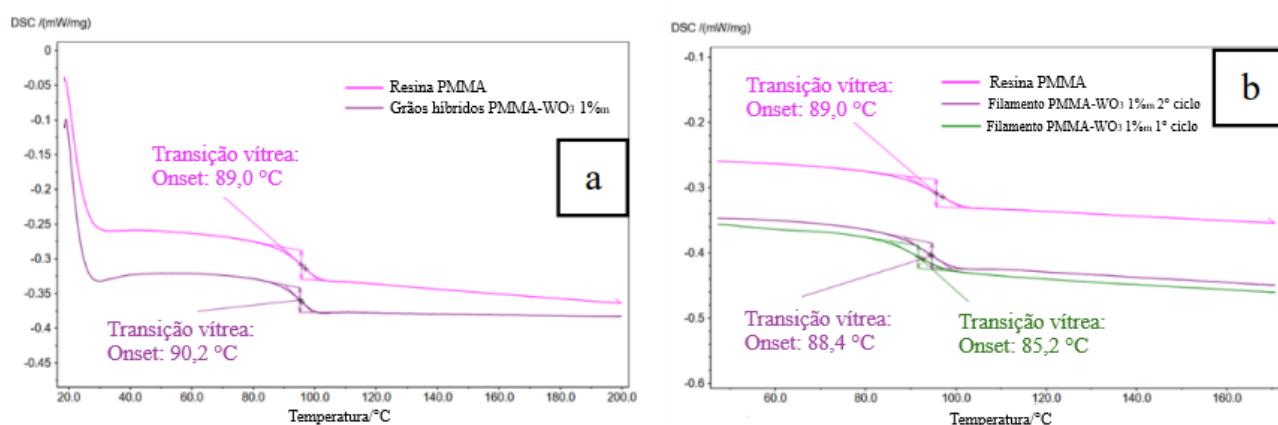
3.8 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Neste trabalho, o objetivo da análise DSC é analisar se a adição de 1%_m de WO₃ tem um efeito sobre a temperatura de transição vítreia do PMMA comercial de referência (AcrypetTM). Três amostras foram analisadas: (i) PMMA puro, (ii) grãos de bloco híbrido PMMA-WO₃ com 1%_m de WO₃ e (iii) o filamento obtido por extrusão a partir desses grãos.

Os testes foram realizados em dois ciclos de aumento e diminuição de temperatura, até 200 °C cada. Este protocolo de medição permite (i) um melhor contato do polímero com a célula de medição durante a segunda passagem e, portanto, uma melhor sensibilidade (ii) a eliminação das impurezas voláteis retidas durante a síntese da amostra e (iii) o relaxamento das tensões mecânicas presentes na amostra durante seu histórico térmico de síntese — como durante a pré-secagem em estufa e a extrusão do material híbrido, por exemplo. Este protocolo pode ser implementado devido à boa estabilidade térmica do PMMA.

A incerteza do equipamento é de ±2 °C. A rampa de temperatura da análise foi de 10 °C/min e o valor “ONSET” (início da transição vítreia) foi determinado como marcador do fenômeno térmico. Os gráficos relativos a essas análises são apresentados na Figura 10 e as temperaturas de transição vítreia obtidas no Quadro 3.

Figura 10 - DSC comparativa entre a resina de PMMA e os grãos híbridos PMMA-WO₃ 1%_m (a) e entre a resina de PMMA com o filamento extrudado de PMMA-WO₃ 1%_m (b)



Fonte: Autores (2024).

Quadro 3 - Temperaturas de transição vítreia obtidas por DSC.

Amostra	Tg onset (±2 °C)
Resina de PMMA	89,0
Grãos de PMMA-WO ₃ 1% _m	90,2
Filamento extrudado PMMA-WO ₃ 1% _m (primeira passagem)	85,2
Filamento extrudado PMMA-WO ₃ 1% _m (segunda passagem)	88,4

Fonte: Autores (2024).

A Figura 10-a compara o perfil DSC do PMMA de referência com a da segunda passagem de grãos de PMMA-WO₃ a 1%_m. Conforme mencionado anteriormente, os grãos de PMMA-WO₃ a 1%_m foram obtidos pela via solução, na qual o PMMA foi solubilizado em acetona e, em seguida, uma suspensão de óxido de tungstênio em acetona foi adicionada à solução. Esse gráfico mostra que, dentro da margem de erro, a transição vítreia das duas amostras é equivalente, o que mostra que as interações entre o tungstênio e as cadeias de PMMA têm pouco impacto sobre as propriedades reológicas dos compósitos.

Considerando a incerteza, não é possível concluir que a adição de 1% em massa de WO_3 tenha um efeito real sobre a temperatura de transição vítreia do PMMA.

A Figura 10-b compara os perfis de DSC do PMMA puro e das duas passagens do filamento extrudado de PMMA- WO_3 a 1%_m. Pode-se perceber que há uma variação significativa entre os resultados obtidos na primeira e na segunda passagem. A temperatura de transição vítreia do filamento híbrido foi de 85,2°C na primeira passagem, cerca de 4 graus mais baixa do que a do PMMA puro. Uma hipótese para explicar essa diferença é a possível redução da força de ligação entre as cadeias do polímero induzida pelo alongamento do polímero extrudado. Ao final da segunda passagem, que elimina o histórico térmico do polímero, observa-se um comportamento semelhante ao do PMMA puro.

De acordo com a literatura, a adição de 5% em massa de moléculas de iodo, 2,5% em massa de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) ou 0,86% em massa de nanotubos de carbono de parede única ao PMMA causa uma diminuição na T_g de cerca de 2°C (Zidan; Abdelrazek, 2005; Fraser, 2012; Hajduk, 2021). Esse valor é semelhante à margem de erro do equipamento usado neste trabalho.

4. Conclusão

O objetivo deste trabalho é a realização da síntese, caracterização e moldagem de um material híbrido, fotocrômico e transparente impresso em 3D por FDM. A composição desse material inclui óxido de tungstênio, um material fotocrômico inorgânico, e PMMA como polímero devido às suas propriedades de transparência.

O óxido de tungstênio foi sintetizado e oxidado com sucesso, resultando em um óxido amarelo com comportamento fotocrômico. Materiais híbridos PMMA- WO_3 foram então desenvolvidos, e o caráter fotocrômico dos materiais híbridos foi mantido. Os testes de fibragem mostraram que esse método não é adequado para a produção de filamentos de 1,75 mm para impressão 3D. O material híbrido PMMA- WO_3 foi, então, submetido à extrusão. O diâmetro dos filamentos obtidos e sua precisão não estão muito longe do valor de diâmetro visado para as amostras de PMMA- TiO_2 . No entanto, falhas progressivas na extrusora do laboratório, o que impossibilitou a obtenção de filamentos híbridos fotocrônicos de PMMA- WO_3 . A caracterização estrutural do óxido de tungstênio foi realizada por difração de raios X (XRD), enquanto a análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizada para estudar as propriedades térmicas do PMMA, do híbrido PMMA- WO_3 e dos filamentos extrudados. Observou-se que a adição de 1% em massa de óxido de tungstênio não teve impacto significativo na temperatura de transição vítreia do polímero. A impressão 3D do filamento híbrido PMMA- WO_3 por deposição de material fundido (FDM) não pôde ser realizada de forma satisfatória, devido às limitações técnicas da extrusora utilizada.

Um estudo reológico do PMMA dopado com 1% em massa de óxido de tungstênio e com outras porcentagens mássicas possibilitaria uma compreensão mais aprofundada das alterações reológicas do polímero após a dopagem. Além disso, a realização de análises de DSC com diferentes porcentagens de WO_3 permitiria o estudo do efeito da quantidade de óxido de tungstênio na temperatura de transição vítreia do PMMA.

Referências

- Agrawal, A., Johns, R. W., Milliron, D. J. (2017). Control of Localized Surface Plasmon Resonances in Metal Oxide Nanocrystals. *Annual Review of Materials Research*, 47(1), 1–31.
- Andron, I (2020). Oxydes et fluorures photochromiques inorganiques : approches expérimentale et calculatoire. Université de Bordeaux.
- Badour, Y., Danto, S., Albakour, S., Mornet, S., Penin, N., Hirsch, L., Gaudon, M. (2023). Low-cost WO_3 nanoparticles/PVA smart photochromic glass windows for sustainable building energy savings. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 255, 112291 (11 p.).
- Badour, Y. (2023). Unlocking the Potential of Photochromic Tungsten Oxide (WO_{3-x}) Materials : Synthesis, Characterization, and Shaping of Hybrid Organic-Inorganic WO_3 -Doped Systems (0D, 1D, 2D) for Optical Applications. Université de Bordeaux.

- Bensebaa, F. (2013). Chapter 2 - Wet Production Methods. *Interface Science and Technology, Nanoparticle Technologies*. Editora Elsevier, 19, 85–146.
- Bourdin, M. (2020). Poudres et films à base d'oxyde de tungstène WO₃ pour applications photoniques : photochromisme et électrochromisme. Université de Bordeaux, Université Laval.
- Brayner, R., Fiévet, F., Coradin, T. (2013). *Nanomaterials: A Danger or a Promise?: A Chemical and Biological Perspective*. Editora Springer-Verlag. Atlas.
- Dong, H., Chen, Y. C., Feldmann, C. (2015). Polyol synthesis of nanoparticles: status and options regarding metals, oxides, chalcogenides, and non-metal elements. *Green Chem.*, 17(8), 4107–4132.
- Fraser, R. A., Stoeffler, K., Ashrafi, B., Zhang, Y., Simard, B. (2012). Large-Scale Production of PMMA/SWCNT Composites Based on SWCNT Modified with PMMA. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4(4), 1990–1997.
- Gil, A. C. (2017). *Como elaborar projetos de pesquisa*. (6 ed.). Editora Atlas.
- Hajduk, B., Bednarski, P., Jarka, H., Janeczek, M., Godzierz & T. Tański. (2021). Thermal and Optical Properties of PMMA Films Reinforced with Nb₂O₅ Nanoparticles. *Scientific Reports*, 1(1), 22531.
- Hui, B., Wu, D., Huang, Q., Cai, L., Li, G., Li, J., Zhao, G. (2015). Photoresponsive and Wetting Performances of Sheet-like Nanostructures of Tungsten Trioxide Thin Films Grown on Wood Surfaces. *RSC Adv.*, 5(90), 73566–73574.
- Le Duigou, A., Chabaud, G., Castro, M. (2021). *Impression 3D/4D de matériaux composites thermoplastiques*. Techniques de l'ingénieur. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/finitions-des-plastiques-fabrication-additive-des-polymeres-42475210/impression-3d-4d-de-materiaux-composites-thermoplastiques-bm7922/>
- Li, Y., Peng, S., Miao, J., Zheng, L., Zhong, J., Wu, L., Weng, Z. (2020). Isotropic Stereolithography Resin Toughened by Core-Shell Particles. *Chemical Engineering Journal*, 394, 124873.
- Pardo, R., Zayat, M., Levy, D. (2011). Photochromic Organic-Inorganic Hybrid Materials. *Chem. Soc. Rev.*, 40(2), 672–687. <https://doi.org/10.1039/C0CS00065E>.
- Pereira, A. S. et al. (2018). *Metodologia da pesquisa científica*. [free ebook]. Editora UFSM.
- Piard, J. (2013). Le photochromisme : définition et applications. *Le Bulletin de l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie*, 107(954), pp.549-559. *Le Bulletin de l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie*, 107 (954), pp.549-559.
- Pierre, C. (1999). L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) : application à la chimie. *L'Actualité Chimique*, N°222, 13. Société Chimique de France (SCF).
- Strutynski, C. (2015). Fibres tellurites pour sources supercontinuum infrarouges : gestion des profils opto-géométriques et des absorptions extrinsèques, Université de Bourgogne.
- Valette, S. (2024). *Techniques de caractérisation des céramiques*. Techniques de l'ingénieur. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/ceramiquesproprietes-et-elaboration-42578210/techniques-de-caracterisation-des-ceramiques-n4806/>.
- Zheng, H., Zhen Ou, J., Strano, M. S., Kaner, R. B., Mitchell, A., Kalantar-zadeh, K. (2011). Nanostructured Tungsten Oxide – Properties, Synthesis, and Applications. *Advanced Functional Materials*, 21(12), 2175–2196.
- Zidan, H. M.; Abdelrazek, E. M. (2005). Structural and Optical Properties of PMMA Films Filled with Different Contents of Iodine. *International Journal of Polymeric Materials*, 54(11), 1073–1085.