

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Maiara Da Silva Medeiros

FOTOINICIADORES APLICADOS EM PROCESSOS DE
FOTOPOLIMERIZAÇÃO PARA IMPRESSÃO 3D

São Carlos
2025

Maiara Da Silva Medeiros

FOTOINICIADORES UTILIZADOS EM PROCESSOS DE
FOTOPOLIMERIZAÇÃO PARA IMPRESSÃO 3D

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao Departamento de Química da
Universidade Federal de São Carlos para
obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientadora: Prof. Dra. Sandra Andrea
Cruz

São Carlos
2025

**FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS****DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - DQ/CCET/R**

Rod. Washington Luís km 235 - SP-310, s/n - Bairro Monjolinho, São Carlos/SP, CEP 13565-905

Telefone: (16) 33518206 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 37/2025/DQ/CCET/R

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso**Folha Aprovação (GDP-TCC-FA)****FOLHA DE APROVAÇÃO****MAIARA DA SILVA MEDEIROS****FOTOINICIADORES APLICADOS EM PROCESSOS DE FOTOPOLIMERIZAÇÃO PARA IMPRESSÃO 3D****Trabalho de Conclusão de Curso****Universidade Federal de São Carlos – Campus São Carlos**

São Carlos, 28 de novembro de 2025

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

Cargo/Função	Nome Completo
Orientador	Profa. Dra. Sandra Andrea Cruz
Membro da Banca 1	MSc. Robson Pinto Araújo
Membro da Banca 2	Dra. Jessica Caroline Ferreira Gimenez



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Samuel Schwab, Professor(a)**, em 02/12/2025, às 07:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **2090954** e o código CRC **34235B15**.

Referência: Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº 23112.001933/2024-38

SEI nº 2090954

Modelo de Documento: Grad: Defesa TCC: Folha Aprovação, versão de 02/Agosto/2019

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família e
aos meus amigos.

RESUMO

A impressão 3D por fotopolimerização tem se consolidado como uma das principais técnicas de manufatura aditiva, possibilitando a produção de peças complexas com alta precisão e propriedades mecânicas ajustáveis. Nesse contexto, os fotoiniciadores exercem papel central, uma vez que a escolha adequada desses compostos impacta diretamente a velocidade de cura, a estabilidade dimensional e a segurança do processo. Este trabalho teve como objetivo realizar uma revisão bibliográfica sistemática e exploratória sobre os mecanismos de ação dos fotoiniciadores (radicais e catiônicos, incluindo as reações de Norrish Tipo I e II); seus critérios de seleção, como compatibilidade espectral, cinética de polimerização e requisitos práticos; além de suas aplicações, limitações e avanços recentes. A metodologia adotada consistiu na análise crítica de artigos científicos, teses e patentes publicadas nos últimos dez anos, com buscas em bases acadêmicas nacionais e internacionais. Os resultados evidenciaram que os sistemas radicalares apresentam maior velocidade de cura, mas sofrem limitações pela sensibilidade ao oxigênio, enquanto os sistemas catiônicos oferecem menor contração volumétrica e maior estabilidade, embora sejam mais lentos e sensíveis à umidade. Observou-se ainda uma tendência de desenvolvimento de fotoiniciadores ativados por luz visível e sistemas híbridos, que conciliam eficiência e sustentabilidade, com destaque para aplicações biomédicas e industriais avançadas. Conclui-se que a evolução dos fotoiniciadores para impressão 3D está diretamente associada à busca por soluções que integrem desempenho técnico, segurança e menor impacto ambiental, abrindo caminho para novas perspectivas em bioimpressão e manufatura sustentável.

ABSTRACT

One of the most relevant additive manufacturing techniques is 3D printing by photopolymerization, enabling the production of complex structures with high precision and tunable mechanical properties. In this context, photoinitiators play a crucial role, since their proper selection directly influences curing rate, dimensional stability, and process safety. This work aimed to conduct a systematic and exploratory literature review on the mechanisms of action of photoinitiators (radical and cationic, including Norrish Type I and II reactions); their selection criteria, such as spectral compatibility, polymerization kinetics, and practical requirements; as well as their applications; limitations; and recent advances. The methodology was based on the critical analysis of scientific articles, theses, and patents published in the last decade, retrieved from national and international academic databases. The results showed that radical systems provide high curing speed but are limited by oxygen inhibition, whereas cationic systems exhibit lower volumetric shrinkage and higher stability, although they are slower and moisture-sensitive. Furthermore, a growing trend was observed towards the development of visible-light-activated photoinitiators and hybrid systems, which combine efficiency and sustainability, with promising applications in biomedical and advanced industrial fields. It is concluded that the evolution of photoinitiators for 3D printing is directly associated with the pursuit of solutions that integrate technical performance, safety, and environmental sustainability, paving the way for future developments in bioprinting and sustainable manufacturing.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Comparação entre técnicas de impressão 3D baseadas em fotopolimerização.

Figura 2: Esquema dos dois principais mecanismos de polimerização induzidos por luz em resinas fotopoliméricas.

Figura 3: Radicais propagadores consumidos no caminho I pelo oxigênio para formar radicais peróxido com baixa capacidade de iniciação.^a

Figura 4: Estruturas químicas de fotoiniciadores radicais comuns utilizados em fotopolimerização.

Figura 5: Estruturas químicas de fotoiniciadores catiônicos comuns utilizados em fotopolimerização.

Figura 6: Mecanismo da reação Norrish tipo I.

Figura 7: Mecanismo da reação Norrish tipo II.

Figura 8: Estrutura química da Ivocerin®.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação de Características Técnicas de Impressoras 3D Baseadas em Fotopolimerização, apresenta um comparativo detalhado entre estas três tecnologias: SLA, DLP e LCD.

Tabela 2: Comparação entre Polimerização por Radicais Livres (PRL) e Polimerização Catiônica (PC).

Tabela 3: Principais critérios de seleção de um fotoiniciador.

Tabela 4: Visão geral das vantagens e desvantagens dos diversos sistemas de cura UV.

LISTAS DE SIGLAS

3D - Tridimensional

BAPO - Óxido de Bis-Acildfosfina (Bis-Acylphosphine Oxide)

BP - Benzofenona

CQ - Canforoquinona

DMPA - Dimetoxifenilacetofenona (Dimethoxyphenylacetophenone)

DPL - Processamento Digital de Luz (Digital Light Processing)

FRPCP - Fotopolimerização Catiônica Promovida por Radicais Livres (Free Radical-Promoted Cationic Photopolymerization)

GRAS - Geralmente Reconhecido como Seguro (Generally Recognized As Safe)

IARC - Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer

ITX - Isopropiltioxantona

LCD - Liquid Crystal Display (Tela de Cristal Líquido)

LED - Light-Emitting Diode (Diodo Emissor de Luz)

O₂ - Oxigênio molecular

PC - Polimerização catiônica

PIC - Composto Fotoiniciador (Photoinitiator Compound)

PIS - Sistema de fotoiniciação

PPD - Fenil-Propanodiona (Phenyl-Propane-Dione)

PRL - Polimerização por radicais livres

SLA - Stereolithography (Stereolithography)

SML - Specific Migration Limit

TPO - Óxido de bifenil (2,4,6-trimetilbenzoil fosfina)

TPO-L - Éster etílico do ácido (2,4,6-trimetilbenzoil) fenilfosfínico

TTC - Limite de Tolerância Toxicológica (Threshold of Toxicological Concern)

UV - Ultravioleta

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS DO TRABALHO	12
3. METODOLOGIA	13
4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	15
4.1. Fotopolimerização em Impressão 3D: Princípios e Mecanismos	15
4.2. Mecanismos Radicalares e catiónicos	21
4.2.1 <i>Mecanismos de Norrish Tipo I e Tipo II</i>	22
4.3 Critérios Técnicos para Seleção de Fotoiniciadores em Impressão 3D	24
4.3.1 <i>Compatibilidade Espectral</i>	25
4.3.2 <i>Cinética de Polimerização</i>	28
4.3.3 <i>Requisitos Práticos</i>	29
4.4 Fotoiniciadores Convencionais em Sistemas de Fotopolimerização:	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	35
7. REFERENCIAS	37

1. INTRODUÇÃO

A impressão 3D por fotopolimerização, incluindo técnicas como estereolitografia (SLA), processamento digital de luz (DLP) e máscara LCD, trouxe avanços significativos para a manufatura aditiva, possibilitando a produção de peças complexas, com alta precisão dimensional e propriedades mecânicas customizáveis (BAGHERI & JIN, 2019). O princípio fundamental dessas tecnologias está na conversão de resinas líquidas fotossensíveis em polímeros sólidos e tridimensionais quando expostas à luz ultravioleta (UV) ou à luz visível. Essa transformação é quimicamente ativada por compostos especializados denominados fotoiniciadores (FOUASSIER & LALEVÉE, 2012; LIGON et al., 2017).

Os fotoiniciadores são moléculas capazes de absorver energia luminosa em comprimentos de onda específicos (tipicamente 250–420 nm para UV e 405–455 nm para visível) e gerar espécies reativas, como radicais livres, cátions ou ânions, que iniciam a cadeia de polimerização de monômeros e oligômeros (CIPRIANO et al., 2024). Sua seleção influencia diretamente parâmetros críticos do processo, incluindo velocidade de cura, profundidade de polimerização, contração volumétrica e propriedades mecânicas finais das peças (ALLEN, 1996; DIETLIKER, 2002). Além disso, aspectos como compatibilidade espectral com a fonte de luz, sensibilidade ao oxigênio e à umidade e toxicidade são determinantes para a viabilidade técnica e aplicabilidade desses sistemas (ZHOU et al., 2020).

Apesar dos avanços, problemas importantes ainda precisam ser resolvidos. Em sistemas de radicais livres, o oxigênio (O_2) pode suprimir a reação, resultando na formação de peróxidos. Esse fenômeno prejudica a cura na superfície do material e afeta negativamente sua resistência mecânica (DECKER, 2001). Já os sistemas catiónicos, embora insensíveis ao oxigênio, são vulneráveis à umidade, que desativa as espécies ácidas iniciadoras (NOWAK et al., 2017). Adicionalmente, a degradação fotoquímica de fotoiniciadores convencionais, como aqueles baseados em fosfinóxidos (TPO) ou α -hidroxicetonas (Irgacure 184), e a emissão de subprodutos voláteis representam limitações tanto operacionais quanto ambientais (CORRALES et al., 2003; ALLEN, 2010).

Neste contexto, este trabalho realiza uma análise crítica e sistemática do papel dos fotoiniciadores em processos de fotopolimerização para impressão 3D, com base em uma revisão bibliográfica exploratória (ROTHER, 2007; GIL, 2008). São examinados os mecanismos fundamentais de iniciação (radicais versus catiónicos, incluindo as reações de Norrish Tipo I e II), os critérios técnicos para seleção, como compatibilidade espectral, cinética de polimerização e requisitos práticos, e as tendências recentes no desenvolvimento de fotoiniciadores avançados, como sistemas ativáveis por luz visível e formulações híbridas (LALEVÉE et al., 2014; CORRIGAN et al., 2021). A compreensão aprofundada desses aspectos é essencial para orientar a seleção e o desenvolvimento de fotoiniciadores que combinem eficiência, segurança e sustentabilidade, impulsionando aplicações inovadoras em manufatura avançada e materiais funcionais (TUMBLESTON et al., 2015; OBERMEIER et al., 2019).

2. OBJETIVOS DO TRABALHO

Este trabalho tem como objetivo realizar uma revisão bibliográfica sistemática e exploratória sobre o papel dos fotoiniciadores em processos de fotopolimerização para impressão 3D, analisando seus mecanismos de ação (radicais livres e catiônicos, incluindo as reações de Norrish Tipo I e II), critérios de seleção (compatibilidade espectral, cinética de polimerização e aspectos práticos), bem como suas aplicações, limitações e avanços recentes. Busca-se, ainda, avaliar o impacto desses compostos na eficiência de cura, na qualidade das peças impressas e nas tendências tecnológicas emergentes no campo da manufatura aditiva.

3. METODOLOGIA

Este estudo adotou como metodologia principal uma revisão bibliográfica sistemática de caráter exploratório, com o objetivo de mapear e analisar criticamente o estado da arte sobre fotoiniciadores aplicados à impressão 3D. A abordagem foi fundamentada nos pressupostos teóricos de Rother (2007), que define a revisão bibliográfica como um processo investigativo baseado na seleção criteriosa de fontes confiáveis, permitindo a construção de um arcabouço teórico consistente sobre o tema pesquisado. No contexto deste trabalho, esse método foi essencial para identificar as principais tendências, materiais e técnicas envolvendo fotoiniciadores na manufatura aditiva, além de subsidiar as discussões com bases científicas validadas.

Complementando essa perspectiva, conforme proposto por Gil (2008), a natureza exploratória da pesquisa envolveu um levantamento bibliográfico e documental abrangente, com ênfase na análise de trabalhos publicados em periódicos científicos, teses e patentes relacionadas ao tema. A estratégia exploratória permitiu ainda identificar lacunas de pesquisa e oportunidades para futuros desenvolvimentos nesse campo emergente.

Para a coleta de dados, foram realizadas buscas sistemáticas nas plataformas Google Acadêmico e Periódicos CAPES, utilizando combinações estratégicas de palavras-chave que incluíram: "fotoiniciadores e impressão 3D", "materiais fotocatalíticos para manufatura aditiva", "resinas fotopoliméricas com propriedades fotocatalíticas" e "impressão 3D de polímeros fotoativos". A seleção dos artigos e documentos seguiu critérios de relevância temática, atualidade (priorizando publicações dos últimos 10 anos) e impacto científico, com preferência para estudos que abordassem tanto aspectos fundamentais (como mecanismos de fotocatalise em materiais impressos) quanto aplicações tecnológicas.

Todo o material coletado foi submetido a uma análise crítica comparativa, permitindo identificar padrões, divergências teóricas e convergências tecnológicas no campo de estudo.

Esta abordagem metodológica proporcionou não apenas a sistematização do conhecimento existente sobre fotoiniciadores para impressão 3D, mas também criou as bases para uma discussão qualificada sobre os desafios e perspectivas dessa tecnologia emergente. Os resultados obtidos através

desta revisão bibliográfica exploratória servirão como fundamentação teórica robusta para as análises e conclusões apresentadas neste trabalho.

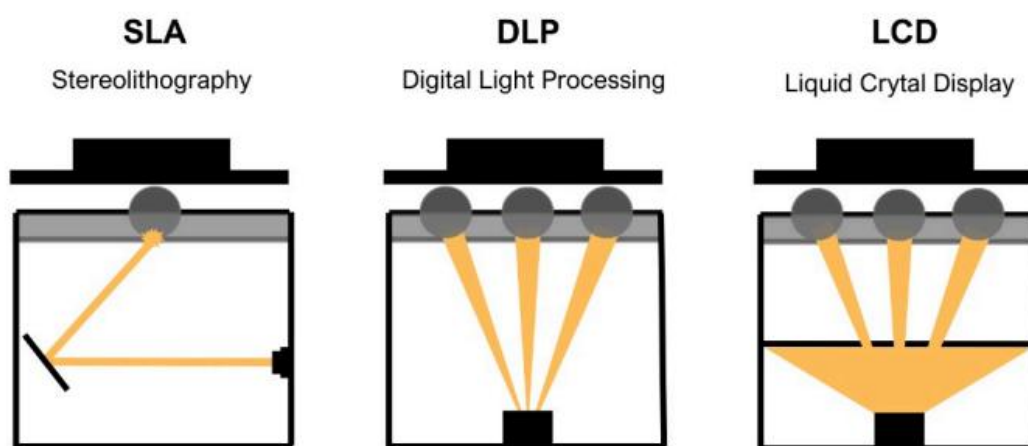
4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

4.1. Fotopolimerização em Impressão 3D: Princípios e Mecanismos

A fotopolimerização constitui o princípio fundamental de técnicas de fabricação aditiva como a estereolitografia (SLA), o processamento digital de luz (DLP) e a máscara LCD (LCD). Nesses processos, resinas líquidas fotossensíveis, formuladas com pré-polímeros, monômeros reativos, fotoiniciadores e aditivos, são expostas à luz ultravioleta ou visível, solidificam e formam estruturas tridimensionais com redes poliméricas reticuladas. Esse mecanismo permite a obtenção de objetos complexos e com elevada precisão dimensional (Fei et al., 2023).

No SLA, um feixe de laser percorre a superfície da resina ponto a ponto, garantindo alta precisão, ainda que com velocidade reduzida. No DLP, um projetor emite luz sobre toda a camada de uma só vez, acelerando o processo sem perda significativa de qualidade. Por sua vez, a tecnologia de máscara LCD utiliza uma tela de LCD para controlar a passagem da luz emitida por LEDs UV, permitindo a cura de camadas inteiras simultaneamente, de modo semelhante ao DLP, porém com custo geralmente mais baixo (ANDRADE et al., 2024). Na figura 1, é possível visualizar os diferentes métodos de cura que definem essas tecnologias.

Figura 1: Comparação entre técnicas de impressão 3D baseadas em fotopolimerização.



(Fonte: ANDRADE et al., 2024)

Essas distinções operacionais se traduzem em características de desempenho distintas. Na tabela 1 é possível observar as diferenças técnicas, comparando aspectos críticos como velocidade, precisão, custo e vida útil da fonte de luz para cada tecnologia.

Tabela 1: Comparação de Características Técnicas de Impressoras 3D Baseadas em Fotopolimerização, apresenta um comparativo detalhado entre estas três tecnologias: SLA, DLP e LCD.

Característica	SLA	DLP	LCD
Velocidade	Lenta a Média. Depende do tamanho/quantidade de peças, pois a cura é por varredura.	Rápida. Cura toda a camada de uma vez. A velocidade é constante, independentemente do preenchimento da plataforma.	Rápida. Semelhante ao DLP (cura toda a camada de uma vez). A velocidade depende da potência do LED.
Qualidade/Precisão	Superior. Oferece acabamento de superfície excepcional e altíssima precisão.	Excelente. Oferece ótima precisão, mas a resolução é fixa e limitada pelos voxels (pixels 3D) do projetor.	Muito Boa. A resolução é limitada pelos pixels da tela LCD. Modelos de alta resolução (4K, 8K, 12K) são comuns e acessíveis.
Preço do Equipamento	Alto (Geralmente o mais caro, especialmente modelos industriais).	Médio a Alto (Projetores DLP de alta qualidade são caros).	Baixo a Médio (O mais acessível para uso desktop e entusiastas).
Vida Útil da Fonte	Longa (O laser é um componente robusto).	Longa (O projetor DLP tem vida útil longa, 20.000+ horas).	Curta/Média (A tela LCD é um consumível e precisa ser substituída, pois o uso constante de UV a degrada).
Volume da Peça	Pode ser expandida para grandes volumes com custo incremental menor (apenas direcionando o laser).	Volume limitado, pois a resolução (DPI/voxel) diminui se a área de projeção aumenta.	Volume limitado, pois o tamanho e a resolução dependem do tamanho da tela LCD.

(Fonte: Acervo da autora)

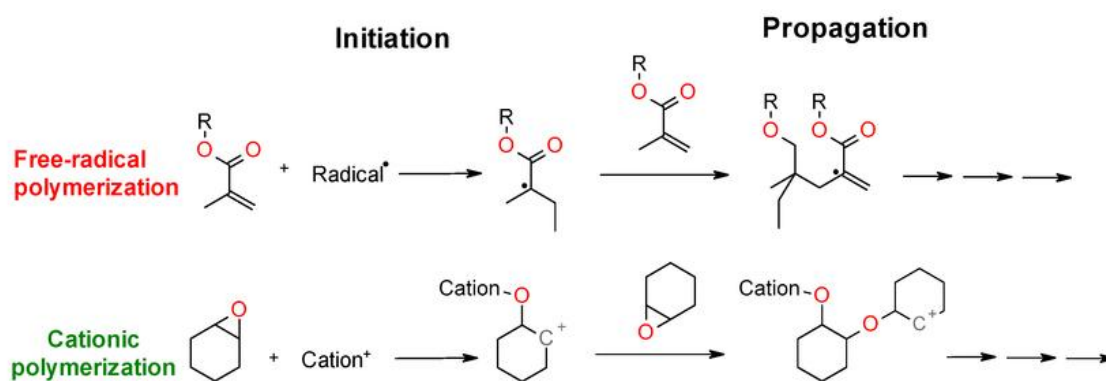
A versatilidade dessas técnicas viabiliza sua aplicação em diversas áreas, como manufatura industrial, biomedicina e robótica flexível, notadamente na

produção de peças personalizadas com propriedades mecânicas ajustáveis, incluindo elasticidade e resistência à fadiga (Fei et al., 2023).

A eficácia e as características finais das peças produzidas por essas tecnologias dependem intrinsecamente do processo químico subjacente. A solidificação da resina ocorre graças ao detalhado mecanismo de fotoiniciação e subsequente polimerização, desencadeado pela energia luminosa.

O mecanismo de fotoiniciação ocorre em três etapas sequenciais (Figura 2). Inicialmente, os fotoiniciadores absorvem fótons e são excitados para estados de maior energia, desde que a luz incidente esteja dentro do seu espectro de absorção, geralmente entre 250 e 420 nm para UV e 405 a 455 nm para luz visível (CIPRIANO et al., 2024). Em seguida, os fotoiniciadores excitados se decompõem, gerando espécies reativas como radicais livres, cátions ou ânions, que iniciam a polimerização. A etapa final consiste na propagação da reação em cadeia, em que monômeros e oligômeros formam ligações poliméricas, com cinética influenciada pela intensidade da luz (medida em mW/cm²) e pela concentração de grupos reativos (Fouassier & Lalevée, 2012; Ligon et al., 2017; Topa-Skwarczyńska & Ortyl, 2020).

Figura 2: Esquema dos dois principais mecanismos de polimerização induzidos por luz em resinas fotopoliméricas.



(Fonte: TOPA-SKWARCZYŃSKA; ORTYL, 2020).

O tipo de polimerização varia conforme a espécie reativa gerada. Na polimerização por radicais livres (PRL), os fotoiniciadores liberam radicais que atacam as duplas ligações dos monômeros, dando origem a uma cadeia

que cresce sucessivamente. Por um lado, na polimerização catiônica (PC), a luz ativa fotoiniciadores que formam cátion-iniciadores; esses, por sua vez, abrem anéis de monômeros cíclicos (como époxy e oxetanos) e propagam a reação por meio da adição contínua de unidades monoméricas (TOPA-SKWARCZYŃSKA; ORTYL, 2020).

A distinção entre estes dois mecanismos não é apenas química, mas impacta diretamente a aplicação e a segurança (Tabela 2). A PRL é, historicamente e atualmente, o mecanismo mais amplamente utilizado na indústria de impressão 3D por resina, devido à sua alta velocidade de cura e à vasta disponibilidade de monômeros acrilados de baixo custo. Contudo, a PRL é notória por ser sensível ao oxigênio, que pode inibir a reação na superfície da peça (Ligon et al., 2017). Em contraste, a PC, que tipicamente utiliza monômeros epóxi ou vinil éteres, é insensível ao oxigênio e pode continuar a polimerizar (cura pós-exposição) mesmo após o desligamento da fonte de luz. Embora a PC ofereça maior estabilidade dimensional e menor contração de volume, sendo valorizada em aplicações odontológicas e biomédicas, ela geralmente requer maior energia de ativação e é intrinsecamente mais lenta que a PRL. Em termos de segurança e toxicidade, ambos os sistemas exigem manuseio cuidadoso, mas a polimerização catiônica é frequentemente preferida em resinas para contato biológico devido à menor toxicidade e volatilidade de seus monômeros comparada a muitos acrilatos de PRL (Fouassier & Lalevée, 2012; Topa-Skwarczyńska & Ortyl, 2020).

Tabela 2: Comparação entre Polimerização por Radicais Livres (PRL) e Polimerização Catiônica (PC).

Característica	Polimerização por Radicais Livres (PRL)	Polimerização Catiônica (PC)
Uso Comum	Mais Amplamente Utilizado na Indústria 3D	Menos comum; Especializada (Biomédica/Odontologia)
Velocidade	Alta Velocidade de Cura	Geralmente Mais Lenta (Requer maior energia de ativação)

Sensibilidade ao O ₂	Alta (Inibição da reação na superfície)	Insensível (Pode curar após a exposição à luz)
Estabilidade	Maior contração de volume	Maior Estabilidade Dimensional / Menor Contração
Toxicidade	Monômeros mais voláteis/tóxicos (exige cuidado)	Preferida para Contato Biológico (menor toxicidade)

(Fonte: Acervo da autora)

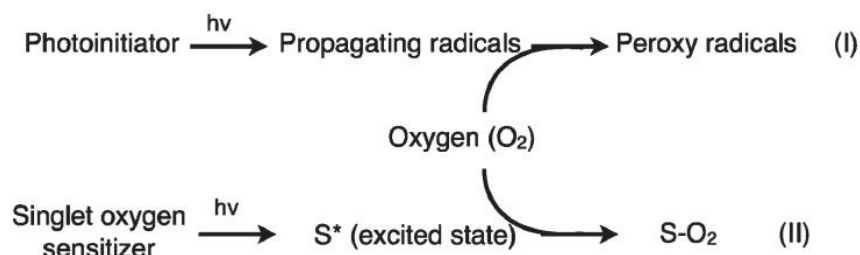
Para otimizar a eficiência e superar as limitações intrínsecas desses mecanismos, como a sensibilidade à luz e a velocidade de cura, sistemas de fotoiniciação (PIS) com múltiplos componentes são frequentemente empregados. Esses sistemas podem incluir coiniciadores, como doadores ou aceptores de elétrons, que ampliam o espectro de absorção da luz ou regeneram o fotoiniciador, atuando como fotoiniciadores (PIC) (CIPRIANO et al., 2024). Essa abordagem é particularmente útil em técnicas como a fotopolimerização catiônica promovida por radicais livres (FRPCP), que combina as vantagens de ambos os mecanismos (Lalevée et al., 2014).

As formulações modernas para impressão 3D combinam monômeros multifuncionais (20–80% em massa), oligômeros (10–60%) e fotoiniciadores (1–5%), além de aditivos como pigmentos e estabilizantes. Essa composição balanceada é essencial para garantir uma polimerização rápida e controlada, além de propriedades finais adequadas (Bagheri & Jin, 2019). No entanto, a criação dessa composição ideal esbarra em desafios ambientais e químicos, sendo um dos maiores obstáculos na fotopolimerização a interferência do oxigênio, particularmente crítica em sistemas radicalares.

O oxigênio atmosférico (O₂), no seu estado fundamental (triplete), atua como um potente inibidor, reagindo rapidamente com os radicais livres iniciadores e propagadores para gerar radicais peróxi, que são praticamente incapazes de continuar a polimerização (Shenoy & Bowman, 2010). Este fenômeno resulta em um período de indução durante o qual a polimerização é drasticamente reduzida, levando à formação de superfícies mal curadas e com propriedades mecânicas deficientes (Decker, 2001). Tradicionalmente,

são adotadas medidas como a realização da reação em atmosfera inerte (nitrogênio ou argônio), o desenvolvimento de formulações com alta densidade de grupos funcionais e a adição de compostos redutores, como as aminas terciárias.

Figura 3: Radicais propagadores consumidos no caminho I pelo oxigênio para formar radicais peróxido com baixa capacidade de iniciação.^a



^aO oxigênio é consumido em um caminho competitivo II via fotoexcitação de um sensibilizador de oxigênio singleto para promover a eliminação ou a redução do tempo de inibição.

(Fonte: Shenoy & Bowman, 2010)

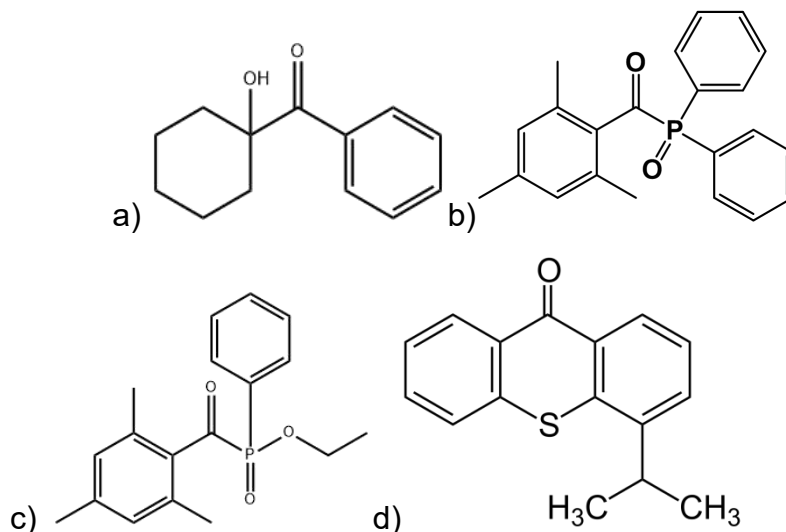
Neste novo esquema, um sensibilizador de oxigênio singleto (como o Zn(tp)) é usado para fornecer um caminho alternativo para o consumo de oxigênio (Caminho II). Este composto absorve luz (hv) e transfere energia para o oxigênio, excitando-o para o estado singleto (O₂^{*} ou S-O₂). Ao fazer o Caminho II ser muito mais rápido do que a taxa de iniciação (Caminho I), o oxigênio no estado singleto (O₂^{*}) torna-se a espécie predominante de oxigênio. Diferentemente do oxigênio no estado fundamental (triplete), o oxigênio singleto é diamagnético e não é altamente reativo com radicais iniciadores ou propagadores (Shenoy & Bowman, 2010). Assim, o sequestro de radicais pelo oxigênio no estado fundamental é significativamente suprimido, permitindo que os radicais do fotoiniciador iniciem a polimerização de forma eficiente. Este mecanismo foi demonstrado como eficaz na redução do tempo de inibição mesmo na presença de uma atmosfera rica em oxigênio (Fouassier & Lalevée, 2012).

4.2. Fotoiniciadores radiculares e catiônicos

Os sistemas de fotopolimerização podem ser classificados em dois grupos principais conforme seu mecanismo de iniciação: sistemas radiculares e sistemas catiônicos, cada um com características distintas.

Os sistemas radiculares operam por meio da geração de radicais livres, geralmente através da clivagem homolítica de fotoiniciadores como α -hidroxicetonas (ex.: Irgacure 184, Figura 4a), fosfinóxidos (TPO, Figura 4b; TPO-L, Figura 4c) ou tioxantonas (Isopropiltioxantona - ITX, Figura 4d). Esses sistemas são conhecidos por sua velocidade de cura extremamente rápida (na ordem de segundos), ampla disponibilidade de monômeros acrílicos compatíveis e relativa insensibilidade à umidade. No entanto, sofrem com contração volumétrica acentuada (5–15%), alta sensibilidade ao oxigênio e risco de degradação fotoquímica durante a cura (Lalevée & Fouassier, 2016; Zhang et al., 2021).

Figura 4: Estruturas químicas de fotoiniciadores radicais comuns utilizados em fotopolimerização.



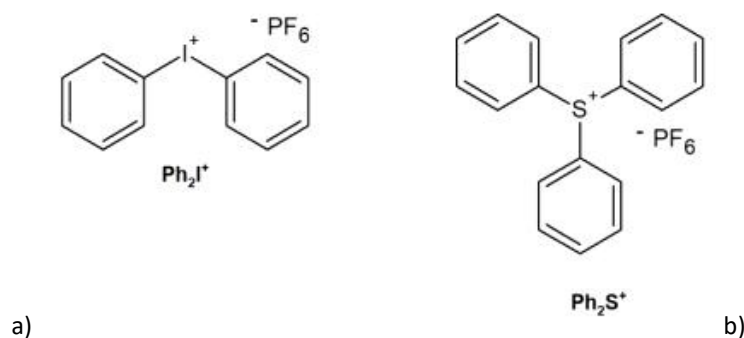
a) Irgacure 184, b) TPO, c) TPO-L e d) Isopropylthioxanthone (ITX). (Fonte: NIST)

Os mecanismos de fotopolimerização catiônica baseiam-se na produção de ácidos fortes (Brønsted ou Lewis) através de fotoiniciadores à base de sais de ônio. Entre os mais utilizados estão o hexafluorofosfato de difenil iodônio ($\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$) (Figura 5a) e o hexafluorantimoniato de difenil iodônio ($\text{Ph}_2\text{I}^+\text{SbF}_6^-$) (Figura 5b), amplamente empregados devido à sua maior

solubilidade em monômeros apolares quando comparados aos sais de trifetil sulfônio (CIPRIANO et al., 2024).

Esses sistemas oferecem vantagens relevantes, como o caráter de polimerização “viva”, que permite a continuação da reação mesmo após a remoção da fonte de luz, contração de volume significativamente menor (entre 2% e 5%) e ausência de sensibilidade ao oxigênio. No entanto, também apresentam limitações, como velocidades de polimerização geralmente mais lentas, maior sensibilidade à umidade e uma seleção mais restrita de monômeros compatíveis, como epóxidos e vinil éteres (CIPRIANO et al., 2024; Dietliker, 2002; Nechifor et al., 2021).

Figura 5: Estruturas químicas de fotoiniciadores catiônicos comuns utilizados em fotopolimerização.



a) Hexafluorofosfato de difenil iodônio ($\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$) e b) Hexafluorantimoniato de difenil iodônio ($\text{Ph}_2\text{I}^+\text{SbF}_6^-$). (Fonte: CIPRIANO et al., 2024).

Na prática, os sistemas radiculares predominam em técnicas de impressão 3D de alta velocidade, como SLA e DLP, enquanto os catiônicos são preferidos para aplicações que exigem máxima estabilidade dimensional, como peças ópticas de precisão. Recentemente, sistemas híbridos que combinam ambos os mecanismos têm ganhado destaque, superando limitações individuais e expandindo as possibilidades da fotopolimerização em manufatura aditiva (Bagheri & Jin, 2019).

4.2.1 Mecanismos de Norrish Tipo I e Tipo II

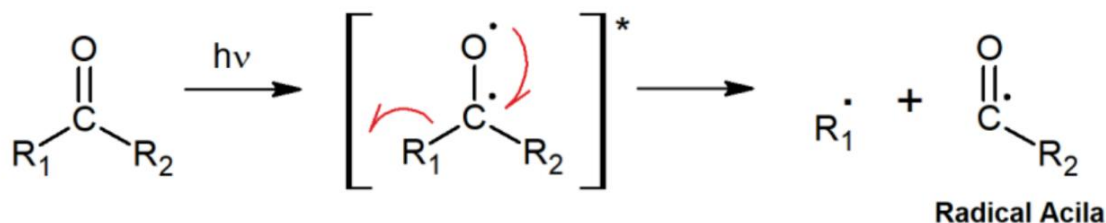
A eficácia dos fotoiniciadores radiculares, amplamente empregados na indústria (conforme discutido no tópico 4.2), está fundamentalmente ligada a processos fotoquímicos bem estabelecidos, como as reações de Norrish.

Estes mecanismos elucidam como a energia luminosa é traduzida em espécies radicais capazes de iniciar a polimerização.

As reações de Norrish são processos fotoquímicos fundamentais na química orgânica, dividindo-se em dois tipos principais: Norrish Tipo I e Norrish Tipo II.

O Norrish Tipo I (Figura 6) inicia-se com a excitação do grupo carbonila por luz UV (250–350 nm), levando à formação de um estado tripleto (T_1). Nesse estado, ocorre a clivagem homolítica da ligação C-C adjacente (α), gerando radicais acil e alquil. Esses radicais podem seguir diferentes caminhos, como recombinação, descarboxilação ou formação de subprodutos como alcenos e cetonas menores (CIPRIANO et al., 2024). Esse mecanismo é comum em processos de degradação fotoquímica, embora sua baixa seletividade muitas vezes resulte em uma mistura complexa de produtos (Rowell et al., 2019; More, 2021).

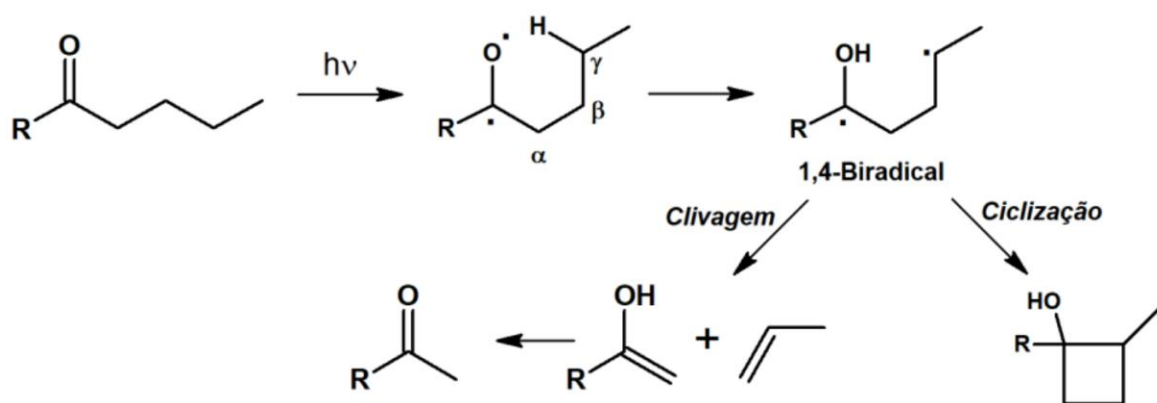
Figura 6: Mecanismo da reação Norrish tipo I.



(Fonte: CIPRIANO et al., 2024)

Já o Norrish Tipo II ocorre em compostos carbonílicos com hidrogênios no carbono γ (terceiro carbono a partir da carbonila) (Figura 7). Após a excitação, o oxigênio excitado abstrai um hidrogênio γ , formando um 1,4-biradical que pode sofrer fragmentação (gerando um alceno e um enol, que tautomeriza para um aldeído ou cetona) ou ciclização (formando um ciclobutanol) (CIPRIANO et al., 2024). Esse mecanismo é altamente seletivo e amplamente utilizado em síntese orgânica, especialmente na produção de alcenos e compostos cíclicos (De La Rie et al., 2023).

Figura 7: Mecanismo da reação Norrish tipo II.



(Fonte: CIPRIANO et al., 2024)

A principal diferença entre os dois mecanismos reside na natureza da clivagem e nos requisitos estruturais. Enquanto o Tipo I envolve uma clivagem homolítica simples e pode ocorrer em qualquer composto carbonílico, o Tipo II requer a presença de hidrogênios γ e prossegue por meio de uma abstração intramolecular, sendo mais previsível e útil em aplicações sintéticas (CIPRIANO et al., 2024).

4.3 Critérios Técnicos para Seleção de Fotoiniciadores em Impressão 3D

A seleção de fotoiniciadores para sistemas de impressão 3D baseados em fotopolimerização exige uma análise criteriosa de múltiplos parâmetros técnicos, incluindo compatibilidade espectral, cinética de polimerização e aspectos práticos como estabilidade e toxicidade. Essa escolha é crucial, pois influencia diretamente a eficiência da cura, a qualidade das peças impressas e a segurança do processo (Allen, 1996; Corrales et al., 2003; Zhou et al., 2020).

Na tabela 3, apresenta uma visão mais ampla dos principais critérios para seleção de um bom fotoiniciador para sistemas de fotopolimerização.

Tabela 3: Principais critérios de seleção de um fotoiniciador.

Critério Principal	Fator de Avaliação	Requisito	Implicações e Desafios
Compatibilidade Espectral	1. Comprimento de Onda (λ)	O FI deve ter seu pico de absorção alinhado à λ da fonte de luz (ex.: 380 nm para UV, 405 nm para Visível).	Incompatibilidade resulta em baixa eficiência e cura incompleta. Diferentes λ afetam a penetração da luz.
	2. Eficiência de Absorção (ϵ)	Alta constante de extinção molar ($\epsilon > 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) para promover cura rápida.	Alta ϵ pode causar sombreamento (luz absorvida nas primeiras camadas), exigindo otimização da concentração.
Cinética de Polimerização	3. Velocidade de Cura	Resposta rápida do FI, essencial para sistemas de alta taxa de quadros (DLP/LCD), na ordem de segundos.	Sistemas SLA convencionais permitem exposição mais longa. Lenta velocidade afeta o rendimento e o custo.
	4. Resistência ao Oxigênio (O_2)	Idealmente, o FI deve ser insensível ao O_2 (característica da Polimerização Catiônica - PC).	FI Radicais (PRL) são inibidos pelo O_2 , formando superfície pegajosa e exigindo atmosferas inertes ou co-iniciadores (aminas, tióis).
	5. Profundidade de Cura	Garantir polimerização uniforme em camadas mais espessas.	Combinação de FI com espectros complementares (ex.: CQ + TPO em aparelhos Polywave) mitiga o efeito de sombreamento.
Estabilidade e Propriedades Finais	6. Estabilidade de Armazenamento	Estabilidade térmica e fotoquímica do FI na resina líquida para garantir vida útil prolongada (shelf life).	Instabilidade pode levar à pré-polimerização indesejada ou perda de eficiência ao longo do tempo.
	7. Contração Volumétrica	O FI deve ser compatível com sistemas que minimizem a contração (ex.: sistemas Catiônicos (PC), com 2–5%, ou Tiol-eno).	Alta contração volumétrica (5–15% em acrilatos) compromete a precisão dimensional da peça.
Segurança e Praticidade	8. Toxicidade e Biocompatibilidade	Baixo potencial irritante, baixa capacidade de migração e biocompatibilidade (fundamental para aplicações biomédicas/alimentícias).	FI convencionais podem gerar compostos voláteis ou resíduos lixiviáveis. Preferência por FI GRAS (Riboflavina, Curcumina) ou FI modernos de baixa toxicidade.
	9. Solubilidade / Dispersão	O FI deve ser facilmente solubilizado/disperso na matriz de monômeros e oligômeros.	Baixa solubilidade pode limitar a concentração efetiva do FI ou exigir modificações estruturais complexas (funcionalização).

(Fonte: Acervo da autora)

4.3.1 Compatibilidade Espectral

A eficácia de um fotoiniciador está intrinsecamente ligada à sua capacidade de absorver energia luminosa nos comprimentos de onda emitidos pela fonte de luz do sistema de impressão. Essa característica determina quão eficientemente o fotoiniciador gera as espécies reativas necessárias para iniciar a polimerização. A escolha do sistema de polimerização, seja à base de acrilatos, epóxidos ou tiol-eno, também impõe requisitos específicos na química do fotoiniciador, influenciando diretamente sua eficiência e as limitações do processo. Uma comparação das características principais desses sistemas é apresentada na Tabela 4 (MIERING, 2025).

Tabela 4: Visão geral das vantagens e desvantagens dos diversos sistemas de cura UV.

Componente	Vantagens	Desvantagens
Composição a base de acrilato		
Monómeros e pré-polímeros	-Matérias-primas de ampla disponibilidade (petróleo ou fontes naturais)	-Cadeias Irregulares: Reações secundárias geram cadeias poliméricas de tamanhos heterogêneos, prejudicando a homogeneidade do material. -Cura Incompleta: A polimerização parcial forma superfícies pegajosas, demandando remoção com solventes. -Riscos Alérgicos: O processo apresenta riscos ocupacionais, principalmente de induzir reações alérgicas.
Fotoiniciadores	-Alta flexibilidade estrutura. -Compatibilidade com pigmentos e corantes, viabilizando a formulação em diversas cores.	-Sensibilidade ao Oxigênio: O oxigênio atmosférico inibe fotoiniciadores Tipo I, podendo causar polimerização incompleta, um problema que requer atmosfera inerte para ser contornado..
Agentes formadores de filme	-Compatível com diversos polímeros naturais e sintéticos. -Permite ampla variedade de propriedades.	-Risco Toxicológico: A presença de monômeros de isocianato não reagidos em poliuretanos representa um risco à saúde, devido à sua toxicidade, exigindo controle rigoroso durante o processo.
Composição a base de epóxido		
Porção epóxido contendo monómeros e pré-polímeros	-Matérias-primas derivadas do petróleo ou de fontes naturais.	-Alta reatividade dos epóxidos: Podem sofrer diversas reações colaterais com outros nucleófilos.
Fotoiniciadores	-Disponíveis fotoácidos de Lewis e Bronsted.	-Produtos indesejados: Ácidos fortes podem ser gerados durante o processo de polimerização.
Composição a base de tiol-eno		
Acrilatos	-Compatibilidade com composições acrílicas.	----
Tióis	-Disponibilidade de matérias-primas: Compostos de origem natural e sintética. -Inibição por oxigênio reduzindo o impacto no processo de polimerização.	-Propriedades organolépticas: Odor característico acentuado, principalmente em compostos de baixo peso molecular.
Fotoiniciadores	-Tióis atuam como antioxidantes, minimizando inibição por oxigênio	----

(Fonte: MIERING, 2025)

A seleção de um fotoiniciador é uma decisão estratégica que precisa ir além do simples alinhamento com o comprimento de onda da fonte de luz, sendo crucial equilibrar a compatibilidade espectral com as limitações inerentes à química do sistema de polimerização.

Os sistemas que utilizam radiação UV (250–400 nm) frequentemente empregam fotoiniciadores de Tipo I, como o TPO e o Irgacure 369, reconhecidos por sua alta eficiência próximo a 380 nm. Apesar de sua ampla aplicação em formulações acrílicas, esses iniciadores enfrentam desafios significativos: são suscetíveis à degradação fotoquímica e possuem uma elevada sensibilidade ao oxigênio. A inibição causada pelo oxigênio leva à polimerização incompleta, resultando na indesejada camada superficial pegajosa. Isso não só exige etapas adicionais de remoção com solventes, como também aumenta o risco de reações alérgicas e a emissão de compostos voláteis.

Em contraste, os sistemas que operam com luz visível (405–450 nm) oferecem maior segurança operacional e são compatíveis com fontes de LEDs mais econômicas. Neste espectro, ganham destaque alternativas como o corante xantênico Eosin Y (que pode ser adaptado para excitação em 405 nm) e a curcumina (um fotoiniciador de origem natural, valorizada por sua baixa toxicidade).

A inibição por oxigênio e a formação da camada pegajosa podem ser mitigadas com abordagens químicas avançadas. Os sistemas tiol-eno, por exemplo, são altamente promissores; neles, os grupos tiol agem como antioxidantes, reduzindo drasticamente a inibição por oxigênio e, conseqüentemente, eliminando o problema da camada pegajosa. Essa abordagem aumenta a eficácia de fotoiniciadores como o Eosin Y. Por um lado, em formulações catiônicas à base de epóxidos, utilizam-se fotoácidos que geram espécies reativas sob irradiação, mas o risco é a formação de ácidos fortes, o que pode desencadear reações secundárias indesejadas na formulação.

Portanto, a seleção ideal do fotoiniciador exige que sua compatibilidade espectral seja harmoniosamente integrada com as estratégias químicas que visam superar as limitações intrínsecas da polimerização, garantindo um produto final de alta qualidade.

4.3.2 Cinética de Polimerização

A cinética de polimerização é um fator determinante para a velocidade e eficiência do processo de cura, sendo influenciada por diversos parâmetros inter-relacionados. A absorção óptica do fotoiniciador, quantificada pela constante de extinção molar (ϵ), é um desses parâmetros; compostos com alta absorção ($\epsilon > 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) promovem uma cura mais rápida. Além disso, a intensidade da fonte luminosa deve ser considerada, pois sistemas baseados em DLP exigem fotoiniciadores com resposta extremamente rápida, enquanto sistemas de SLA convencionais permitem tempos de exposição mais longos (Tumbleston et al., 2015).

A evolução tecnológica dos aparelhos fotopolimerizadores trouxe avanços significativos para a cinética de polimerização. Os modernos dispositivos LED do tipo Polywave, que emitem em múltiplos comprimentos de onda (variando de violeta a azul, aproximadamente 385-515 nm), permitem a ativação simultânea de diferentes fotoiniciadores, como Canforoquinona (CQ), Fenil-Propanodiona (PPD), TPO e Óxido de Bis-Acilfosfina (BAPO). Esta capacidade resulta em uma cinética de polimerização mais rápida e eficiente, com maior profundidade de cura e melhor conversão monomérica quando comparada aos dispositivos LED Monowave, que operam em um único comprimento de onda (em torno de 450-470 nm) e são eficazes principalmente para o sistema CQ/amina (GRANADEIRO et al., 2021).

Um desafio comum em sistemas com fotoiniciadores de alta absorção é o efeito de sombreamento, no qual a luz é absorvida antes de penetrar em camadas mais espessas, resultando em cura heterogênea. Para mitigar esse problema, estratégias como a combinação de fotoiniciadores com espectros complementares ou o uso de co-iniciadores, como aminas terciárias, têm sido empregadas com sucesso (Allen, 1996). Na prática clínica odontológica, a combinação de CQ (que absorve em $\sim 468 \text{ nm}$) com TPO (que absorve em $\sim 380 \text{ nm}$) em resinas fotopolimerizáveis, quando ativada por aparelhos Polywave, permite uma polimerização mais uniforme através de toda a profundidade da restauração, reduzindo significativamente os problemas de cura incompleta em cavidades profundas (GRANADEIRO et al., 2021).

Os princípios de distância e espessura discutidos no contexto clínico aplicam-se igualmente aos processos de fabricação aditiva. Em sistemas de impressão 3D de grande porte, o controle preciso da distância entre a fonte de luz e a superfície da resina, bem como a gestão adequada da espessura de camada, são igualmente críticos para assegurar polimerização completa e propriedades mecânicas uniformes em peças de dimensões maiores. A atenuação da luz em grandes volumes de resina pode ser ainda mais pronunciada, exigindo otimização cuidadosa dos parâmetros de cura para garantir qualidade consistente em toda a estrutura fabricada (SKRABETS, 2025).

4.3.3 Requisitos Práticos

Além das propriedades fotoquímicas, aspectos práticos como estabilidade, toxicidade e biocompatibilidade são fundamentais na seleção de fotoiniciadores. A estabilidade do fotoiniciador frente à degradação térmica e fotoquímica durante o armazenamento é essencial para garantir a vida útil prolongada da resina não polimerizada (Dietliker, 2002). Uma instabilidade pode levar à perda de eficiência de iniciação, pré-polimerização indesejada ou formação de subprodutos que comprometem as propriedades do material.

A toxicidade é um critério particularmente relevante para aplicações biomédicas ou em contato com alimentos. Fotoiniciadores convencionais, como o DMPA (2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona), frequentemente apresentam limitações devido ao elevado odor, potencial irritante, capacidade de migração do polímero e restrições regulatórias (Obermeier et al., 2019). Após a fotopolimerização, resíduos não reagidos ou fragmentos de baixa massa molecular podem lixiviar, representando um risco toxicológico.

Recentemente, têm surgido estudos sobre as Substâncias não Adicionadas Intencionalmente (NIAS - Non-Intentionally Added Substances) e a toxicidade delas em aplicações biomédicas e alimentares. Uma NIAS que representa um risco significativo é o benzofenona (BP), frequentemente encontrado como impureza em fotoiniciadores comerciais ou formado como produto de degradação. Estudos toxicológicos indicam que a benzofenona possui propriedades desreguladoras endócrinas e é classificada como

possivelmente cancerígena para humanos (Grupo 2B) pela IARC (Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer).

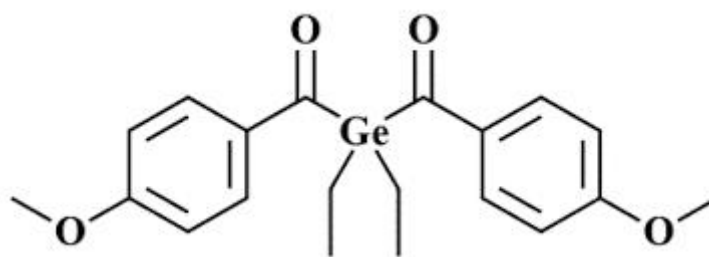
A toxicidade de uma NIAS é altamente dependente da sua concentração. A quantidade mínima de benzofenona que levanta preocupações regulatórias em contato com alimentos é tipicamente estabelecida por meio de um limite de migração específico (SML - Specific Migration Limit) ou um Limite de Tolerância Toxicológica (TTC - Threshold of Toxicological Concern). Embora o valor exato varie por região, o SML para a benzofenona na União Europeia é estabelecido em 0,6 mg/kg de alimento.

Dessa forma, a toxicidade e o risco de lixiviação de NIAS, como a benzofenona, exigem uma atenção redobrada na seleção e purificação de fotoiniciadores para garantir a segurança em aplicações críticas.

Em contraste, fotoiniciadores à base de compostos naturais ou considerados seguros (GRAS - *Generally Recognized As Safe*), como a riboflavina (vitamina B2) e a curcumina, têm ganhado atenção devido à sua baixa toxicidade e biocompatibilidade intrínsecas. Esses sistemas são especialmente adequados para aplicações avançadas em hidrogéis para engenharia de tecidos, sistemas de liberação controlada de fármacos e materiais dentários restauradores (Abdul-Monem, 2020; Dzwonkowska-Zarzycka & Sionkowska, 2024).

Paralelamente, fotoiniciadores sintéticos modernos de baixa toxicidade foram desenvolvidos para combinar alta eficiência fotopolimerizante com maior segurança biológica. Derivados de germânio (ex.: Ivocerin®) são um exemplo notável (Figura 8), eficazes mesmo sob irradiação na região visível do espectro e com baixa citotoxicidade reportada. No entanto, seu custo elevado e solubilidade limitada em matrizes poliméricas aquosas ainda representam desafios para uma adoção mais ampla (Wiesner & Haas, 2021).

Figura 8: Estrutura química da Ivocerin®.



(Fonte: Hartmann., 2021)

Outra estratégia promissora para mitigar a toxicidade e melhorar a solubilidade em meio aquoso envolve a modificação estrutural de fotoiniciadores convencionais. Técnicas como a funcionalização com grupos catiônicos, aniônicos ou não iônicos hidrofílicos, ou a formação de complexos de inclusão com ciclodextrinas, permitem reduzir a migração de moléculas nocivas e facilitar a formulação de sistemas à base d'água (Tomal & Ortyl, 2020).

Portanto, a seleção do fotoiniciador ideal deve equilibrar um conjunto multifatorial que inclui, além da eficiência de polimerização e compatibilidade espectral com a fonte de luz, critérios rigorosos de segurança, estabilidade durante o armazenamento, comportamento toxicológico e conformidade com as normativas regulatórias vigentes, particularmente em contextos sensíveis como os setores biomédico e alimentício.

4.4 Fotoiniciadores Convencionais em Sistemas de Fotopolimerização:

Os fotoiniciadores convencionais são componentes essenciais em processos de fotopolimerização, atuando como catalisadores fotoativáveis em aplicações como impressão 3D (SLA e DLP), revestimentos de cura UV, adesivos industriais e materiais odontológicos (Fouassier, 1995; Allen, 2010). Esses compostos absorvem fótons na região do UV (250–400 nm) ou visível (400–700 nm), gerando espécies reativas que iniciam a polimerização de monômeros e oligômeros (Corrales et al., 2003).

Dentre os sistemas tradicionais, o óxido de fosfina (TPO) destaca-se por sua absorção em 380 nm, tornando-o compatível com impressoras SLA de baixo custo. Sua eficiência em resinas acrílicas decorre do mecanismo de

fotólise homolítica, que gera radicais altamente reativos com eficiência quântica próxima a 0,7 (Corrales et al., 2003; Lalevée & Fouassier, 2018). Da mesma forma, fotoiniciadores da série Irgacure, como o Irgacure 819 e o Irgacure 907, operam via clivagem α (Norrish Tipo I), exibindo constantes de iniciação elevadas ($k_i \sim 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), o que permite ciclos de cura rápidos em aplicações industriais (Corrales et al., 2003; Lalevée & Fouassier, 2018).

No entanto, esses sistemas enfrentam desafios significativos. A degradação fotoquímica, por exemplo, reduz a eficiência quântica em até 40% após 500 horas de operação contínua, devido à formação de subprodutos inertes como a difenilcetona (Allen, 2010; Corrigan et al., 2021). Além disso, a emissão de compostos voláteis tóxicos, como benzaldeído e benzofenona, representa riscos toxicológicos, limitando sua aplicação em contextos que exigem maior segurança (Corrales et al., 2003). Outra limitação é a baixa eficiência na região do visível, o que restringe seu uso em bioimpressão 3D e aplicações biomédicas (Corrigan et al., 2021; Allen, 2010).

Para superar essas limitações, estratégias inovadoras têm sido desenvolvidas. Fotoiniciadores poliméricos, como copolímeros de metacrilato de tioxantona-co-estireno, reduzem a migração de subprodutos em 90% e aumentam a eficiência quântica em 30% comparativamente a análogos moleculares (Lalevée & Fouassier, 2018). Sistemas aquosos baseados em derivados de antraquinona-2-sulfonato de sódio eliminam a necessidade de solventes orgânicos voláteis, alinhando-se a princípios de química verde (Fouassier, 1995). Avanços na expansão espectral também são notáveis, com complexos de Ir(III), como o tris(2-fenilpiridina)irídio (Ir(ppy)_3), viabilizando bioimpressão 3D de estruturas tissulares com ativação em até 550 nm (Corrigan et al., 2021).

Esses desenvolvimentos demonstram como a combinação de desenho molecular e inovação de processos está transformando as limitações históricas dos fotoiniciadores convencionais em oportunidades para aplicações mais sustentáveis e de alta precisão.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados deste estudo evidenciaram o papel essencial dos fotoiniciadores na eficiência e na qualidade dos processos de fotopolimerização aplicados à impressão 3D. Esses compostos determinam parâmetros fundamentais, como a velocidade de cura, a estabilidade dimensional e a segurança operacional dos materiais produzidos, sendo, portanto, um elemento-chave para o desempenho e a viabilidade das tecnologias de manufatura aditiva baseadas em luz.

A análise comparativa entre os diferentes mecanismos de iniciação revelou que os sistemas radicais, geralmente baseados em α -hidroxicetonas (Irgacure 184) e fosfinóxidos (TPO e derivados), apresentam alta velocidade de polimerização e boa compatibilidade com monômeros acrílicos, o que os torna amplamente empregados em técnicas como SLA e DLP. No entanto, sofrem limitações devido à sensibilidade ao oxigênio e à contração volumétrica acentuada, que podem comprometer a integridade estrutural das peças.

Por um lado, os sistemas catiônicos, que utilizam sais deônio como o $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$, mostraram-se vantajosos em termos de estabilidade dimensional e resistência à oxidação, ainda que apresentem cinética de cura mais lenta e maior sensibilidade à umidade. Essa diferença evidencia que não há um fotoiniciador universalmente ideal, mas sim composições a serem selecionadas conforme as exigências específicas de cada aplicação.

A discussão sobre os mecanismos de Norrish Tipo I e II contribuiu para elucidar a base fotoquímica dos fotoiniciadores radicais. O Tipo I, caracterizado pela clivagem homolítica da ligação α -carbonílica, apresentou maior eficiência na geração de radicais livres, favorecendo processos rápidos de cura. O Tipo II, por sua vez, destacou-se pela maior seletividade e controle reacional, sendo de interesse em formulações que priorizam precisão e uniformidade de reticulação.

Quanto à compatibilidade espectral, observou-se uma tendência de migração de sistemas baseados em luz ultravioleta (UV) para formulações ativadas por luz visível, especialmente na faixa de 405–525 nm. Fotoiniciadores como Eosin Y, curcumina e riboflavina vêm se destacando

por sua baixa toxicidade, maior segurança biológica e compatibilidade com LEDs econômicos, o que amplia suas aplicações em contextos biomédicos e sustentáveis.

A cinética de polimerização também se mostrou um fator determinante. Fotoiniciadores com alta constante de extinção molar promovem cura acelerada, mas sofrem com o efeito de sombreamento em camadas espessas. Estratégias como o uso de co-iniciadores (ex.: aminas terciárias) e a combinação de fotoiniciadores com espectros complementares mostraram-se eficazes para superar esse desafio, garantindo cura uniforme e melhores propriedades mecânicas nas peças impressas.

Por fim, os avanços recentes incluem o desenvolvimento de fotoiniciadores poliméricos e sistemas híbridos radical/catiônico, que reduzem a migração de subprodutos e aumentam a eficiência quântica. Além disso, há um movimento crescente em direção a formulações aquosas e menos tóxicas, alinhadas aos princípios da química verde e da manufatura sustentável. Tais inovações indicam que o futuro da fotopolimerização na impressão 3D dependerá do equilíbrio entre eficiência técnica, segurança e sustentabilidade ambiental.

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A revisão realizada permitiu compreender de forma ampla o papel essencial dos fotoiniciadores nos processos de fotopolimerização aplicados à impressão 3D, destacando sua influência direta sobre a eficiência de cura, a estabilidade dimensional e a qualidade final das peças produzidas. Os resultados evidenciaram que a escolha do fotoiniciador é um fator decisivo para o desempenho técnico e a viabilidade do processo, uma vez que cada sistema apresenta vantagens e limitações específicas que devem ser consideradas de acordo com o tipo de aplicação desejada.

Os sistemas baseados em mecanismos radicais mostraram-se particularmente eficientes quanto à velocidade de polimerização e à compatibilidade com uma ampla variedade de monômeros acrílicos, características que os tornam predominantes em tecnologias como estereolitografia (SLA) e processamento digital de luz (DLP). Entretanto, sua sensibilidade ao oxigênio e a contração volumétrica acentuada ainda representam desafios para a obtenção de peças com alta integridade estrutural. Por um lado, os sistemas catiônicos, que utilizam sais deônio como fotoiniciadores, demonstraram maior estabilidade dimensional e resistência à oxidação, embora apresentem cinética de cura mais lenta e sensibilidade à umidade. Assim, verificou-se que não existe um fotoiniciador universalmente ideal, sendo necessária a seleção criteriosa conforme as exigências técnicas e ambientais de cada aplicação.

A análise dos mecanismos de Norrish Tipo I e II proporcionou uma compreensão mais aprofundada dos processos fotoquímicos que regem a iniciação radicalar. O mecanismo do Tipo I destacou-se pela geração rápida de espécies reativas e pela eficiência na iniciação da polimerização, enquanto o Tipo II apresentou maior seletividade e controle reacional, características que o tornam mais adequado em formulações que demandam precisão e uniformidade. Essa distinção reforça a importância de compreender os aspectos moleculares envolvidos na fotoiniciação para o desenvolvimento de sistemas mais eficientes e previsíveis.

Outro aspecto relevante identificado foi a compatibilidade espectral entre os fotoiniciadores e as fontes luminosas empregadas nos equipamentos de impressão 3D. Observou-se uma tendência crescente de substituição dos

sistemas baseados em radiação ultravioleta por formulações ativadas por luz visível, especialmente na faixa de 405 a 525 nm. Essa transição está associada ao desenvolvimento de fotoiniciadores naturais e sintéticos de baixa toxicidade, como a eosina Y, a curcumina e a riboflavina, que oferecem maior segurança operacional e compatibilidade com fontes LED de baixo custo e consumo energético. Paralelamente, estratégias como o uso de co-iniciadores e a combinação de fotoiniciadores com espectros complementares têm se mostrado eficazes para otimizar a cinética de polimerização e assegurar uma cura mais uniforme em peças de maior espessura.

As tendências atuais apontam para o avanço de formulações híbridas que combinam mecanismos radicais e catiônicos, bem como para o desenvolvimento de fotoiniciadores poliméricos e sistemas aquosos, capazes de reduzir a migração de subprodutos tóxicos e minimizar o impacto ambiental. Essa evolução está em sintonia com os princípios da química verde e com a crescente demanda por processos de manufatura mais seguros e sustentáveis. Além disso, a integração de ferramentas computacionais e de modelagem molecular desponta como um caminho promissor para prever e otimizar o desempenho de novos fotoiniciadores, reduzindo custos e acelerando o desenvolvimento de tecnologias emergentes.

Em síntese, este estudo demonstrou que o futuro da fotopolimerização na impressão 3D depende da busca por soluções que conciliem eficiência técnica, estabilidade dos materiais e sustentabilidade ambiental. A evolução dos fotoiniciadores será impulsionada pela combinação entre inovação química, engenharia de processos e responsabilidade ecológica, consolidando a impressão 3D como uma ferramenta estratégica para o avanço da manufatura aditiva, da biotecnologia e de aplicações industriais de alta precisão.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDUL-MONEM, Mohamed. (2020). **Naturally Derived Photoinitiators for Dental and Biomaterials Applications**. *European Dental Research and Biomaterials Journal*. 1. 72. 10.1055/s-0040-1721313.

ALLEN, N. S. (Ed.). (2010). *Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials*. Wiley.

ALLEN, N. S. **Photoinitiators for UV and visible curing of coatings: mechanisms and properties**. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 100, p. 101-107, 1996.

ARYAL, D. **Norrish Type II Reaction: Photochemistry**. *Chemist Notes*, [s.d.]. Disponível em: <https://chemistnotes.com/organic/norrish-type-ii-reaction-photochemistry/>. Acesso em: 7 ago. 2025.

BAGHERI, A.; JIN, J. **Photopolymerization in 3D Printing**. *ACS Applied Polymer Materials*, v. 1, n. 4, p. 593-611, 2019.

CIPRIANO, Talita Ferreira; SILVINO, Alexandre Carneiro; DE OLIVEIRA, Dayane Carvalho R. S. **Visão geral sobre a fotoquímica aplicada à polimerização: Utilização de complexos metálicos na fotopolimerização de monômeros**. *Lumen et virtus*, [S. l.], v. 15, n. 41, p. 5286–5313, 2024. DOI: 10.56238/levv15n41-031. Disponível em: <https://periodicos.newsciencepubl.com/LEV/article/view/719>. Acesso em: 13 ago. 2025.

CORRALES, T. et al. **Photoinitiators for UV and visible curing of coatings: Mechanisms and properties**. *Progress in Organic Coatings*, v. 47, n. 3-4, p. 226-233, 2003.

CORRALES, T., CATALINA, F., PEINADO, C., & ALLEN, N. S. (2003). **Free Radical Photoinitiators: Recent Developments**. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 159(2), 103-114

CORRIGAN, N. et al. **Visible Light Photoinitiators for 3D Printing**. *Progress in Polymer Science*, v. 119, 2021.

CRAMER, N. B., & BOWMAN, C. N. (2001). **Kinetics of Thiol–Ene and Thiol–Acrylate Photopolymerizations with Real-Time Fourier Transform Infrared**. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 39(19), 3311-3319.

DE LA RIE, E. R., MAINES, C. A., PALMER, M., **Wavelength-dependence of Norrish type I cleavage reactions in carbonyl groups of dammar resin triterpenoids and its implications for accelerated aging of organic materials**, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 215, 2023, 110464, ISSN 0141-3910, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2023.110464>.

DECKER, C. **The Use of UV Irradiation in Polymerization**. *Polymer International*, v. 50, n. 10, p. 1141-1150, 2001. DOI: 10.1002/pi.737.

DIETLIKER, K. **A compilation of photoinitiators commercially available for UV today**. *Journal of the Society of Photographic Science and Technology of Japan*, v. 65, n. 2, p. 123-130, 2002.

DZWONKOWSKA-ZARZYCKA M, SIONKOWSKA A. **Photoinitiators for Medical Applications-The Latest Advances**. *Molecules*. 2024 Aug 17;29(16):3898. doi: 10.3390/molecules29163898. PMID: 39202977; PMCID: PMC11357272.

EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA). **Scientific Opinion on the use of benzophenone as a food contact material**. *EFSA Journal*, v. 8, n. 11, p. 1851, 2010.

FEI, Jianhua et al. **Progress in Photocurable 3D Printing of Photosensitive Polyurethane: A Review**. *Macromolecular Rapid Communications*, [S.l.], v. 44, p. e2300211, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/marc.202300211>. Acesso em: [21/04/2025].

FOUASSIER, J. P. **Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring: Fundamentals and Applications**. Munique: Hanser Publishers, 1995.

FOUASSIER, J. P.; LALEVÉE, J. **Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency**. *Wiley-VCH*, 2012.

Frédéric Dumur, **Recent advances on visible light photoinitiators of polymerization based on Indane-1,3-dione and related derivatives**, *European Polymer Journal*, Volume 143, 2021, 110178, ISSN 0014-3057, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110178>.

GIL, A. C. **Métodos e técnicas de pesquisa social**. 6. ed. *Editora Atlas SA*, 2008.33

GRANADEIRO, Clara & RANGEL, Luiz & TOLEDO, Luís & OLIVEIRA, Rodrigo. (2021). **Evolução dos Aparelhos Fotopolimerizadores – Revisão de Literatura**. *Revista Pró-UniverSUS*. 12. 60-64. 10.21727/rpu.v12i2.3005.

HARTMANN, Malte & PFAFFINGER, Markus & STAMPFL, Jurgen. (2021). **The Role of Solvents in Lithography-Based Ceramic Manufacturing of Lithium Disilicate**. *Materials*. 14. 1045. 10.3390/ma14041045.

IARC. **Benzophenone**. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, v. 101, p. 111-137, 2013.

KARSILI, Tolga & MARCHETTI, Barbara & ASHFOLD, Michael. (2019). **Exploring Norrish Type I and Type II Reactions: An ab initio Mechanistic Study Highlighting Singlet-State Mediated Chemistry**. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 21. 10.1039/C8CP07292B.

LAGO, Miguel & RODRIGUEZ, Ana & SENDÓN, Raquel & BUSTOS, Juana & NIETO, María & PASEIRO, Perfecto. (2015). **Photoinitiators: a food safety review. Food additives & contaminants. Part A, Chemistry, analysis, control, exposure & risk assessment**. 32. 10.1080/19440049.2015.1014866.

LALEVÉE, J.; FOUASSIER, J. P. **Advances in Polymer Photochemistry**. *Berlin: Springer*, 2018.

LEE, S. **Norrish Type I Reaction Essentials**. *Number Analytics Blog*, 9 jun. 2025. Disponível em: <https://www.numberanalytics.com/blog/ultimate-guide-norrish-type-i-reaction>. Acesso em: 7 ago. 2025.

MIERING, Inese; GRIGALE-SOROCINA, Zane; BIRKS, Ingmars. **The Chemistry of Behind the UV-Curable Nail Polishes**. *Polymers*, [S. l.], v. 17, n. 9, p. 1166, 25 abr. 2025. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym17091166>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/17/9/1166>. Acesso em: [25/08/2025].

MIERING, Inese; GRIGALE-SOROCINA, Zane; BIRKS, Ingmars. **The Chemistry of Behind the UV-Curable Nail Polishes**. *Polymers*, [S. l.], v. 17, n. 9, p. 1166, 25 abr. 2025. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym17091166>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/17/9/1166>. Acesso em: [25/08/2025].

MORE, N. S. **Photochemistry of Carbonyl Compound, Norrish type I and Type II Reaction**. *SlideShare*, 12 ago. 2021. Disponível

em: <https://www.slideshare.net/slideshow/photochemistry-of-carbonyl-compound-norrish-type-i-and-type-ii-reaction/249966874>. Acesso em: 7 ago. 2025.

MORGANTE, Pierpaolo & GURUGE, Charitha & OUEDRAOGO, Yannick & NESNAS, Nasri & PEVERATI, Roberto. (2021). **Competition between cyclization and unusual Norrish type I and type II nitro-acyl migration pathways in the photouncaging of 1-acyl-7-nitroindoline revealed by computations**. *Scientific Reports*. 11. 10.1038/s41598-020-79701-4.

OBERMEIER, B. et al. **Biocompatible photoinitiators for 3D printing of medical implants**. *Biomaterials Science*, v. 7, n. 10, p. 4058-4070, 2019.

OBERMEIER, J.; et al. **Strategies for an easy-to-handle and cost-effective approach towards low-migration UV-curable inkjet inks**. *European Polymer Journal*, v. 119, p. 177-183, 2019.

ROTHER, E. T. **Revisión sistemática X Revisión narrativa**. *Acta paulista de enfermagem*, v. 20, p. v-vi, 2007

ROWELL K.N., KABLE S.H., JORDAN M.J.T.. **Structural Effects on the Norrish Type I α -Bond Cleavage of Tropospherically Important Carbonyls**. *J Phys Chem A*. 2019 Dec 5;123(48):10381-10396. doi: 10.1021/acs.jpca.9b05534. Epub 2019 Nov 26. PMID: 31675237.

SHENOY, Raveesh; BOWMAN, Christopher N. **Mechanism and Implementation of Oxygen Inhibition Suppression in Photopolymerizations by Competitive Photoactivation of a Singlet Oxygen Sensitizer**. *Macromolecules*, v. 43, n. 19, p. 7964-7970, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ma1012682>. Acesso em: 10 dez. 2025.

SKRABETS, Nina. **Otimizando Técnicas de Fotopolimerização na Odontologia Moderna**. *OHI-S*, 06 mar. 2025. Disponível em: <https://pt.ohi-s.com/articles-videos/3545>. Acesso em: [28/08/2025].

TOPA-SKWARCZYŃSKA, Monika & ORTYL, Joanna. (2020). **Moving Towards a Finer Way of Light-Cured Resin-Based Restorative Dental Materials: Recent Advances in Photoinitiating Systems Based on Iodonium Salts**. *Materials*. 13. 10.3390/ma13184093.

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

WIESNER, T., HAAS, M.. **Do germanium-based photoinitiators have the potential to replace the well-established acylphosphine oxides?** *Dalton Trans.* 2021 Sep 21;50(36):12392-12398. doi: 10.1039/d1dt02308j. PMID: 34545890; PMCID: PMC8453693.